HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG, PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE DASELBST.

DRITTE, UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

EINLEITUNG. — SPECIELLER THEIL: FETTREIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1893.

Other ed. Billings

Nov. 2. 1909
J 9 vols.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Einleitung.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.

Verhalten der organischen Körper gegen Reagenzien.

Specieller Theil.

Fettreihe.

III. Nitroso- und Nitroderivate.

IV. Alkohole.

V. Einfache u. gemischte Aether.

VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

VIII. Selen- und Tellurderivate.

IX. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

X. Säuren mit drei At. Sauerstoff.

A. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ „

XII. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

XXIX. Ketone.

XXXV. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

XXXVI. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

XXXVII. Aminoalkohole.

XXXVIII. Aminosäuren.

XXXIX. Cyansäuren.

XXXX. Rhodansäuren.

XXXXI. Selencyanverbindungen.

XXXXII. Aminoaldehyde.

XXXXIII. Aminoketone.

XXXXIV. Säureamide.

XXXXV. Säurenitrile (Cyanide).

XXXXVI. Isonitrile (Carbylamine) RNC.

XXXXVII. Amidoxime.

XXXXVIII. Iminoäther (Imidoäther $NH:R.OR_1$.

XXXXIX. Diazoverbindungen.

L. Phosphorverbindungen.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).
Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—6 Bände.
A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.
Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.
Am. Soc. = Journal of the American chemical society.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868).
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.
Bulet. = Buletinul societăţii de sciinţe fizice din Bucuresci. Seit 1892. Jährlich 1 Band.
Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.
Fr. = FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.
G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871).
H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giefsen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei VIEWEG in Braunschweig.
J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.
J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).
M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.
P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887).
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).
Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.
Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie. Band 1 (1892).
Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.
kor. = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

EINLEITUNG.

Keinem der bisher bekannten Elemente kommt eine gleiche Fähigkeit, Verbindungen zu bilden, zu, wie dem Kohlenstoff. Ist schon jetzt die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen nur nach Tausenden zu schätzen, so gestatten unsere heutigen theoretischen Anschauungen geradezu, diese Zahl fast bis ins Unendliche zu steigern. Eine solche aufsergewöhnliche Menge von Verbindungen muss es natürlich wünschenswerth erscheinen lassen, die Kohlenstoffverbindungen von den übrigen Elementen getrennt abzuhandeln. Dies ist nun auch längst schon üblich geworden, wenngleich die gröfste Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen erst in neuerer und neuester Zeit aufgefunden worden ist. Man hat bisher die Kohlenstoffverbindungen als „organische Verbindungen" zusammengefasst und die Chemie des Kohlenstoffs als „organische Chemie" bezeichnet. Der Grund dazu lag in dem Umstande, dass die, seit der Einführung exakter Forschungsmethoden in die Chemie, bekannten Kohlenstoffverbindungen (fast) sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreiche entstammten. Das Wort „organische" Verbindung barg aber noch einen anderen Sinn. Die verhältnissmäfsig einfacher zusammengesetzten Verbindungen der übrigen Elemente zeigen meist eine gröfsere Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Hitze, als die Kohlenstoffverbindungen, und es gelang frühzeitig, zahlreiche Körper des Mineralreiches künstlich nachzumachen. Die Erfolglosigkeit analoger synthetischer Versuche in der „organischen" Chemie führte dazu, bei der Bildung von Kohlenstoffverbindungen die Wirkung einer besonderen Kraft — der Lebenskraft — anzunehmen. Wöhler's folgenschwere Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffes aus unorganischen Elementen (1828) erschütterte zwar den Glauben an diese Kraft, aber trotz mancher bald nachher gelungener Synthesen, so z. B. der Essigsäure u. a., definirte doch noch 1849 Berzelius in seinem Handbuche die organische Chemie als die Chemie der Körper, welche unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden. Diese Definition ist rasch unhaltbar geworden, und die Lebenskraft als überflüssig verschwunden. Immer zahlreicher wurden die Fälle der künstlichen Bildung und Nachbildung von „organischen" Verbindungen, so dass man sich überzeugte, dass in der organischen Chemie dieselben Kräfte und Gesetze herrschen, wie in der unorganischen. Man musste daher nach anderen Unterscheidungsgründen forschen. Schon Lavoisier, der grofse Reformator unserer Wissenschaft, hatte beobachtet, dass alle organischen Körper bei ihrer Verbrennung Kohlensäure entwickeln. Was wäre einfacher gewesen, als die organische Chemie schon damals als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen? Dem widersprach nur das Verhalten der einfachsten Kohlenstoffverbindungen wie des Kohlenoxyds, des in Bergwerken vorkommenden Sumpfgases und namentlich der Kohlensäure, deren Salze (wie Kalkstein, Magnesit, Witherit u. s. w.) allgemein als Mineralien in der Natur verbreitet sind. Um nicht die Kohlensäure als organische Verbindung bezeichnen zu müssen, definirte L. Gmelin die organische Chemie als die Chemie derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff (im Molekül) enthalten. Dann sind aber auch der Holzgeist CH_4O und die in den Ameisen enthaltene Ameisensäure CH_2O_2 keine organischen Verbindungen. Wie man sieht, ist auch diese Beschränkung nicht haltbar, und wir müssen kurz die organische Chemie als die Chemie aller Kohlenstoffverbindungen erklären. Dass die Kohlensäure wirklich eine organische Säure ist, wird sich aus dem Verhalten ihrer Derivate herausstellen: sie ist das Anfangsglied einer ganzen Reihe analoger (homologer) Säuren. Mit dem Kohlenstoff eines „Minerals" — des Witherits $BaCO_3$ — hat Berthelot (*A. ch.* [3] 53, 69) eine ganze Reihe complicirter organischer Verbindungen dargestellt.

Die Kohlenstoffverbindungen sind allgemein verbreitet im Pflanzen- und Thierreich. Unverhältnissmäfsig zahlreicher sind aber die durch Synthese bereiteten Kohlenstoffverbindungen. Ausgedehnte Industrien (Kreosot, Theerfarbstoffe) beruhen auf der Verarbeitung

der auf künstlichem Wege (trockne Destillation von Steinkohlen) gewonnenen „organischen“ Körper.

Trotz ihrer aufserordentlichen Anzahl ist die Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen eine verhältnissmäfsig einfache. Die natürlich vorkommenden Verbindungen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so dass diese Elemente sogar die „organischen“ genannt werden. Zu ihnen gesellt sich zuweilen noch der Schwefel. Dieselben fünf Elemente finden sich auch am häufigsten in den künstlich dargestellten Verbindungen, doch sind unter diesen auch Verbindungen mit allen übrigen Elementen bekannt. Von einer qualitativen und quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen, im Sinne der Mineralanalyse, kann nicht die Rede sein. Die „organische“ Analyse beschränkt sich auf die Ermittelung der in einer Verbindung vorkommenden Elemente und deren quantitative Bestimmung („Elementaranalyse“).

Die organische Analyse führt nur zur Bestimmung des relativen Verhältnisses, in welchem die Atome mit einander verbunden sind. Der rohen Formel CH_2O entspricht nicht blofs die Essigsäure, sondern auch die Milchsäure und der Traubenzucker, drei total von einander verschiedene Körper. Die wahre empirische Formel, d. h. das Molekulargewicht der Körper, lässt sich aus der Dampfdichte derselben berechnen, da, nach der Avogadro-Ampère'schen Hypothese, die Moleküle aller unzersetzt flüchtigen Substanzen in Gasgestalt den gleichen Raum einnehmen. Durch Multiplikation der beobachteten Dampfdichte mit dem constanten Faktor 28,87 erhält man das Molekulargewicht der Substanz.

Die Essigsäure besitzt eine Dampfdichte = 2,08; daraus folgt das Molekulargewicht $28{,}87 \times 2{,}08 = 60 = 2(CH_2O) = C_2H_4O_2$, ganz wie bei der Analyse des Silberacetats gefunden wurde.

Ist die zu untersuchende Substanz nicht unzersetzt flüchtig (z. B. Milchsäure), so sucht man ein flüchtiges Derivat derselben darzustellen. Für die Milchsäure kann hierbei das Chlorid oder ein Ester benutzt werden, und dann findet man für sie die Formel $C_3H_6O_3 = 3CH_2O$. Gelingt es nicht, aus dem Körper irgend ein flüchtiges Derivat darzustellen (z. B. aus dem Traubenzucker), so bestimmt man das Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege (s. u.).

Bei einer nur einigermafsen erheblichen Anzahl von Atomen im Molekül einer Verbindung gelingt es nicht einmal, aus der organischen Analyse auch nur die empirische Formel eines Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

So ergab die Analyse einer Reihe von käuflichen Paraffinsorten die mittlere Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} C &= 85{,}15 \\ H &= 14{,}85 \\ \hline &\ 100{,}00. \end{aligned}$$

Diesen Zahlen entsprechen gleich gut die Formeln $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{27}H_{56}$ u. a.

	$C_{21}H_{44}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{23}H_{48}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{26}H_{54}$	$C_{27}H_{56}$
C	85,13	85,16	85,19	85,21	85,23	85,25	85,26
H	14,87	14,84	14,81	14,79	14,77	14,75	14,74
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Selbst die äufsersten Formeln $C_{21}H_{44}$ und $C_{27}H_{56}$ weichen von den gefundenen Zahlen nur um 0,1 % ab, d. h. um eben so viel, wie der gewöhnliche Fehler bei Elementaranalysen beträgt.

Bestimmung des Molekulargewichtes auf kryoskopischem Wege.

Raoult (*A. ch.*) [5] 28, 133) bestimmte den Erstarrungspunkt der wässerigen Lösungen verschiedener organischer Verbindungen. Alle Lösungen enthielten 1 g Substanz auf 100 g Wasser. Der Versuch ergab, dafs das Produkt aus dem Molekulargewicht der Substanz und der Verzögerung des Erstarrungspunktes unter 0° (die Molekularverzögerung) eine konstante Zahl ist, nämlich 15,5—22,9; im Mittel = 18,5. Werden also gleiche Moleküle der organischen Substanzen in derselben Wassermenge gelöst, so erfolgt eine gleiche Verzögerung der Erstarrung.

Raoult schreibt den Elementen ein bestimmtes Verzögerungsvermögen zu und setzt dieses für C = 15; H = 15; O = 30; N = 30. Dann läfst sich die theoretische Molekularverzögerung berechnen. Dieselbe beträgt für eine Verbindung $C_pH_qN_rO_s$:

$$\frac{15 \,.\, p + 15 \,.\, q + 30 \,.\, r + 30 \,.\, s}{p + q + r + s}.$$

Man kann diese Regelmäfsigkeit benutzen, um aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der wässerigen Lösung einer organischen Substanz das Molekulargewicht der

Substanz zu berechnen. Die Analyse der Oxalsäure z. B. führt zu einer Formel $(CHO_2)x$. Also ist die Molekularverzögerung $= \frac{15 + 15 + 2 . 30}{4} = 22,5$. Nun giebt aber der Versuch für den Verzögerungskoëfficienten die Zahl 0,255 und also ist das Molekulargewicht der Säure $= \frac{22,5}{0,255} = 88,3$. Der Formel $C_2H_2O_4$ entspricht das Molekulargewicht 90.

Die im Obigen für wässerige Lösungen angegebenen Regelmäfsigkeiten finden auch bei anderen Lösungsmitteln statt, die in der Kälte erstarren (Raoult, *A. ch.* [6] 2, 73). Die Molekularverzögerung ist bei Ameisensäure für verschiedene organische Verbindungen im Mittel = 28 (für Magnesiumformiat aber = 14), bei Essigsäure = 39 (aber für Magnesiumacetat = 18), bei Benzol = 49 (zuweilen auch = 25), bei Nitrobenzol = 72 (zuweilen auch = 36), bei Aethylenbromid = 118 (zuweilen auch = 58). Wenn man 1 Mol. einer Verbindung in 100 Mol. einer (anderen) flüssigen Verbindung (aufser Wasser) löst, so wird der Erstarrungspunkt dieser flüssigen Verbindung um $0,63^0$ erniedrigt (Raoult, *A. ch.* [6] 2, 92).

Da die Molekularverzögerung ausgedrückt ist durch die Gleichung $m = \frac{t. p.}{c}$, wo p = das Gewicht der wasserfreien Substanz, gelöst in 100 g Lösungsmittel bedeutet, c = die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels ist, t = eine Konstante und m = das Molekulargewicht der gelösten Substanz (fest oder flüssig), so läfst sich durch Bestimmung des Erstarrungspunktes der Lösung das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen (Raoult, *A. ch.* [6] 8, 317). Man benutzt 100 g Lösungsmittel (Wasser, Benzol, Essigsäure), bestimmt den Erstarrungspunkt desselben, löst darin 2—3 g Substanz (p) und bestimmt den Erstarrungspunkt der Lösung. Dann ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz bei Anwendung von Wasser $= \frac{19 . p}{c}$; — Essigsäure $= \frac{39 . p}{c}$; Benzol $= \frac{49 . p}{c}$.

Diese Zahlen lassen sich allgemein begründen (Hoff, *Ph. Ch.* 1, 497; Planck, *Ph. Ch.* 1, 580). Ist T der Gefrierpunkt des Lösungsmittels in absoluten Graden (Wasser = 273)

Fig. 2.

Fig. 1.

und W = die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels, so ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $t = \frac{0,02 . T^2}{W}$. Dieselbe beträgt für Wasser = 18,9 (gef: = 18,5); Ameisensäure = 28,4 (gef. = 27,7); Essigsäure = 38,8; Benzol = 53; Nitrobenzol = $69,5^0$.

Mit Benzol werden keine mit der Theorie übereinstimmende Zahlen erhalten bei Alkoholen, Phenolen, Säuren und Oximen (Paternò, *G.* 19, 671).

Beispiel. 2,721 g Aether $C_4H_{10}O$, gelöst in 100 g Benzol, erniedrigen den Erstarrungspunkt des Benzols um 1,826. Folglich ist $m = \frac{49 . 2,721}{1,826} = 73$ (ber. = 74).

Beckmann (*B.* 21, 768) empfiehlt zur Molekularbestimmung, das in Milligrammen ausgedrückte Molekulargewicht der Substanzen in 7,8 g Benzol zu lösen. Hierbei beträgt die Gefrierpunktserniedrigung durch 1 Mol. Substanz 0,63°.

Man führt die Molekulargewichtsbestimmung in folgender Weise aus. In ein Proberohr A mit seitlichem Ansatz C (Fig. 1), das bis zu diesem Ansatz etwa 25 ccm faſst, bringt man einige scharfkantige Platinschnitzel und 15 g Lösungsmittel (Eisessig u. s. w.), trocknet den oberen Theil des Probierrohres mit Flieſspapier ab und wägt bis auf Centigramme genau, dann führt man den aus dickem Platindraht bestehenden Rührer ein und setzt das Thermometer ein. Das Probierrohr stellt man in ein weiteres Rohr B, das als Luftbad dient, und taucht nun den ganzen Apparat in das Kühlbad. Die Temperatur des Kühlbades hält man 2—5° unter dem Erstarrungspunkte des Lösungsmittels, (durch Einwerfen von Eisstücken, resp. von Eis und Kochsalz). Durch Bewegen des Rührers bringt man das Lösungsmittel zum Erstarren und bestimmt den Gefrierpunkt. Diese Beobachtung wird ein paar Male wiederholt und dann die Substanz durch C eingeführt und der Gefrierpunkt aufs neue bestimmt. Die Substanzen werden in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohre eingeführt. Für Flüssigkeiten dient die mit Kapillarröhren versehene Pipette (Fig. 2), deren eines Ende a abwärts gebogen und schief abgeschliffen ist. An b befestigt man ein Chlorcalciumrohr (Beckmann, *Ph. Ch.* 2, 641). Bei koncentrirten Lösungen ist eine starke Ueberkühlung möglichst zu vermeiden. Man bewirkt, in diesem Falle, das Gefrieren ohne das Luftbad B, lässt, während kurzer Ruhe, am Boden von A eine ganz dünne Schicht des Lösungsmittels anfrieren, thaut die in der Flüssigkeit schwebende Abscheidung fast völlig auf, steckt dann A in das Luftbad B und taucht den Apparat in das Kühlwasser.

Apparate für kyroskopische Untersuchungen: Klobukow, *Ph. Ch.* 4, 10.

Vorrichtung zum Abhalten der Feuchtigkeit u. s. w.: Beckmann, *Ph. Ch.* 7, 324.

Eykman (*Ph. Ch.* 2, 965; 4, 497) benutzt ein Glasfläschchen von 10 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Thermometer. Man bringt 0,002 Gramm-Molekül der Substanz ins Fläschchen, dann 6—8 g Phenol und wägt den Apparat (sammt Thermometer). Sobald die Substanz sich gelöst hat, bringt man das Phenol zum theilweisen Erstarren und erwärmt dann, bis nur wenig Phenolkrystalle nachbleiben, und schüttelt dann. Sobald die Temperatur konstant geworden ist, wird abgelesen. Der Koëfficient für Phenol ist = 72.

Eykman, (*Ph. Ch.* 4, 512) empfiehlt als gute Lösungsmittel: Urethan (konst. = 50), Stearinsäure (konst. = 44), Phenylpropionsäure (konst. = 87), pToluidin (konst. = 52) u. a.

Mischt man (100 Mol.) Naphtalin (1 Mol.) eines fremden, festen Körpers bei, so wird der Schmelzpunkt des Naphtalins in ähnlicher Weise herunter gedrückt, wie der Erstarrungspunkt von Lösungen (Fabinyi, *Ph. Ch.* 3, 39.)

Konstante Zahlen werden erhalten, wenn man das Gefriergefäſs, nach dem Entfernen der Kältemischung und nach sorgfältigem Abtrocknen, in eine Watteumhüllung (mit Watte ausgesetztes Becherglas) bringt (Tollens, Mayer, Wheeler, *B.* 21, 3509.)

Bei neuen Körpern, deren Molekulargewicht konstatirt werden soll, führe man Bestimmungen aus, bei denen die Gefrierpunktserniedrigung 0,2—2° beträgt, und wähle eventuell verschiedene Lösungsmittel. Bei zunehmender Koncentration der Lösungen wächst das gefundene Molekulargewicht stetig, aber sehr langsam.

Um das Molekulargewicht eines Körpers zu erfahren, kann man auch die isotonische (d. h. von gleichem osmotischen Druck) Konzentration desselben und diejenige einer anderen, zu derselben osmotischen Gruppe gehörigen Verbindung von bekanntem Molekulargewicht bestimmen. Beide Lösungen enthalten in der Volumeinheit dieselbe Anzahl gelöster Moleküle (de Vries, *Ph. Ch.* 2, 430).

Das Molekulargewicht des Körpers kann durch Bestimmung des Dampfdruckes der ätherischen Lösung der Körper bestimmt werden (s. S. 23) nach der Formel $M = C.\frac{P.\,f}{f - f_1}$, wo P = das absolute Gewicht der in 100 g Aether gelösten Substanz, f = der Dampfdruck des Aethers und f_1 = jener der ätherischen Lösung ist (Raoult, *Ph. Ch.* 1, 92). C schwankt zwischen 0,67 bis 0,74. Man operirt bei 0—25° und verwendet 1—5 Gramm-Moleküle Substanz auf 5000 g Aether.

Die Molekulargröſse von neutralen Salzen in wässeriger Lösung kann durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögen ermittelt werden (Ostwald, *Ph. Ch.* 1, 74; Walden, *Ph. Ch.* 1, 529). Für die Lösung des in Grammen ausgedrückten Molekulargewichtes eines Salzes in 32—1024 Litern Wasser beträgt die Zunahme des Leitungsvermögens (bei stehender Verdünnung) = $C\,n_1 . n_2$, wo C = eine Konstante ist, und n und n_2 die Werthigkeitskoëffizienten der Säure und Basis. Es können also hierdurch auch die Werthigkeit von Säuren und Basen bestimmt werden.

Das Molekulargewicht löslicher Körper kann ferner ermittelt werden durch Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels und der Lösung der Substanz. Apparate hierzu: BECKMAMN, *Ph. Ch.* 4, 543; 6, 437; 8, 223.

Molekulargewichtsbestimmung: Durch Ermittelung der relativen Löslichkeitserniedrigung: NERNST, *Ph. Ch.* 6, 22; — durch Bestimmung des kritischen Koëfficienten: GUYE, *A. ch.* [6] 21, 214.

Rationelle Formeln. — Isomerie (Tautomerie, Desmotropie).

Aus der Elementaranalyse und Bestimmung des Molekulargewichtes ergiebt sich nur die empirische Formel der untersuchten Kohlenstoffverbindung. Um einen Einblick in die Natur derselben zu erhalten, d. h. ihre Bildungsweisen und Spaltungen zu erklären, ist es durchaus erforderlich, die empirische Formel in eine rationelle aufzulösen. Betrachten wir z. B. die drei organischen Verbindungen, denen Analyse und Dampfdichtebestimmung gemeinsam die Formel $C_3H_6O_2$ zuweisen. Alle drei sind flüssig, aber schon ihr Geruch ist verschieden, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagenzien zeigen sie vollends ein total verschiedenes Verhalten. Der erste dieser drei Körper reagirt sauer. Uebergiefst man ihn mit koncentrirter Kalilauge, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat:

$$\text{I.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = C_3H_5O_2.K + H_2O.$$

Der zweite Körper reagirt neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäureartig, wie der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben Kalilauge, so entweicht ein flüchtiger Körper — Holzgeist —, und der Retortenrückstand erweist sich als Kaliumacetat.

$$\text{II.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = CH_4O + C_2H_3O_2.K.$$

Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber, bei der Behandlung mit Kalilauge, in Weingeist und Kaliumformiat.

$$\text{III.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = C_2H_6O + CHO_2.K.$$

Man ersieht aus diesem Beispiele, welches sich unausgesetzt in der organischen Chemie wiederholt, dass empirische Formeln bei Kohlenstoffverbindungen von geringem Belang sind. Viel einfacher liegen die Verhältnisse in der unorganischen Chemie. Die Zahl der Verbindungen, welche ein Element zu bilden vermag, ist dort eine sehr beschränkte. Die Formel HNO_3 deutet nur einen Körper an. Auch wenn wir diese Formel nicht in die rationelle Formel $NO_2.OH$ auflösen, wissen wir, dass dieselbe einer flüchtigen Flüssigkeit zukommt, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffes an andere Körper abgiebt u. s. w. Die Formel $BaSO_4$ erinnert an einen festen, unlöslichen Körper, der aus Schwefelsäure und Baryt leicht zusammengesetzt werden kann. Nur selten bleiben wir beim Anblicke einer anorganischen Formel im Zweifel. Das Zeichen P bedeutet Phosphor, sagt aber nicht aus, ob man es mit gewöhnlichem weifsem oder mit rothem Phosphor zu thun hat. Die Formel Cr_2O_3 deutet Chromoxyd an, kann aber eben so gut das in Säuren leicht lösliche, wie das in Säuren unlösliche Chromoxyd bezeichnen. Diese Erscheinung — Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht — bezeichnet man als Isomerie. Dieselbe kommt in der Mineralchemie vereinzelt vor, ist aber in der organischen Chemie ganz gewöhnlich Sie erklärt sich durch eine verschiedene Bindung der Elemente im Molekül der Verbindung unter einander. BUTLEROW (siehe dessen *Lehrb. d. organ. Chemie* [1868] 44) und später CLAUS (*Grundzüge der modernen Theorie*, Freiburg 1871, p. 115) haben vorgeschlagen, nur diejenigen Verbindungen isomer zu nennen, in welchen die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden, die heterogenen Elemente aber verschieden gruppirt sind:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H_2 & = & \dot{C}H_2 & \text{und} & \dot{C}H_2O & = & \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H_3O & & \dot{C}H_2.OH & & \dot{C}H_3 & & \dot{C}H_3 \end{array}$$

Propylalkohol. Isopropylalkohol.

In diesem Beispiele sind die Kohlenstoffatome unter einander gleichartig verbunden, ebenso die Wasserstoffatome, nur das Sauerstoffatom ist entwender an ein äufseres oder an ein inneres Kohlenstoffatom gelagert.

Als metamer sind dann solche Verbindungen zu bezeichnen, in denen die heterogenen Elemente gleichartig, die Kohlenstoffatome aber verschieden gruppirt sind:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H_2 & = & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3O & & \dot{C}H_2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H & = & \dot{C}H \\ \diagup\diagdown & & \diagup\diagdown \\ CH_3\ CH_3O & & CH_3\ \ CH_2.OH \end{array}$$

Normalbutylalkohol. Isobutylalkohol.

In diesen beiden Körpern ist der Sauerstoff jedesmal in der Form von CH_3O vorhanden. Während aber im Normalbutylalkohol ein mittleres Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, sehen wir im Isobutylalkohol ein Kohlenstoffatom mit allen drei anderen vereinigt.

Als isometamer könnten diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in denen sowohl Kohlenstoffatome wie heterogene Elemente verschieden gelagert sind.

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H_2 & = & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3O & & \dot{C}H_2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.\dot{C}.CH_3 \\ \dot{O}H \end{array}$$

Normalbutylalkohol. Teritärer Butylalkohol.

Nach dieser Bezeichnungsweise können Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung nicht als isomere, sondern als metamere Verbindungen bezeichnet werden. In den drei isomeren Pentanen C_5H_{12}:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \qquad \begin{array}{c} CH_3.CH.CH_2.CH_3 \\ \dot{C}H_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.\dot{C}.CH_3 \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

sind in der That die Kohlenstoffatome jedesmal verschieden gebunden. Im Sprachgebrauche überwiegt jedoch das Wort isomer zur Bezeichnung gleich zusammengesetzter Körper.

Von der Isomerie verschieden ist die Polymerie, worunter man Gleichheit der Zusammensetzung bei verschiedenem Molkulargewicht versteht. So sind Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Milchsäure $C_3H_6O_3$ polymer. Die sehr zahlreiche Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zeigt vom ersten bis zum letzten Gliede dieselbe Zusammensetzung, aber ein fortwährend steigendes Molekulargewicht:

Aethylen $C_2H_4 = 2CH_2$
Propylen $C_3H_6 = 3CH_2$
Butylen $C_4H_8 = 4CH_2$
. . . .

Aufser den aufgeführten Fällen sind in der organischen Chemie noch einige Isomeriefälle bekannt, die sich nicht durch eine verschiedene Lagerung der Elemente erklären lassen. Hierher gehören die isomeren Formen der Weinsäure und Traubensäure $C_4H_6O_6$, der Zuckerarten $C_6H_{14}O_6$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. Nach den bisherigen theoretischen Anschauungen kann es für eine zweibasisch-vieratomige Säure $C_4H_6O_6$ nur zwei rationelle Formeln geben:

$$\begin{array}{c} OH.CH.CO_2H \\ OH.\dot{C}H.CO_2H \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} OH.C(CO_2H)_2 \\ OH.\dot{C}H_2 \end{array}$$

Nun kennen wir aber eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure, eine optischinaktive (in rechts- und linksdrehende Weinsäure spaltbare) Traubensäure, eine inaktive nicht spaltbare Traubensäure und endlich noch eine amorphe, zerfliefsliche Metaweinsäure. Wenngleich das allgemeine Verhalten dieser isomeren Säuren ein ziemlich analoges ist, dieselben auch vielfach in einander übergeführt werden können, so zeigen sie doch auch wieder in rein chemischer Hinsicht manche auffallende Unterschiede. Die verschiedenen „Weinsäuren" krystallisiren ohne Wasser, die beiden „Traubensäuren" halten Krystallwasser; der traubensaure Kalk ist in Wasser schwerer löslich als der weinsaure Kalk u. s. w. — VAN'T HOFF (*Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877) erklärt die physikalische Isomerie durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekül (s. S. 13). Er nimmt in den optisch-aktiven Körpern die Gegenwart von asymmetrischen Kohlenstoffatomen an, d. h. solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Gruppen verbunden sind.

Tautomerie, Desmotropie. Es sind mehrere Fälle bekannt, wo die Konstitution eines Körpers sich durch verschiedene rationelle Formeln ausdrücken läfst. So entstehen aus Silbernitrat und Methyljodid zwei isomere Körper $CH_3.O.NO$ und

$CH_3.NO_2$. Es ist nur eine Blausäure C⋮NH = CH⋮N bekannt; aus Cyankalium und CH_3J entsteht die Verbindung CH_3. C⋮N, aus Cyansilber und CH_3J aber die Verbindung C⋮N.CH_3. Das Silbernitrit verhält sich demnach gleichzeitig als ob es nach der Formel $\overset{III}{NO}$. O.Ag und nach der Formel Ag. $\overset{V}{N}.O_2$ zusammengesetzt wäre. Die blausauren Salze sind bald C⋮N.Mé, bald Mé.C⋮N. Ebenso kann die Cyansäure durch die Formeln CO.NH und CN.OH ausgedrückt werden, Cyanamid ist = $CN.NH_2$ und NH:C:NH. Die Nitrosophenole sind identisch mit den Chinonoximen. Aus Chinon $C_6H_4\langle{}^{O}_{\dot{O}}$ und Hydroxylamin NH_2.ON entsteht die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{O}_{\dot{N}.OH}$ = $C_6H_4(NO).OH$. Ebenso verbindet sich Naphtochinon $C_{10}H_6.O_2$ mit Phenylhydrazin zu dem Körper $C_{10}H_6\langle{}^{N.NHC_6H_5}_{\dot{O}}$ = $OH.C_{10}H_6.N_2C_6H_5$. Der Acetessigsäureäthylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ verhält sich vielfach wie Oxycrotonsäureester $CH_3.C(OH):CH.CO_2.C_2H_5$. Aehnlichen Erscheinungen begegnet man bei verschiedenen Oxyverbindungen (des Pyridins, Chinolins, Indols). Auch das Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ erscheint zuweilen als $C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$.

In der Mehrzahl der Fälle ergeben sich die verschiedenen rationellen Formeln durch Verschiebung eines Wasserstoffatomes, und man braucht, um dieselbe zu erklären, nur eine intramolekulare Atombewegung (des Wasserstoffes) anzunehmen. Es erfolgen dann wechselnde Bindungen der Elemente (vgl. KEKULÉ, *A.* 162, 86; ZINCKE, *B.* 17, 3030; LAAR, *B.* 18, 648). LAAR bezeichnet als Tautomerie die Existenz verschiedener rationeller Formeln für einen und denselben Körper.

HANTZSCH u. HERRMANN (*B.* 20, 2802) schlagen vor, nur jene Formeln als tautomere zu bezeichnen, die sich auf den Platzwechsel von Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküls beziehen. Die Bezeichnung Desmotropie (JACOBSON, *B.* 20, 1782) wäre dann auf jene Fälle zu beschränken, wo wirklich ein Bindungswechsel eintritt. Von der Isomerie unterscheidet sich dann die Desmotropie dadurch, dass unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger desmotroper Zustand (wenigstens für den festen Aggregatzustand) stabil erscheint. Besitzt ein durch sein chemisches Verhalten als tautomer erkannter Körper die Fähigkeit, bei Veränderung der äufseren Bedingungen, in verschiedenen, dem festen Zustande angehörigen Erscheinungsformen aufzutreten, so sind diese durch ihre physikalischen Merkmale unterschiedenen Erscheinungsformen in direkte Beziehungen zu bringen zu verschiedenen desmotropen Zuständen, d. h. sie entsprechen den aus dem Verhalten des Körpers ableitbaren Konstitutionsformeln, welche sich durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküls des Körpers von einander unterscheiden (vgl. JACOBSON, *B.* 21, 2628).

Ueber Pseudomerie s. LAAR, *B.* 19, 730.

Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

Gesättigte Verbindungen. Gesetz der paaren Atomzahl (KEKULÉ, A. 106, 129). Untersucht man, wie viel Atome irgend eines Elementes sich mit einem Kohlenstoffatome höchstens verbinden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist:

CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. CBr_4, CJ_4, CO_2, $COCl_2$, CS_2, $CSCl_2$, COS . . . . .

Das Sumpfgas CH_4 ist der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff; Kohlensäureanhydrid CO_2 ist das Produkt der totalen Verbrennung von Kohlenstoff u. s. f. Daraus folgt aber noch nicht, dass zwei Kohlenstoffatome achtwerthig, drei Kohlenstoffatome zwölfwerthig sind u. s. w. Bis jetzt ist es nicht gelungen, mit zwei Kohlenstoffatomen (C_2) mehr als sechs Atome Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, mit C_3 mehr als acht Atome, mit C_4 — mehr als zehn Atome Wasserstoff. Oder allgemein, die wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe sind bei:

C_1 — CH_4
C_2 — C_2H_6
C_3 — C_3H_8
C_4 — C_4H_{10}
. . . .
C_n — C_nH_{2n+2}.

Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} als Grenzkohlenwasserstoffe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Derselbe Ausdruck („gesättigte") wird für

alle anderen wasserstoffreichsten, organischen Verbindungen (Alkohole Säuren u. s. w.) gebraucht. Die Grenze der Kohlenstoffverbindungen folgt daraus, dass beim Aneinanderlagern von Kohlenstoffatomen jedes Atom je eine Affinität einbüſst. Dadurch entsteht die „Kohlenstoffkette“ oder das „Kohlenstoffskelett“ einer organischen Verbindung. Am anschaulichsten ergiebt sich das Gesagte aus der graphischen Darstellung. Bezeichnet man die Verwandtschaftseinheiten (Affinitäten) eines Kohlenstoffatomes durch Striche, so bleiben beim Aneinanderfügen zweier Kohlenstoffatome nur sechs Affinitäten übrig u. s. w.:

$$C_1 = \quad = CA_4$$

$$C_2 = \quad = C_2A_6$$

$$C_3 = \quad = C_3A_8$$

Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom steigt die Summe der Affinitäten nur um zwei Einheiten. Die zusammenhängenden Kohlenstoffatome bilden eine „Kette“; sie sind das, was man als das *Kohlenstoffskelett* der organischen Verbindungen bezeichnet hat. In der Kohlenstoffkette unterscheiden wir *mittelständige* und *endständige* Kohlenstoffatome.

Die freien Affinitäten im Kohlenstoffskelett können durch Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Metalle u. s. w. vertreten werden. In dieser Weise erhält man die Formeln aller denkbaren, gesättigen Kohlenstoffverbindungen.

Weil ein Atom von ungerader Werthigkeit nur eine ungerade Anzahl von Affinitäten binden kann, oder — wenn von Kohlenwasserstoffen ausgegangen wird — weil ein ungeradatomiges Element stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so muss nothwendig *in jeder organischen Verbindung die Summe der Wasserstoffatome und der sie ersetzenden ungeradatomigen Elemente stets eine gerade sein* (*Gesetz der paaren Atomzahl.*) Dass in jedem gesättigten Kohlenwasserstoff die Summe der Wasserstoffatome stets eine gerade ist, folgt schon aus der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} für diese Kohlenwasserstoffe.

$CHCl_3$ Chloroform,
$C_2Cl_3O_2.NH_4$ Trichloressigsaures Ammoniak,
CH_5N Methylamin,
CHN Blausäure,
$C_6H_{15}P$ Triäthylphosphin.
CH_4Cl_3NO Chloralammoniak u. s. w.

In den aufgeführten Beispielen ist die Summe der Wasserstoff- und Chloratome, der Wasserstoff-, Chlor- und Stickstoffatome u. s. w. stets eine gerade.

Das Gesetz der paaren Atomzahl erlaubt, das Ergebniss der Elementaranalyse zu kontroliren, resp. zu ergänzen. Die Analyse der Weinsäure z. B. ergiebt das einfachste Atomverhältniss $C_2H_3O_3$, eine Formel, die wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen unmöglich ist. Die Formel muss daher mindestens verdoppelt werden.

Ungesättigte Verbindungen. Auſser den gesättigten Kohlenstoffverbindungen existirt noch die weit zahlreichere Klasse der *ungesättigten* Verbindungen, d. h. solcher, welche weniger Wasserstoff enthalten, als der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entspricht.

Bleiben wir zunächst bei den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller übrigen Kohlenstoffverbindungen, stehen, so zeigt die Erfahrung, dass alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe sich in Reihen mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ordnen lassen nach der Formel;

$$C_nH_{2m}, \text{ wo } m < n \text{ ist.}$$

Für C_6 haben wir z. B.:

$$C_6H_{14},\ C_6H_{12},\ C_6H_{10},\ C_6H_8,\ C_6H_6.$$

Auch hier gilt ausnahmslos das Gesetz der paaren Atomzahl: es giebt nur Kohlenwasserstoffe mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen, und in ihren Derivaten ist immer die Summe der Wasserstoffatome und der den Wasserstoff ersetzenden ungeradatomigen Elemente eine gerade. Wir erklären die Bildung der ungesättigten Verbindungen aus einer dichteren Bindung der Kohlenstoffatome. Während bei den gesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je *eine* Affinität an einander gebunden sind, werden in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je *zwei* oder *drei* Affinitäten an einander gehalten.

$$C_2 = \quad = C_2A_4$$

$$C_2 = \quad = C_2A_2.$$

Büfst jedes Kohlenstoffatom bei seiner Bindung zwei oder drei Affinitäten ein, so bleibt nothwendig eine gerade Zahl von Affinitäten übrig.

Je mehr Kohlenstoffatome sich an einander lagern, um so mehr wächst natürlich die Zahl der wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den Verbindungen mit zwei oder drei Atomen Kohlenstoff giebt es nur je drei Kohlenwasserstoffe:

$$\begin{matrix} C_2H_6 & C_2H_4 & C_2H_2 \\ C_3H_8 & C_3H_6 & C_3H_4. \end{matrix}$$

Bei C_6 sind jedoch schon mindestens fünf Kohlenwasserstoffe bekannt:

$$C_6H_{14} \quad C_6H_{12} \quad C_6H_{10} \quad C_6H_8 \quad C_6H_6.$$

Aber es wächst nicht nur die Zahl der wasserstoffärmeren Körper überhaupt, sondern auch in jeder Körperklasse steigt die Zahl der Isomeriefälle. Der Kohlenwasserstoff C_2H_4 existirt nur in einer Form:

$$C_2H_4 = CH_2 : CH_2.$$

Auch für den Kohlenwasserstoff C_2H_2 ist nur eine Form möglich, $CH \vdots CH$.

Die Struktur eines Kohlenwasserstoffes C_3H_4 kann aber in zweifacher Weise gedeutet werden:

$$C_3H_4 = CH_2 : C : CH_2 =$$

$$C_3H_4 = CH_3 . C \vdots CH =$$

Im ersten Falle ist das mittlere Kohlenstoffatom zweimal mit zwei Kohlenstoffatomen durch je zwei Affinitäten gebunden; im anderen Falle ist dasselbe Kohlenstoffatom einmal durch einfache und dann durch dreifache Bindung mit den anderen Kohlenstoffatomen verknüpft. Die Erfahrung bestätigt durchaus diesen theoretischen Schluss. Es giebt in der That zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, welche sich sehr auffallend in ihrem Verhalten unterscheiden.

Eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen ist ihre Fähigkeit, in gesättigte Verbindungen überzugehen. Am bequemsten läfst sich dies durch Brom nachweisen. Fast alle ungesättigten Verbindungen von der im Bisherigen erläuterten Konstitution verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck, leicht mit Brom. Es genügt, einen solchen Körper mit Brom zusammenzubringen, um sofort die Farbe des letzteren verschwinden zu sehen. Natürlich gehen die ungesättigten Verbindungen auch vollkommen analoge Verbindungen mit dem Chlor ein. Aber einmal ist die Handhabung dieses gasförmigen Elementes eine minder bequeme, und zweitens wirkt das Chlor oft zu heftig ein und bewirkt eine Zerstörung der Substanz. Das Jod endlich ist viel zu schwach in seinen Affinitäten: es verbindet sich nur träge mit den ungesättigten Verbindungen, und die gebildeten Additionsprodukte sind von geringer Beständigkeit. Die ungesättigten Verbindungen nehmen auch direkt, aber nicht immer leicht, Wasserstoff auf. Auch Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ), H_2O, H_2O_2, HClO, u. a. Körper können an ungesättigte Verbindungen angelagert werden. In allen diesen Fällen geht die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache über:

$$CH \vdots CH + Cl_2 = CHCl : CHCl \text{ und}$$
$$CHCl : CHCl + Cl_2 = CHCl_2 . CHCl_2.$$

Je inniger die Bindung der Kohlenstoffatome ist, d. h. mit je mehr Affinitäten die Kohlenstoffatome an einander hängen, um so leichter läfst sich diese Bindung lösen, um so leichter erfolgt eine direkte Addition von Haloïden, Wasserstoff u. s. w. Während z. B. das Aethan $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$ von Chlor nur schwer angegriffen wird, verbindet sich das Aethylen $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ lebhaft und unter Wärmeentwickelung mit Chlor. Das Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$ endlich nimmt so begierig Chlor auf, dafs beim Zusammentreffen beider Körper, selbst bei diffusem Tageslicht, Verpuffung eintritt.

In den bisher aufgeführten Beispielen der Kohlenstoffbindung haben wir es nur mit Formeln zu thun gehabt, welche eine offene Kette bilden, d. h. solchen, bei denen jedesmal ein neues Kohlenstoffatom mit den schon vorhandenen Kohlenstoffatomen in

Verbindung tritt, ohne dass angegeben wäre, wann die Möglichkeit einer weiteren Anlagerung erlischt. Bei der geradlinigen Anlagerung, wo ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen in Verbindung tritt (sekundäre Bindung):

u. s. f.

kann die Kette beliebige Länge annehmen. Ein Kohlenstoffatom vermag sich aber auch mit drei (tertiäre Bindung) und selbst mit vier (quaternäre Bindung) anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden:

$$CH_3.\underset{CH_3}{CH}.CH_3 \qquad CH_3.\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}.CH_3\,.$$

Auch in diesen Fällen ist nicht abzusehen, warum sich nicht beliebig viel Kohlenstoffatome mit den schon vorhandenen vereinigen sollten. Anders verhält es sich bei den Verbindungen mit geschlossener Kette, d. h. solchen, bei denen das letzte Kohlenstoffatom wieder mit dem ersten Atom in Verbindung tritt, und wo also die Atome ringförmig zusammenhängen. In den sogenannten aromatischen Verbindungen wird eine solche Lagerung angenommen. Die zahllosen Körper dieser Klasse enthalten sechs unter sich verbundene Kohlenstoffatome, den Kern, in und um den sich die anderen Elemente und Gruppen von Elementen lagern.

C
—C C—
—C C—
C

Jedes der sechs Kohlenstoffatome hat noch eine Affinität übrig, welche durch Wasserstoff u. s. w. gesättigt oder zur Bindung von einem Kohlenstoffatom benutzt werden kann. Der Kern selbst (die sechs Kohlenstoffatome) zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit: er kann nur unter Anwendung starker Kräfte gesprengt werden. Ein Eindringen von Kohlenstoffatomen in denselben gelingt nicht. Nur durch Anlagern von Kohlenstoffatomen („Bildung von Seitenketten") geschieht hier die Bildung von kohlenstoffreichen Derivaten. (Das Weitere über die Verbindungen mit geschlossener Kette siehe bei den aromatischen Verbindungen.)

Bis jetzt liegt keine Thatsache vor, welche nöthigte, die Existenz einer ringförmigen Kette mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen anzunehmen.

Baeyer (*B.* 18, 2278) erklärt die mehrfachen Bindungen der Kohlenstoffatome auf die Weise, dass er annimmt, die 4 Valenzen des Kohlenstoffes (welche im Raume gleichmäfsig verteilt sind und den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmäfsigen Tetraëders entsprechen) wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraëderecken verbinden, und welche mit einander einen Winkel von 109°28′ machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Gröfse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

Lückenhafte Verbindungen. Die Existenz wasserstoffärmerer Verbindungen als die gesättigten liefse sich auch durch die Annahme freier, ungebundener Affinitäten erklären. In der Mineralchemie sind dergleichen Körper bekannt (NO, NO_2 u. a.) und bei den Kohlenstoffverbindungen ist das Kohlenoxyd CO das unzweifelhafte Beispiel eines mit freien Affinitäten begabten Körpers. Dies ergiebt sich aus dem Umstande, dafs das Kohlenoxyd leicht direkte Verbindungen eingeht (mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Kalium). Dieser Körper ist aber auch die einzige Kohlenstoffverbindung, an der sich freie Affinitäten sicher nachweisen lassen. Ob es sonst noch solche Körper giebt, ist zum mindesten zweifelhaft. Jedenfalls kann in einer Kohlenstoffverbindung nur eine gerade Anzahl freier Affinitäten vorhanden sein. Ein Körper CH_3 ist unmöglich, schon wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen. Entzieht man dem Methyljodid CH_3J das Jod, so bleibt wohl ein „Rest" CH_3 übrig, aber im Momente des Freiwerdens vereinigen sich sofort zwei solcher „Reste" zu $CH_3.CH_3$ (Aethan). Ist uns auch ein Körper CO bekannt, so giebt es doch weder einen Körper CH_2, noch CCl_2. Namentlich nach dem Methylen CH_2 ist eifrig gesucht worden: stets erhielt man aber, statt seiner, polymere Modifikationen

desselben, z. B. bei der Elimination des Jodes aus Methylenjodid: $2CH_2J_2 + 4Cu = C_2H_4 + 2Cu_2J_2$.

Unter Zuhilfenahme freier Affinitäten läfst sich die Möglichkeit zweier isomerer Kohlenwasserstoffe C_2H_4, von vier Kohlenwasserstoffen C_3H_6, zweier Kohlenwasserstoffe C_2H_2 u. s. w. ableiten.

$$C_2H_4 = CH_2 : CH_2; \quad CH_3.CH=.$$

$$C_3H_6 = CH_3 . CH : CH_2; \quad CH_3.CH_2.CH\equiv; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=; \quad -CH_2.CH_2.CH_2 -$$

$$C_2H_2 = CH \vdots CH; \quad -CH_2.C\equiv.$$

Wir kennen aber nur je einen Kohlenwasserstoff C_2H_4, C_2H_2; zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_6.

Giebt man die Möglichkeit von freien Affinitäten im Allgemeinen auf, so vermindert man dadurch in ganz aufserordentlicher Weise die Zahl der existenzfähigen Kohlenstoffverbindungen. Eine solche Erkenntniss ist zu werthvoll, um sie leichten Kaufes zu verlassen.

Kohlenstoff und mehrwerthige Elemente. In den bisherigen Auseinandersetzungen ist zunächst wesentlich nur die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander besprochen worden. Die freien Affinitäten dachten wir uns durch Wasserstoff gebunden oder durch gleichwerthige (äquivalente) Vertretung von Wasserstoff durch andere Elemente. Treten einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w. an, die Stelle von Wasserstoff, so bietet die Konstruktion und das Verständniss der rationellen Formeln keine Schwierigkeiten dar. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit mehrwerthigen Elementen zu thun hat. Als Regel hat man sich hier zu merken, dafs die Kohlenstoffatome mit mehrwerthigen Elementen sich eben so verbinden, wie die Kohlenstoffatome unter sich, d. h. ein mehrwerthiges Element lagert sich an Kohlenstoff nicht nur mit seiner vollen Werthigkeit, sondern auch mit einer geringeren Anzahl von Werthigkeiten.

Ein zweiwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Zink . . .) bindet nicht blofs zwei Affinitäten des Kohlenstoffes, wie z. B. in den Aldehyden und Ketonen:

$$\overset{IV}{C}H_3.\overset{IV}{C}H\overset{II}{O} \qquad CH_3.C\overset{II}{O}.CH_3$$

Aldehyd — Dimethylketon.

Der Sauerstoff u. s. w. vermag auch blofs durch eine Affinität mit dem Kohlenstoff verbunden zu sein, wie in den Alkoholen, Säuren . . . .

$$CH_3.\overset{II}{O}H \qquad \overset{I}{H}\overset{IV}{C}\overset{II}{O}.\overset{II}{O}H$$

Holzgeist — Ameisensäure.

Endlich ist noch der Fall möglich, dafs der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist, z. B. in den Aethern.

$$CH_3.\overset{II}{O}.CH_3$$

Dimethyläther.

Auf diese Weise erklärt sich die Existenz von Körpern wie CH_4O, $C_2H_6O_2$, $C_3H_8O_3$, $C_4H_{10}O_4$, die weit aufserhalb der Grenze C_nH_{2n+2} zu liegen scheinen. Wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe als CH_4, C_2H_6, C_3H_8 . . . sind nicht möglich, und eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an dieselben ist auch nicht möglich, der Körper $CH_4\overset{II}{O}$ erschiene sonst als ein Derivat von sechswerthigem Kohlenstoffe. Indem aber das Sauerstoffatom im Methan CH_4 ein Wasserstoffatom verdrängt und sich an dessen Stelle setzt, entsteht der Rest $CH_3.O-$ mit einer freien Affinität am Sauerstoffe, welche natürlich durch Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. gesättigt werden kann. Ist das an den Kohlenstoff gebundene Atom von noch gröfserer Werthigkeit, so können Verbindungen resultiren, die selbst mehr als vier Atome Wasserstoff auf ein Atom Kohlenstoff enthalten, z. B. Methylamin $CH_5N = CH_3.\overset{III}{N}H_2$.

Dem Wasserrest HO (Hydroxyl) begegnet man häufig in den Formeln der organischen Verbindungen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass ein Kohlenstoffatom meist nur *ein* Hydroxyl zu binden vermag. Verbindungen wie:

$$CH_4O_2 = CH_2(OH)_2; \quad CH_4O_3 = CH(OH)_3$$

sind nicht möglich. Wohl aber existiren Derivate dieser Hydrate, gebildet durch Ersatz von Wasserstoff im Hydroxyl durch Kohlenstoffgruppen:

$$C\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}\qquad C\begin{cases}H\\H\\H\\OCH_3\end{cases}\qquad C\begin{cases}H\\H\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}\qquad C\begin{cases}H\\OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}\qquad C\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Es können also bis zu vier Atomen Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff geknüpft werden. Bedingung dabei ist nur, dafs auch die anderen freien Affinitäten des Sauerstoffes ebenfalls an Kohlenstoff gebunden sind. Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe an mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen enthalten, sind nicht zahlreich.

Was für den Sauerstoff gilt, hat auch für den Schwefel Geltung, doch sind hier Verbindungen mit zwei Sulfhydrylresten (HS) an einem Kohlenstoffatom existenzfähig, wenngleich wenig beständig. Die Thiokohlensäure:

$$CH_2S_3 = CS(SH)_2$$

kann in freiem Zustande dargestellt werden. Der Schwefel tritt in den Kohlenstoffverbindungen auch vier- und sechswerthig auf. Im ersteren Falle vermag er bis zu drei Atomen Kohlenstoff aufzunehmen, eine vierte Affinität muss aber dann durch ein negatives Element oder eine negative Gruppe gesättigt sein.

$$S(CH_3)_3J,\quad S(CH_3)_3(OH),\quad S(CH_3)_3(NO_3).$$

Es ist nicht möglich, mehr als drei Atome Kohlenstoff mit einem Schwefelatom zu verbinden.

Ist der Schwefel in einer organischen Verbindung zweiwerthig, so vermag die betreffende Verbindung meist Additionsprodukte zu liefern, d. h. sich direkt mit Chlor, Brom, Jod oder namentlich mit Sauerstoff zu verbinden:

$(CH_3)_2\overset{II}{S}$	$(CH_3)_2\overset{IV}{S}O$	$(CH_3)_2\overset{VI}{S}O_2$
Methylsulfid,	Methylsulfoxyd,	Methylsulfon,
$CH_3(\overset{II}{S}H)$	$(CH_3)\overset{IV}{S}O(OH)$	$CH_3.\overset{VI}{S}O_2(OH)$
Methylsulfhydrat,	Methylsulfinsäure,	Methylsulfonsäure.

Verbindungen, wie $(CH_3)_2\overset{IV}{S}Cl_2$, $(CH_3)_2\overset{IV}{S}Br_2$, können existiren, nicht aber $(CH_3)_2\overset{VI}{S}Cl_4$, weil es wohl eine Verbindung SCl_4 giebt, nicht aber SCl_6. Dagegen sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit sechswerthigem Schwefel: $(CH_3)_2SO_2$, $(CH_3)\cdot SO_2\cdot(OH)$ recht beständig, wie ja auch SO_2 und SO_3 beständiger sind als die Verbindung von Schwefel mit Chlor.

Ein dreiwerthiges Element, wie der Stickstoff, kann sich mit einer, zwei oder drei Affinitäten an Kohlenstoff anlagern:

$CH_3.\overset{III}{N}H_2$	$OC : \overset{III}{N}H$	$HC ⋮ \overset{III}{N}$
Methylamin	Cyansäure	Blausäure.

Oder das Stickstoffatom bindet zwei bis drei Atome Kohlenstoff:

$HN\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	$CH_3.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$
Dimethylamin	Trimethylamin.

Der Stickstoff tritt aber auch fünfwerthig auf, und dann vermag er bis zu vier Atomen Kohlenstoff zu binden:

$$(CH_3)_4NJ\qquad (CH_3)_4N(OH).$$

In den Isonitrilen ist der fünfwerthige Stickstoff mit vier Affinitäten an Kohlenstoff gebunden:

$$CH_3.\overset{V}{N} ⋮ C$$

Isoacetonitril.

Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes äufsert sich ferner in der Fähigkeit der Alkoholbasen:

$$CH_3.\overset{III}{N}H_2\qquad (CH_3)_2\overset{III}{N}H\qquad (CH_3)_3\overset{III}{N},$$

direkte Verbindungen mit Säuren und mit Alkyljodüren u. s. w. einzugehen:

$$(CH_3)\overset{v}{N}H_2.HCl \qquad (CH_3)_2\overset{v}{N}H.HCl$$
$$(CH_3)NH_2.CH_3J = (CH_3)_2NH.CH_3J.$$

Hängt der Stickstoff vermittelst einer Affinität an Kohlenstoff, so können seine anderen Affinitäten, aufser durch Kohlenstoff und Wasserstoff, auch durch Sauerstoff gebunden werden. Es resultiren dann Nitroso- (mit dreiwerthigem) und Nitroverbindungen (mit fünfwerthigem) Stickstoff:

$$(CH_3)_2.\overset{III}{N}.(\overset{III}{N}O) \qquad CH_3.\overset{v}{N}O_2$$
Nitrosodimethylamin — Nitromethan.

Der Phosphor verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber im Allgemeinen wie der Stickstoff. Er vermag höchstens vier Atome Kohlenstoff zu binden:

$$CH_3.PH_2 \qquad (CH_3)_2PH \qquad (CH_3)_3P \qquad (CH_3)_4PJ.$$

Während aber die Stickstoffverbindung $CH_3.NH_2$ eine starke Base ist und sich begierig mit Säuren verbindet, ist die Phosphorverbindung $CH_3.PH_2$ kaum als Base zu betrachten. Es findet eben zwischen diesen beiden Körpern derselbe Unterschied statt, wie zwischen NH_3 und PH_3. Dafür nehmen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen ungleich leichter negative Elemente (Chlor, Schwefel, Sauerstoff) auf, als die entsprechenden stickstoffhaltigen. Trimethylphosphin, $(CH_3)_3P$, verbindet sich zwar mit einigen Säuren, wie HJ, aber dieser Körper nimmt auch direkt Sauerstoff, Schwefel u. s. w. auf:

$$(CH_3)_3\overset{v}{P}O \qquad (CH_3)_3\overset{v}{P}S.$$

Analoge Stickstoffverbindungen existiren nicht. Säuren wie die folgenden:

$$(CH_3)_2.\overset{v}{P}O(OH) \qquad CH_3.\overset{v}{P}O(OH)_2$$

sind ebenfalls nur für den Phosphor möglich.

Räumliche Anordnung der Atome.

[J. Wislicenus, *Die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen*, Leipzig, 1887.] Wie Seite 6 angeführt ist, gelingt es nicht, alle Isomeriefälle durch Strukturformeln auszudrücken, wohl aber ist dies möglich, wenn man räumliche Anschauungen zu Hülfe nimmt (Van't Hoff, *Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877). Da die 4 Affinitäten des Kohlenstoffes als gleichwerthig zu betrachten sind, so ist die einfachste geometrische Möglichkeit die Annahme, dass die 4 Richtungen, in welchen ein Kohlenstoffatom andere Atome anzieht, mit den Richtungen der Lage der 4 Ecken des regulären Tetraëders gegen den Mittelpunkt des Letzteren zusammenfallen. Sind 2 Kohlenstoffatome durch je eine Bindung verknüpft, so werden die beiden so entstehenden Systeme um ihre gemeinsame Axe drehbar sein. (Van't Hoff). Eine Isomerie ist nur für solche Körper vom Typus $>C.C<$ möglich, welche durch Rotation um die gemeinsame Axe nicht in dieselbe Form übergeführt werden können. Sind die 6 mit den beiden Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente (oder Gruppen, Radikale) gleichartig, so wird die Drehung wesentlich durch Wärmestöfse hervorgerufen werden. Sind aber verschiedene Atome mit den beiden Kohlenstoffatomen verbunden, z. B. $CH_2Cl.CH_2Cl$, so wird die gegenseitige Einwirkung der auch nicht direkt mit einander verbundenen Radikale (Atome) eine Anziehung oder Abstofsung und somit eine Drehung der Kohlenstoffatome bewirken. Diese Drehung wird nun so erfolgen, dafs die mit den gröfseren Affinitäten auf einander wirkenden Atome sich einander möglichst nähern (Wislicenus). Sind die beiden Kohlenstoffatome doppelt gebunden, so ist keine Drehung mehr möglich, sondern höchstens eine Schwingung um die gemeinsame Axe. Bei dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome sind räumlich verschiedene Isomere überhaupt nicht mehr möglich. (Van't Hoff.) Geht die dreifache Bindung der Kohlenstoffatome in zweifache Bindung über, etwa durch Anlagerung von Elementen oder Radikalen, so ist die Struktur dieser Additionsprodukte genau vorgezeichnet.

Für eine Verbindung $C_2\,a_2\,b_2$ mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen sind strukturchemisch nur zwei isomere Formeln möglich $\begin{matrix}Ca_2\\ \vdots\\ Cb_2\end{matrix}$ und $\begin{matrix}Cab.\\ \vdots\\ Cab.\end{matrix}$ Bei räumlicher Anschauung ist aber noch eine dritte Formel $\begin{matrix}aCb\\ \vdots\\ bCa\end{matrix}$ möglich. (Fig. 3, 4, 5).

Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Die Figuren 4 und 5 sind dadurch von einander verschieden, dass in Fig. 4 die gleichartigen Substituenten systematisch zu einer Ebene liegen, welche durch die beiden Bindestellen der Kohlenstoffatome senkrecht zur Axe gelegt wird. In Fig. 5 sind aber jene Substistuenten symmetrisch zur gemeinschaftlichen Axe beider Systeme gelagert. Die Lagerung Fig. 4 wird daher plansymmetrisch, die Lagerung Fig. 5 axialsymmetrisch genannt. Bei genügend hoher Temperatur können in einem Molekularaggregate Konfigurationen vorkommen, welche den gröfsten Anziehungen der Elemente nicht entsprechen.

Verbindet sich ein doppelt-gebundenen Kohlenstoff enthaltendes Molekül C_2a_3b = $\begin{matrix} aCb \\ \ddot{} \\ aCa \end{matrix}$ mit einem dritten Radikal c zu $\begin{matrix} c \\ aCb \\ \cdot \\ aCa \\ c \end{matrix}$, so entseht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, aber eine optisch-aktive Substanz geht doch nicht daraus hervor, weil entgegengesetzt-drehende Moleküle in gleicher Menge entstehen.

Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Die Folge abc ist in Fig. 7 linksläufig und in Fig. 8 rechtsläufig.

Die Anwendung der obigen Anschauungen zur Erklärung der Isomerien: siehe die betreffenden Verbindungen (Crotonsäure und Homologe, Fumarsäure und Homologe, Zimmtsäure, Cumarinsäure, Tolandichlorid u. s. w.). V. Meyer und Riecke (*B.* 21, 949) erweitern die im Obigen niedergelegten Ansichten durch den Nachweis, dafs die 4 Valenzen des Kohlenstoffatomes aus der regulär-tetraëdrischen Richtung abgelenkt werden können, und dass es für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome 2 verschiedene Arten der Verkettung giebt: eine solche, welche freie und verschieden gerichtete Rotation gestattet, und eine zweite, welche dieselbe ausschliefst.

Baeyer (*A.* 245, 137) bezeichnet geometrisch-isomere Körper, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, durch Γ_{+-}. Die relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen bezeichnet Baeyer durch cis (^{c}) und trans (^{t}), je nachdem der eine Bestandtheil diesseits oder jenseits der Ebene des Ringes befindlich ist. Dann ist z. B. die Form der Maleïnsäure durch Γ^{cc} und jene der Fumarsäure durch Γ^{ct} ausgedrückt.

In gleicher Weise lässt sich die „geometrische" Isomerie bei Sticksoffverbindungen erklären (Hantzsch, Werner, *B.* 23, 17). Es ist dabei nur anzunehmen, dafs die 3 Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffatomes mit dem Stickstoffatome selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene liegen. Für einen Körper CXY : NZ sind 2 stereochemische isomere Formeln denkbar:

Fig. 9. Fig. 10.

Konfiguration der Stickstoffverbindungen (Oxime): Behrend, *B.* 23, 454.

Radikale.

Bei den verschiedenen Umsetzungen, deren die Kohlenstoffverbindungen fähig sind, gewahrt man, wie ganze Gruppen von unter einander verbundenen Elementen intakt bleiben und aus einer Verbindung in eine andere übergehen. Dergleichen zusammenhängende Gruppen (oder Reste) werden Radikale genannt. Diese Radikale erinnern an ähnliche Atomgruppen in der Mineralchemie, zuweilen aber auch geradezu an Metalle. Der Weingeist C_2H_6O enthält den Sauerstoff als Wasserrest (Hydroxyl) OH und hat daher folgende rationelle Formel:

$$CH_3.CH_2.OH = \begin{matrix} & C & & O & \\ & | & HH & | & \\ HHH & | & | & & H \\ & & C & & \end{matrix}.$$

Im Weingeist bildet nun die Gruppe $C_2H_5 = CH_3.CH_2$ — ein solches „Radikal", das sich in die verschiedenartigsten Kombinationen bringen läfst. Es enthält *eine* freie Affinität, vermöge deren es mit andern Körpern in Verbindung tritt. Der Weingeist verbindet sich leicht mit HJ zu Aethyljodid, C_2H_5J; dieses setzt sich leicht mit Silbernitrat zu Aethylnitrat und Jodsilber um. Das Aethylnitrat verbindet sich mit Ammoniak zu Aethylaminnitrat. Diese Reaktionen erinnern ganz an analoge Umsetzungen in der Mineralchemie.

$C_2H_5.OH + HJ = C_2H_5J + H_2O$	$K.OH + HJ = KJ + H_2O$
$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5.NO_3 + AgBr$	$KJ + AgO_3 = K.NO_3 + AgJ.$
$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = (C_2H_5.NH_2).NO_3$	

In den angeführten Fällen bleibt das „Radikal" C_2H_5 (Aethyl) stets verbunden und wandert aus einer Verbindung in die andere, ganz wie das Kalium bei den analogen Reaktionen.

Wir unterscheiden einwerthige Radikale (wie das Aethyl), die nur ein Atom Wasserstoff zu ersetzen vermögen oder sich nur mit einem Atom Wasserstoff, Chlor etc. verbinden, und mehrwerthige Radikale, die mehreren Atomen Wasserstoff gleichwerthig sind.

Zweiwerthiges Radikal: C_2H_4 Aethylen.

$C_2H_4.O$	$Mg.O$
$C_2H_4(OH)_2 + 2HBr = C_2H_4.Br_2 + 2\ H_2O$	$Mg(OH)_2 + 2HBr = MgBr_2 + 2\ H_2O.$
$C_2H_4.Br_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = (C_2H_3O_2)_2.C_2H_4 + 2AgBr$	$MgJ_2 + 2C_2H_3O_2Ag = (C_2H_3O_2)_2Mg + 2AgJ$
$(C_2H_3O_2)_2C_2H_4 + Ba(OH)_2 = C_2H_4(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba.$	$(C_2H_3O_2)_2Mg + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba.$

Dreiwerthiges Radikal: C_3H_5 Allyl.

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\ HJ = C_3H_5.J_3 + 3H_2O$$
$$C_3H_5J_3 + 3K.CN = C_3H_5(CN)_3 + 3KJ.$$

Aus dem Gesetz der paaren Atomzahl folgt, dass in einem Radikal von ungerader Werthigkeit stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten sein muss, in einem geradwerthigen Radikal eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Radikale enthalten aufser Kohlenstoff noch ein oder mehrere Elemente. Je weniger verschiedenartige Elemente zusammen verbunden sind, um so widerstandsfähiger ist das Radikal. Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Propyl C_3H_7, und besonders Phenyl C_6H_5 sind sehr fest zusammenhängende Gruppen. Es gelingt nur schwer, in denselben die Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Auch CO ist sehr beständig. Aber schon im Acetyl $C_2H_3O = CH_3.CO$ trennen sich bei vielen Reaktionen die Kohlenstoffatome von einander. (Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO.OH$ wird durch den elektrischen Strom in $(CH_3)_2$, CO_2, H und, beim Glühen mit Kalk, in $CO_2 + CH_4$ gespalten.) Noch leichter erfolgt das Zerfallen von gechlortem Acetyl. Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = CCl_3.CO.OH$ zerlegt sich schon beim Kochen mit Natronlauge: $CCl_3.CO.OH = CO_2 + CHCl_3$.

Die blofs aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heifsen Alkoholradikale, Alkyle. Sie haben einen mehr positiven (basischen) Charakter und erinnern in ihrem Verhalten eher an Metalle, deren Oxyde schwache Basen sind. Radikale aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, heifsen Säureradikale. Sie besitzen einen negativen (sauren) Charakter.

Uebersicht einiger Alkoholradikale.

Einwerthige.		Zweiwerthige	Dreiwerthige.
CH_3 Methyl	C_6H_5 Phenyl	CH_2 Methylen	C_3H_5 Allyl
C_2H_5 Aethyl	$C_7H_7 = \begin{cases} C_6H_5.CH_2 \text{ Benzyl} \\ C_6H_4.CH_3 \text{ Tolyl} \end{cases}$	C_2H_4 Aethylen	
C_3H_7 Propyl		C_3H_6 Propylen	
C_4H_9 Butyl	$C_{10}H_7$ Naphtyl	. . . .	
C_5H_{11} Amyl			
C_6H_{13} Hexyl			
. . . .			
$C_{16}H_{33}$ Cetyl.			

Uebersicht einiger Säureradikale.

Einwerthige.	Zweiwerthige.
$CHO = H.CO$ Formyl	$CO =$ Carbonyl
$C_2H_3O = CH_3.CO$ Acetyl	$C_2O_2 = -CO.CO-$ Oxalyl
$C_3H_5O = C_2H_5.CO$ Propionyl	$C_2H_2O = CH_2.CO$ Glykolyl
$C_4H_7O = C_3H_7.CO$ Butyryl	$C_3H_4O = C_2H_4.CO$ Laktyl
$C_5H_9O = C_4H_9.CO$ Valeryl	$C_3H_2O_2 = CO.CH_2CO$ Malonyl
—	$C_4H_4O_2 = CO.C_2H_4.CO$ Succinyl
$C_7H_5O = C_6H_5.CO$ Benzoyl	$C_8H_4O_2 = CO.C_6H_4.CO$ Phtalyl.

In allen Säureradikalen ist der Sauerstoff stets mit beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden.

Von besonderem Interesse in der organischen Chemie sind noch folgende Radikale:

1. Cyan CN. Dieser einwerthige Rest vermag sich vermittelst des Kohlenstoffatomes $N \equiv C-$ oder vermittelst des Stickstoffes $-N \equiv C$ an andere Kohlenstoffatome anzulagern. Im ersten Falle hält das Cyan dreiwerthigen, im zweiten Falle fünfwerthigen Stickstoff.

2. Nitro $NO_2 = O : \overset{|}{N} : O$. In dieser einwerthigen Gruppe sind von den fünf Affinitäten des Stickstoffes vier durch die zwei Sauerstoffatome gesättigt. Die (aus der Mineralchemie bekannte) Nitrogruppe NO_2 ist von saurem Charakter.

3. Nitroso, Nitrosyl NO. Gebildet aus dreiwerthigem Stickstoff und zweiwerthigem Sauerstoff. Der Rest NO ist also einwerthig und lagert sich an den Kohlenstoff vermittelst der freien Affinität des Stickstoffes an.

4. Amid NH_2. Einbassisches Radikal von stark basischem Charakter.

5. Sulfuryl, Sulfon $= SO_2$. Stark saures, zweiwerthiges Radikal, sechswerthigen Schwefel enthaltend. Ist die SO_2-Gruppe mit ihren beiden Affinitäten an Kohlenstoff gekettet, so heifst das Derivat Sulfon. Ist nur eine Affinität an Kohlenstoff, die andere an den Wasserstoff des HO (Hydroxyl) gebunden, so hat man es mit einer Sulfonsäure zu thun.

$(C_2H_5)_2.\overset{VI}{S}O_2$	$C_2H_5.\overset{VI}{S}O_2.OH$
Diäthylsulfon	Aethansulfonsäure.

6. Sulfin $= SO$. Zweiwerthiger Rest mit vierwerthigem Schwefel. Hängt die Gruppe mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff, so bezeichnet man das Derivat als Sulfoxyd. (Konsequenter wäre es, solche Derivate als Sulfine zu benennen. Allein dieser Name ist schon für jene Derivate üblich, in denen vierwerthiger Schwefel mit drei Alkoholradikalen verknüpft ist.)

Derivate des Restes SO.OH. heifsen Sulfinsäuren.

$(CH_3)_2SO$	$(CH_3)_3SJ$	$CH_3.SO.OH$
Dimethylsulfoxyd	Trimethylsulfinjodid	Methansulfinsäure.

Der Annahme von Radikalen liegen rein praktische Rücksichten zu Grunde. Um nicht jede rationelle Formel bis in die letzten Einzelatome auflösen zu müssen, bedient man sich der Radikale. Es gelingt auf diese Weise, die Schreibweise der Formeln sehr erheblich abzukürzen und zu erleichtern. Die Radikale sind fingirte Reste. Ob dieselben frei existiren können (wie C_2H_4, CO) oder nicht (wie CH_3, C_2H_5 . . .), ist vollkommen gleichgültig. In diesem Sinne ist das Radikal ein sehr dehnbarer Begriff. Im Holzgeist CH_4O nimmt man gewöhnlich das Radikal Methyl CH_3 an und betrachtet den Holzgeist als eine Verbindung von Methyl mit dem einwerthigen Hydroxyl, also $= CH_3.OH$. Denkt man sich nun vom Holzgeist ein Wasserstoffatom losgelöst, so bleibt ein Rest CH_3O, der ebenfalls einwerthig ist, aber sich jetzt nicht vermöge einer freien Affinität am Kohlenstoff, sondern vermittelst einer freien Affinität am Sauerstoff mit anderen

Elementen verbinden kann. Wir hätten auf diese Weise ein neues Radikal, das als Methoxyl bezeichnet wird.

C HHH .	C HHH | O
Methyl	Methoxyl

Substitution.

Geht man von den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller übrigen organischen Verbindungen, aus, so lassen sich alle anderen Kohlenstoffverbindungen ableiten durch Vertretung des Wasserstoffes in den Kohlenwasserstoffen durch andere Elemente (oder Gruppen von Elementen). Sind diese Elemente oder Gruppen einwerthig, wie der Wasserstoff — also Cl, Br, J, Fl, CN, NO_2 (Nitro), Amido (NH_2) — so zeigen die Derivate in ihrem Verhalten oft sehr viel Uebereinstimmung mit der Stammsubstanz und werden dann Substitutionsprodukte genannt. Ein Gleiches erfolgt, wenn der Sauerstoff durch die analogen Elemente (Schwefel, Selen, Tellur), der Stickstoff durch Phosphor, Arsen und Antimon vertreten wird. Der Begriff der Substitution (Metalepsie) schliefst jenen der Analogie in den Eigenschaften (chemischen wie physikalischen) in sich. In der Essigsäure z. B. können bis zu drei Atomen Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden, und die entstandenen Produkte sind ebenfalls kräftige, einbasische Säuren, wie die Essigsäure selbst.

$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	$CHCl_2.CO_2H$	$CCl_3.CO_2H$
Essigsäure	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

Die Analogie in den Eigenschaften der substituirten Essigsäuren mit denen der normalen Säure erstreckt sich nicht blofs auf eine übereinstimmende Zusammensetzung der Salze, sondern zeigt sich auch in mehreren physikalischen Eigenschaften. So sind mehrere Salze der Monochloressigsäure isomorph mit den entsprechenden Salzen der Essigsäure.

Noch auffallender zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen Stammsubstanz und Substitutionsprodukten in der aromatischen Reihe. Dort zeigen nicht nur die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate viel Analoges, sondern auch die Amido- und namentlich die sehr zahlreichen Nitroderivate.

$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4Cl.CO_2H$	$C_6H_4(NO_2).CO_2H$	$C_6H_4(NH_2).CO_2H$
Benzoësäure	Chlorbenzoësäure	Nitrobenzoësäure	Amidobenzoësäure.

Die Nitrobenzoësäure ist eine kräftige einbasische Säure wie die Chlorbenzoësäure. Letztere ist überhaupt sehr widerstandsfähig. Sie scheidet weder beim Kochen mit Kalilauge, noch mit Silberoxyd, Chlormetall ab, während Chloressigsäure, bei gleicher Behandlung, leicht zersetzt wird. — Auch die Amidobenzoësäure verbindet sich mit Basen, freilich aber auch mit Säuren.

Das Chlor ist ein stark negatives Element, und es kann daher überraschen, dafs beim Eintritt desselben an die Stelle von indifferentem Wasserstoff das gechlorte Derivat noch viele Eigenschaften der Stammsubstanz bewahren soll. In den Substitutionsprodukten sind die charakteristischen Eigenschaften des substituirenden Elementes verdeckt: alle drei gechlorten Essigsäuren bilden mit Silberoxyd ein in viel Wasser lösliches Salz, trotzdem das Chlorsilber in Wasser völlig unlöslich ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn wir bedenken, dafs die Essigsäure selbst eine starke Säure ist. Tritt nun Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so wird dadurch der negative Charakter der Essigsäure natürlich nicht aufgehoben, sondern nur verstärkt.

Dass sich die Gegenwart des Chlors in den Substitutionsprodukten doch geltend macht, trotzdem es durch gewöhnliche Reagenzien (Silberlösung) nicht nachgewiesen werden kann, zeigt sich sehr auffallend an den Chlorderivaten der Basen.

Im Anilin können fünf Atome Wasserstoff durch Chlor etc. vertreten werden.

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4Cl.NH_2$	$C_6H_3Cl_2.NH_2$	$C_6H_2Cl_3.NH_2$	
Anilin	Monochloranilin	Dichloranilin	Trichloranilin	u. s. w.

Das Anilin ist ein Körper von ausgesprochen basicher (positiver) Natur. Das Monochloranilin ist ebenfalls ein basischer Körper, fast so positiv wie Anilin. Das Dichloranilin verbindet sich noch mit Säuren, aber die Salze geben schon an Wasser ihre Säure ab. Das Trichloranilin endlich ist bereits ein völlig neutraler, mit Säuren nicht verbindbarer Körper: durch den Eintritt von drei Atomen negativen Chlors sind die basischen Eigenschaften des Anilins völlig aufgehoben.

Die Nitrogruppe NO_2 ist noch negativer als das Chlor. Während die Chlorderivate des Methans CH_4 (z. B. CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$) oder Aethans C_2H_6 etc. völlig indifferent sind, verhalten sich die Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe wie Säuren:

$CH_3.CH_3$	$CH_3.CH_2(NO_2)$	$CH_3.CH(NO_2)_2$
Aethan	Nitroäthan	Dinitroäthan

Im Nitro- und Dinitroäthan kann der neben der Nitrogruppe befindliche Wasserstoff — unter denselben Umständen wie in Säuren — durch Metalle vertreten werden.

Dass daher Mononitro- und Dinitrobenzoësäure ebenso starke Säuren sind wie Benzoësäure, kann nicht befremden. Es ist aber auch nicht zu verwundern, dass das Dinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ bereits keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, während Dichloranilin sich noch mit Säuren verbindet.

Die Amidogruppe NH_2 ist basischer Natur. Ersetzen wir im indifferenten Methan CH_4 ein Wasserstoffatom durch Amid, so entsteht das stark basische Methylamin $CH_3.NH_2$. Wenn auch Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2.H$, Amidobenzoësäure etc. sich noch mit Basen verbinden, so geht ihnen doch bereits die saure Reaktion der Stammsubstanzen ab (die Amidosäuren schmecken süfs), und sie verbinden sich auch — wie die Basen — mit Säuren.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Sauerstoff durch die gleichwerthigen Elemente Schwefel, Selen, Tellur, so erhalten wir Derivate, die von der Stammsubstanz um eben so viel von einander differiren wie Schwefelwasserstoff etc. von Wasser.

$C_2H_5.OH$	$CH_3.CO_2H$	$C_6H_5.CO_2H$	
Alkohol	Essigsäure	Benzoësäure	
$C_2H_5.SH$	$CH_3.COSH$	$C_6H_5.COSH$	$C_6H_5.CS_2H$
Mercaptan	Thioessigsäure	Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

Der Schwefelwasserstoff spielt die Rolle einer schwachen Säure, und dem entsprechend sehen wir das Mercaptan sich viel leichter mit Metalloxyden (besonders HgO, CuO, PbO . .) verbinden, als den Alkohol. — Der Schwefel hat zu den schweren Metallen eine besonders starke Affinität, und dies ist der Grund, warum die Salze der Thioessigsäure mit solchen Metalloxyden nicht sehr beständig sind und leicht Schwefelmetall abscheiden.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon, so unterscheiden sich wiederum die Derivate um ebenso viel von einander wie Phosphor etc. von Stickstoff.

$N(C_2H_5)_3$	$P(C_2H_5)_3$	$As(C_2H_5)_3$	$Sb(C_2H_5)_3$
Triäthylamin	Triäthylphosphin	Triäthylarsin	Triäthylstibin.

Das Triäthylamin ist eine starke Base. Triäthylphosphin verbindet sich — obwohl schwer — mit Säuren. Dafür ist dieser Körper geneigt, direkt negative Elemente (Chlor, Sauerstoff, Schwefel . . .) aufzunehmen. Triäthylarsin und Triäthylstibin verbinden sich überhaupt nicht mit Säuren. Die Affinität zu negativen Elementen ist in ihnen aber dermafsen gesteigert, dass sich das Triäthylstibin z. B. freiwillig an der Luft entzündet.

Der verschiedene Charakter der substituirenden Elemente macht sich in den Eigenschaften der vier analog zusammengesetzten Körper geltend. In den folgenden Derivaten sind aber die charakteristischen Eigenschaften der vier Elemente völlig verwischt.

$N(C_2H_5)_4J$	$P(C_2H_5)_4J$	$As(C_2H_5)_4J$	$Sb(C_2H_5)_4J$
$N(C_2H_5)_4(OH)$	$P(C_2H_5)_4(OH)$	$As(C_2H_5)_4(OH)$	$Sb(C_2H_5)_4(OH.)$

Vergleichen wir die Eigenschaften der entsprechenden Jodüre (Bromüre, Chlorüre) oder Oxydhydrate, stets finden wir eine so vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Farbe etc.) wie in den chemischen, dass es durch blofse qualitative Reaktionen fast kaum möglich ist, zu bestimmen, welcher von den vier Körpern jedesmal vorliegt. Diesmal ist es die Anhäufung von Alkoholradikalen $(C_2H_5)_4$, welche bewirkt, dafs die unterscheidenden Eigenschaften der Elemente ganz verdeckt werden durch die (basischen) Eigenschaften des Radikals Aethyl (C_2H_5).

Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in wie weit es möglich ist, bei der Substitution Analogie in den Eigenschaften der Derivate vorauszusetzen.

Homologie.

Unter homologen Verbindungen versteht man solche, welche durch Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl (CH_3) sich von einander ableiten lassen und in ihrem Verhalten übereinstimmen. Da CH_3 an die Stelle von H tritt, so unterscheiden sich die empirischen Formeln homologer Verbindungen um $n(CH_2) = n(CH_3 - H)$ (Schiel,

A. 43, 107; 110, 141; GERHARDT, *Gr.* 1, 123). Wird in dem Sumpfgas CH_4 ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten, so entsteht das Aethan $CH_3(CH_3) = C_2H_6$. Aus diesem geht das Propan $C_2H_5(CH_3)$ hervor u. s. f. Wir erhalten auf diese Weise die ganze homologe Reihe der schon früher erwähnten Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Diese Formel deutet schon an, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden um CH_2 unterscheidet. Dasselbe bemerken wir an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. Aus dem Aethylen $C_2H_4 = CH_2:CH_2$ entsteht das Propylen $C_3H_6 = CH_2:CH(CH_3)$; aus dem Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$ das Allylen $C_3H_4 = CH \vdots C(CH_3)$ etc. Aber auch alle übrigen Kohlenstoffverbindungen, die sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen etc., lassen sich in homologe Reihen ordnen:

Alkohole: $C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$ . . .
Säuren: $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ . . .
Nitrile: $C_nH_{2n-1}N$, $C_nH_{2n-3}N$, . . .

Dass bei dem systematischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen immer ein Methylradikal an die Stelle von Wasserstoff tritt, folgt aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes. Nimmt man die graphische Darstellung zu Hülfe, so ergiebt sich dies sehr augenscheinlich, z. B. für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}:

```
   C          C               C        C          C        C
 | | | |    | | | HHH       | |   HH           |  |HH  | | |HHH
 HHHH       HHH| | | |      HHH| | | |HHH      HHH| | | |HH| | | |
                   C             C                  C          C
 Methan      Aethan            Propan                  Butan.
```

Vom Propan, C_3H_8, angefangen, sieht man, wie für jedes weitere Kohlenstoffatom sich in der Mitte die Differenz CH_2 anhäuft, während an beiden Endpunkten stets zweimal der Methylrest vorhanden ist. Höchst charakteristisch für homologe Verbindungen ist, dafs sie in allen ihren Eigenschaften — chemischen sowohl wie physikalischen — eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Hat man das Verhalten eines Gliedes einer homologen Reihe ermittelt, so kennt man damit im grofsen Ganzen das Verhalten aller übrigen Homologen. Durch diesen äufserst wichtigen Umstand wird das Studium der zahllosen organischen Verbindungen sehr wesentlich vereinfacht und erleichtert. Etwas Aehnliches bietet in der Mineralchemie die Klassifikation der Elemente nach dem „natürlichen" Systeme. So bilden Lithium, Natrium, Kalium etc., — Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum etc. jedes eine Gruppe von Elementen, die man homolog nennen könnte. In der That bilden alle Elemente einer Gruppe Verbindungen mit anderen Elementen von gleicher Zusammensetzung, und diese Verbindungen (z. B. LiOH, NaOH, KOH, oder NaHS, KHS etc.) zeigen wieder viele Aehnlichkeiten. Zugleich nimmt vom ersten bis zum letzten Gliede das Atomgewicht immer zu. Dabei bleibt aber nicht ausgeschlossen, dafs ein jedes Element sich von den übrigen derselben Gruppe durch charakteristische Eigenthümlichkeiten unterscheidet. Auch bei den homologen organischen Verbindungen gewahren wir einzelne Unterschiede, dieselben sind aber nicht so zahlreich wie die Aehnlichkeiten, und in den meisten Fällen lassen sich die Unterschiede a priori bestimmen. Ganz wie bei den analogen Elementen einer Gruppe das Atomgewicht steigt, bemerken wir, dafs auch bei den homologen organischen Verbindungen das Molekulargewicht steigt, und zwar hier ganz stetig um $nCH_2 = n \times 14$. Bei den Elementen einer Gruppe nimmt mit wachsendem Atomgewicht die chemische Energie meistens ab, das Atom wird eben träger, seine Verbindungen weniger beständig. Dasselbe findet in den homologen Reihen statt: Ameisensäure CH_2O_2 und Essigsäure sind ätzend saure Flüssigkeiten, während die homologe Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (man denke nur an die aus fast reiner Stearinsäure bestehenden Stearinlichte) äufserlich sehr von diesen Säuren abweicht. Nichts destoweniger ist die Stearinsäure eine unzweifelhaft einbasische Säure, und von ihr leiten sich fast alle dieselben Derivate ab, die von der analogen Essigsäure bekannt sind.

Bei den Kohlenwassertoffen sind die durch eine allgemeine Formel (wie C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} . . .) ausdrückbaren Glieder einer Reihe homolog und in den Eigenschaften analog. In jenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen aufser Wasserstoff noch andere Elemente vorhanden sind, tritt aber nur dann Homologie ein, wenn diese anderen Elemente auf dieselbe Art mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Propionsäure $C_3H_6O_2$ und Essigsäuremethylester $C_3H_6O_2$ unterscheiden sich beide von der Essigsäure $C_2H_4O_2$ um $1CH_2$, beide gehen aus dieser Säure durch Eintritt von CH_3 an die Stelle von H hervor, und doch ist nur die Propionsäure mit der Essigsäure homolog und in den Eigenschaften mit der letzteren Säure übereinstimmend.

$CH_3.CO.OH$	$CH_3.CO.OCH_3$	$CH_3.CH_2.CO.OH$
Essigsäure	Essigsäuremethylester	Propionsäure.

In der Propionsäure, sowie in der Essigsäure, sind beide Atome Sauerstoff an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden und die freie Affinität des Sauerstoffes durch Wasserstoff gesättigt, während im Essigsäuremethylester das eine Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

Man ersieht aus diesem Beispiel, wie nothwendig es in der organischen Chemie ist, die empirischen Formeln in rationelle aufzulösen. Noch auffallender spricht dafür das folgende Isomerieverhältniss. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung ist für einen Körper die Formel C_3H_6O festgestellt worden. Damit ist jedoch über die Natur des Körpers nicht sehr viel ausgesagt. Derselbe kann den Alkoholen $C_nH_{2n}O$, den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ oder den Ketonen $C_nH_{2n}O$ angehören. Es kommt eben alles darauf an, zu ermitteln, wie in dem Körper der Sauerstoff mit den Kohlenstoff verbunden ist:

$CH_2:CH.CH_2.OH$	$CH_3.CH_2.CHO$	$CH_3.CO.CH_3$
Allylalkohol	Propionaldehyd	Dimethylketon.

Der systematische Aufbau aller Glieder einer homologen Reihe gelingt — eine gleichartige Bindung aller übrigen Elemente mit dem Kohlenstoff vorausgesetzt —, wenn man von den einfachsten Vertretern eines jeden Typus (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc.) ausgeht und nun konsequent den Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Hier stöfst man sehr bald auf isomere Körper. Vom Propan C_3H_8 leiten sich zwei Butane C_4H_{10} ab:

		(4) CH_3
$CH_3.CH_2.CH_3$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.\dot{C}H.CH_3$
1 2 3	(4) 1 2 3	1 2 3
Propan	Normalbutan	Isobutan

je nachdem nämlich am ersten (oder was dasselbe ist, am dritten) Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff durch Methyl, oder am zweiten, d. h. mittleren, ersetzt ist. Im letzteren Falle resultirt das Isobutan, d. h. ein Kohlenwasserstoff, in welchem ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist. Je höher man in der Reihe hinaufsteigt, um so mehr wächst die Zahl der Isomeren.

		(4) CH_3
$CH_3.CH_2.CO.OH$	$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$	$CH_3.\dot{C}H.CO_2H$
1 2 3	(4) 1 2 3	1 2 3
Propionsäure	Normalbuttersäure	Isobuttersäure.

		CH_3	CH_3
$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$;	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2CO_2H$;	$CH_3.\dot{C}H.CH_2.CO_2H$;	$CH_3.CH_2.\dot{C}H.CO_2H$
Normalbuttersäure	Normalvaleriansäuse	Isovaleriansäure	Methyläthylessigsäure
1	2	3	4

			CH_3
		CH_3	$CH_3.\dot{C}.CO_2H$
CH_3	CH_3	$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H_3$
$CH_3.\dot{C}H.CO_2H$	$CH_3.CH_2.\dot{C}H.CO_2H$ =	$CH_3.\dot{C}H.CO_2H$	
Isobuttersäure	Methyläthylessigsäure		Trimethylessigsäure.
	4		5

Von der Propionsäure leiten sich nur zwei Säuren $C_4H_8O_2$ ab, von den beiden Buttersäuren $C_4H_8O_2$ aber vier Säuren $C_5H_{10}O_2$. Von der Normalbuttersäure leiten sich drei Säuren $C_5H_{10}O_2$ ab. In der Isobuttersäure führt die Vertretung von Wasserstoff in einer der beiden Methylgruppen zu einer und derselben Methyläthylessigsäure, deren Bildung auch von der Normalbuttersäure abgeleitet werden kann. Die Ersetzung des einen Wasserstoffatomes an den Kohlenstoffatom —$\overset{|}{C}H$— führt aber zur vierten Säure $C_5H_{10}O_2$.

Noch früher tritt die Isomerie ein bei den ungesättigten Verbindungen, und zwar um so früher, je weiter die Reihe von der Grenze entfernt ist.

C_4H_{10} existirt in zwei Formen,
C_4H_8 „ „ drei „

Vom Acetylen $CH \vdots CH$ scheint sich nur ein Glied C_3H_4 abzuleiten, nämlich $CH_3.C \vdots CH$. Es giebt aber zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, weil man die Affinitäten zwischen den drei Kohlenstoffatomen auch anders vertheilen kann:

$CH_3.C \vdots CH$ (1) und $CH_2:C:CH_2$. (2)

Beide Kohlenwasserstoffe sind homolog mit Acetylen, obgleich nur die Formel des ersten Isomeren eine direkte Vertretung von H durch CH_3 wahrnehmen läſst. Beide Kohlenwasserstoffe verbinden sich, ganz wie das Acetylen, mit vier Atomen Chlor, Brom, Jod. Beide verhalten sich gleich gegen H_2SO_4, HJ etc. und zeigen nur in ihrem Verhalten gegen gewisse Metallsalzlösungen einen Unterschied. Das Allylen (1)$CH_3.C:CH$ giebt nämlich, ganz wie das Acetylen, einen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Silberoxyd oder Kupferoxydul. Diese Eigenschaft geht dem Allylen (2) $CH_2:C:CH_2$ ab. Das Letztere enthält eben nicht ein an dreifach gebundenen Kohlenstoff geknüpftes Wasserstoffatom, wie Acetylen $CH:CH$ und Allylen (1) $CH_3.C:CH$. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind darum in ihren Eigenschaften besonders übereinstimmend.

Betrachten wir nun näher einzelne Umwandlungen, deren eine homologe Reihe organischer Verbindungen fähig ist. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 entsteht gechlortes Aethan C_2H_5Cl. $C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$. Das gechlorte Aethan tritt leicht in doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat etc. $C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl$. Beim Erhitzen mit viel Wasser geht es in Weingeist über. $C_2H_5Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl$. Der Weingeist wird von Oxydationsmitteln zunächst in Aldehyd $C_2H_4O(C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O)$ und dann in Essigsäure $C_2H_4O_2(C_2H_4O + O = C_2H_4O_2)$ übergeführt. Ist eine solche Reihe von Umsetzungen für ein Glied der Reihe C_nH_{2n+2} ermittelt, so bringt das Wesen der Homologie es mit sich, daſs ähnliche Umwandlungen mit jedem anderen Gliede dieser Reihe ausführbar sein müssen, was nun auch thatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten folgende Uebersicht von Reaktionen:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3.Cl + HCl; \quad CH_3Cl + KHS = CH_3.SH + KCl;$$
$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl; \quad C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl;$$
$$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + HCl; \quad C_3H_7Cl + KHS = C_3H_7.SH + KCl;$$

$$CH_3.Cl + H_2O = CH_3.OH + HCl; \quad CH_3.OH + O = CH_2O + H_2O.$$
$$C_2H_5.Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl; \quad C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O.$$
$$C_3H_7.Cl + H_2O = C_3H_7.OH + HCl; \quad C_3H_7.OH + O = C_3H_6O + H_2O.$$

Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sind also die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$, aus diesen die Mercaptane $C_nH_{2n+2}S$ und Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ hervorgegangen, die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ gehen in die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ über, letztere in die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ etc.

Aus der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise neue Reihen von Verbindungen entstanden, die wiederum unter sich homolog sind. Diejenigen Körper nun, welche durch allgemein anwendbare Reaktionen in einander übergeführt werden können und daher im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, nennt man heterologe Verbindungen. Ordnet man die Kohlenstoffverbindungen in homologe Reihen und fügt die heterologen Reihen an einander, so kommt man zu einer Totalübersicht aller organischen Verbindungen. In diesem System hat jeder Körper seinen bestimmten Platz, und ist damit der allgemeine Charakter desselben bestimmt. Die Zahl der noch nicht in das System eingereihten, natürlich vorkommenden Kohlenstoffverbindungen ist gegenüber jener der genau klassificirten Körper eine sehr geringe, und jene Zahl nimmt fortwährend ab. Aus den Umwandlungen und Spaltungen eines Körpers von unbekannter Konstitution suchen wir uns eine Anschauung über die Bindungsverhältnisse der Elemente zu verschaffen. Wir stellen also eine rationelle Formel auf und prüfen dieselbe durch synthetische Versuche. Ist die künstliche Darstellung des Körpers gelungen, so ist er damit auch in das System eingereiht. Zu den einstweilen auſserhalb des Systems stehenden Körpern gehören die meisten Alkaloïde.

Sehr treffend erläutert Gerhardt (*Gr.* 1, 127) die Klassificirung der organischen Verbindungen in homologe und heterologe (isologe) Reihen durch ein Kartenspiel. Man lege alle Karten von gleichem Werthe in Vertikalreihen und alle Karten von gleicher Farbe in Horizontalreihen. Fehlt nun eine Karte, so giebt die Vertikalreihe ihren Werth, die Horizontalreihe ihre Farbe an, d. h. die Karte ist a priori vollständig bestimmt. Genau so verhält es sich in dem System der organischen Chemie. Gesetzt es fehle in der obigen Tabelle (s. oben) das Glied $C_3H_8O = C_3H_7.OH$, so giebt uns die Vertikalreihe an, der Körper gehöre zu den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Er muss durch Oxydation in ein Aldehyd $C_nH_{2n}O$ und dann in die Säure $C_3H_6O_2$ übergehen. Die Horizontalreihe giebt dann weiter an, auf welche Art der Körper C_3H_8O aus dem Kohlenwasserstoff C_3H_6 künstlich dargestellt werden kann.

In welcher Weise die Lehre von der Homologie dazu geführt hat, neue Körper aufzufinden oder künstlich darzustellen, mögen folgende Beispiele erläutern.

I. Schon lange hatte man im Fuselöl von der Bereitung des Weingeistes einen Körper $C_5H_{12}O$ entdeckt, der dem Weingeist C_2H_6O homolog war. Der Weingeist siedet bei 78°, der (Isoamyl-)Alkohol $C_5H_{12}O$ bei 132°. Beim Destilliren des Fuselöles von verschiedener Abkunft beobachtet man, dass der Siedepunkt nicht sofort von 78° auf 132° steigt: es gehen erhebliche Antheile zwischen diesen Temperaturen über. Nun ist es eine bei homologen Verbindungen häufig konstatirte Erscheinung, dafs der Siedepunkt der homologen Glieder regelmäfsig um eine bestimmte Anzahl Grade steigt. War schon der Amylalkohol $C_5H_{12}O$ ein homologes Glied des Weingeistes, so lag die Vermuthung nahe, dass die niedriger siedenden Antheile des Fuselöles auch aus Homologen des Weingeistes beständen. Für deren Siedepunkte hätte man, da $\frac{133-78}{3}=18$ ist:

C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$
78°	96°	114°	132°

Und in der That, als WÜRTZ die um etwa 114° siedenden Antheile der Fuselöle getrennt auffing, gelang es ihm, den (Iso-)Butylalkohol $C_4H_{10}O$ aufzufinden. Von demselben Gesichtspunkte geleitet, hat dann später CHANCEL den Propylalkohol C_3H_8O ebenfalls im Fuselöl entdeckt.

II. Das Leucin $C_6H_{13}NO_2$ wurde im thierischen Organismus und bei vielen Zersetzungen von Thierstoffen beobachtet. Seiner Formel und seinen Eigenschaften nach war es homolog mit dem Glycin $C_2H_5NO_2$ und dem Alanin $C_3H_7NO_2$. Nun läfst sich aber Alanin darstellen durch Behandeln von Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ mit Ammoniak: $C_2H_3BrO_2 + NH_3 = C_2H_5NO_2 + HBr$. War das Leucin wirklich mit Alanin homolog, so brauchte man nur die analoge Reaktion mit der homologen Bromcapronsäure vorzunehmen: $C_6H_{11}BrO_2 + NH_3 = C_6H_{13}NO_2 + HBr$. HÜFNER (*J. pr.* [2] 1, 6) führte diese Reaktion aus und stellte so das Leucin künstlich dar.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

(Ich mufs im Voraus bemerken, dafs ich im Nachfolgenden das Kapitel der physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen nicht erschöpfend behandele. Es sind vorzugsweise solche Angaben aufgeführt, welche sich dazu eignen, Schlüsse auf die Konstitution der organischen Verbindungen ziehen zu lassen.)

In den physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bemerkt man sehr häufig Regelmäfsigkeiten und Gesetzmäfsigkeiten, die oft einen Einblick in die Konstitution der Verbindungen gewähren. Am meisten beobachtet man Regelmäfsigkeiten in den Eigenschaften bei homologen und isomeren Körpern.

Farbe.

Die weitaus gröfste Anzahl organischer Verbindungen ist farblos. Solche Verbindungen, in denen die Nitrogruppe oder N_2O_2 vorkommen, sind häufig gefärbt und verhalten sich zuweilen sogar als Farbstoffe. WITT (*B.* 9, 522) nennt jene Stoffe (NO_2,N_2,O_2) Chromophore, und Körper, in denen sie vorkommen, Chromogene. Aber erst durch Einführung von OH oder NH_2 wird aus dem Chromogen ein Farbstoff. So ist das Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ ein Chromogen, aber kein Farbstoff. Das Nitrophenol $OH.C_6H_4(NO_2)$ und das Nitranilin $NH_2.C_6H_4(NO_2)$ sind stark gefärbt, während Phenol $OH.C_6H_5$ farblos ist. Die Intensität der Farbe wächst mit der Anzahl der salzbildenden Gruppen (OH, NH_2):

Amidoazobenzol $C_{12}H_9N_2(NH_2)$ hellgelb,
Diamidoazobenzol $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$ orange,
Triamidoazobenzol $C_{12}H_7N_2(NH_2)_3$ braun.

Auch die Salze der Farbstoffe sind meist stärker gefärbt, als die freien Säuren oder Basen. Viele Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) gehen durch Reduktion (Aufnahme von Wasserstoff) in farblose Verbindungen über. Es wird hierbei den Verbindungen meist Sauerstoff entzogen oder Wasserstoff angelagert.

Krystallform.

Eine vollständige Zusammenstellung der Krystallformen der organischen Verbindungen (sammt anderen physikalischen Eigenschaften derselben) findet sich in: RAMMELSBERG, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie Abth. II. Organische Verbindungen, Leipzig, 1882.

Isomorphie findet häufig statt bei homologen Verbindungen und bei Substitutionsprodukten. Die Alaune des Methyl-, Aethyl- und Isoamylamins krystallisiren sämmtlich regelmäfsig (ALTH, *A.* 91, 174.) $(CH_3.NH_2)Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$; $(C_2H_5.NH_2).Al.H(SO_4)_2$

$+ 12H_2O$; $(C_5H_{11}.NH_2)Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$. Die Platindoppelsalze des Tetramethyliums und Trimethyläthyliums krystallisiren regulär: $(N[CH_3]_4Cl)_2.PtCl_4$; $(N[CH_3]_3[C_2H_5]Cl)_2.PtCl_4$, — aber die Platinsalze von Dimethyldiäthylium, Methyltriäthylium und Tetraäthylium krystallisiren quadratisch (Klein, *A.* 181, 368):

$$(N[CH_3]_2[C_2H_5]_2Cl)_2.PtCl_4;\ (N[CH_3][C_2H_5]_3Cl)_2.PtCl_4;\ (N[C_2H_5]_4Cl)_2.PtCl_4.$$

An den Bezolderivaten beobachtete Groth (*B.* 3, 449) eine gesetzmäſsige Aenderung der Krystallform, sobald der Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird. Groth bezeichnet diese Erscheinung als Morphotropie. Dieselbe besteht in Folgendem.

1. Bei der Substitution von Wasserstoff durch HO oder NO_2 bleiben zwei Axen (a und b) ungeändert, und nur die dritte Axe (c) ändert sich: sie wird gröſser für jede neu eintretende Gruppe NO_2.

2. Bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor, Brom, Jod geht das Krystallsytem in ein weniger regelmäſsiges über. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl:

C_6H_6 — rhombisch	$pC_6H_4Cl_2$ / $pC_6H_4Br_2$	— monoklin
p-Chloranilin	$C_6H_4Cl.NH_2$	— rhombisch
p-Chlortoluidin	$C_6H_3(CH_3)Cl.NH_2$	— monoklin.

Das Brom kann beliebig viel Chloratome ersetzen, ohne daſs die Isomorphie aufhört. Chlor und Brom sind also isomorphotrop. Natürlich kann dies nur stattfinden, sobald das Brom genau dieselbe Stelle im Molekül der Verbindung ersetzt, welche das Chlor irne hatte.

Regelmäſsigkeiten in der Krystallform von isomeren Verbindungen u. s. w.: Bodewig, *J.* 1879, 4.

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind wenig oder gar nicht löslich in Wasser. Von den sauerstoffhaltigen Körpern sind jene meist leichter in Wasser löslich, die mehr Sauerstoff enthalten. — In Alkohol lösen sich die meisten organischen Körper. — In Aether lösen sich sehr viele Körper, namentlich Kohlenwasserstoffe, Säuren und Basen. Die mehratomigen Alkohole (Glycerin etc.) sind in Aether unlöslich.

Bei homologen Gliedern der Fettreihe (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Die Körper der aromatischen Reihe sind im Allgemeinen wenig löslich in Wasser, namentlich viel weniger als die entsprechenden Repräsentanten der Fettreihe. Von isomeren Verbindungen ist diejenige meist löslicher, welche eine weniger symmetrische Anordnung besitzt (Carnelley, *Phil. Mag.* (6) 13, 180). In der aromatischen Reihe sind z. B. die p-Verbindungen weniger löslich als die isomeren o- und m-Derivate.

Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, in denen er sich lösen kann, so theilt er sich stets zwischen beiden Lösungsmitteln nach einem einfachen Verhältnisse. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem konstanten Verhältniss (Theilungskoëfficient). Dieser Koëfficient ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Koncentration und Temperatur (Berthelot, Jungfleisch, *J.* 1869, 45.) Der Theilungskoëfficient ist konstant, wenn dem gelösten Stoffe in beiden Lösungsmitteln die gleiche Molekulargröſse zukommt (Nernst, *Ph. Ch.* 8, 110).

Als praktische Regel ergiebt sich aus dieser Thatsache, dass, wenn man einen Körper aus einer wässerigen Lösung durch Aether ausschütteln will, es irrationell ist, nur einmal und mit viel Aether auszuschütteln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man wiederholt mit kleinen Mengen Aether schüttelt.

Hat man zwei Körper und zwei Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zwischen die Lösungsmittel gerade so, wie wenn jeder Körper allein vorhanden wäre.

Sehr beachtenswerth ist die Beobachtung, daſs Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jeder von diesen Flüssigkeiten für sich (Oudemans, *A.* 166, 74).

Löslichkeit isomerer Körper. Von 2 isomeren Körpern besitzt derjenige mit niedrigerem Schmelzpunkte die gröſste Löslichkeit; — das Verhältniss der Löslichkeit zweier isomerer Körper ist konstant und unabhängig vom Lösungsmittel (Carnelley, Thomson, *Soc* 53, 801).

Dampfdruckverminderung von Lösungen. Ist f = der Dampfdruck eines Lösungsmittels (Aether) f_1 derjenige der Lösung eines Stoffes in jenem Lösungsmittel, so

ist $\frac{f - f_1}{f}$ unabhängig von der Temperatur und von dem Gehalte der Lösung, wenn dieser nicht zu grofs ist (RAOULT, *A. ch.* [6] 20, 361). Für Lösungen von 4—5 Mol. Substanz in 100 Mol. Lösungsmittel ist die molekulare Druckverminderung $K = \frac{f - f_1 . M}{f_1 . P}$, wo P = der Prozentgehalt ist und M = das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Für Wasser ist K = 0,185. Ein Molekül nicht flüchtigen Stoffes, gelöst in 100 Mol. eines flüchtigen Lösungsmittels, vermindert den Dampfdruck desselben um 0,0105 (RAOULT, *Ph. Ch.* 1, 521).

Für die Lösungen in Aether ist, wenn N = die Anzahl der Moleküle eines in 100 Mol. Aether gelösten Körpers und N kleiner als 15 ist, $\frac{f - f_1}{f . N} = 0{,}01$ (RAOULT, *A.Ch.* [6] 15, 401).

HOFF (*Ph. Ch.* 1, 495) hat diese Sätze RAOULT's theoretisch begründet; er weist nach, dass die molekulare Druckverminderung $\frac{1}{100}$ vom Molekulargewicht des Lösungsmittels beträgt.

Verfahren zur Bestimmung der Druckverminderung: WALKER, *Ph. Ch.* 2, 602; WILL, BREDIG, *B.* 22, 1088.

Diffusion von organischen Verbindungen in wässeriger Lösung: J. SCHEFFER, *B.* 15, 788.

Diffusion in Agar-Agar-Gallerte von Säuren $C_nH_{2n}O_2$, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure: VOIGTLÄNDER, *Ph. Ch.* 3, 334.

Specifisches Gewicht. — Specifisches Volumen.

Als specifisches Volumen bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht p und Dichte d, also die Gröfse $\frac{p}{d}$.

1. *Specifisches Volumen fester Körper.* SCHRÖDER (*B.* 10, 848, 1871) hat die specifischen Volume einer Reihe homologer Silbersalze bestimmt und dabei beobachtet, dass die specifischen Volume konstant um etwa 15,8 für jedes CH_2 wachsen:

Aehnlich verhalten sich einige Golddoppelsalze:

$(C_2H_5)_2NH . HCl . AuCl_3$ Spec. Vol. = 169,1
$(C_2H_5)_3N . HCl . AuCl_3$ „ „ = 200,3 } = 2 × 15,6.

Die ameisensauren Salze von Mg, Ca, Sr, Pb haben das gleiche spec. Volumen wie (2 Mol.) Ameisensäure (SCHRÖDER, *B.* 14, 21) und ebenso haben die Acetate von Mg, Sr, Zn, Cd, Pb, Mn, Ni dasselbe specifische Volumen wie (2 Mol.) Essigsäure (SCHRÖDER, *B.* 14, 1611).

Die specifischen Volume vieler Benzolderivate lassen sich als Multipla der *Stere* 5,91 auffassen (SCHRÖDER, *B.* 13, 566, 1613),

Beziehungen des specifischen Volumens der Körper im festen und flüssigen Zustande: SCHRÖDER, *B.* 14, 2516. Es lassen sich keine Gesetzmäfsigkeiten in der Volumveränderung wahrnehmen beim Uebergange der Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand (R. SCHIFF, *A.* 223, 250).

Specifisches Volumen flüssiger Körper. In der Fettreihe nimmt das spec. Gewicht der Glieder einer homologen Reihe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte ab. Das Gleiche hat LUGININ (*A. ch.* [4] 11, 453) an den Homologen des Benzols, in der aromatischen Reihe, nachgewiesen.

Die Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$ der Reihe C_nH_{2n+2} haben beim Schmelzpunkte fast einerlei spec. Gew. (im flüssigen Zustande). Dasselbe steigt nämlich nur von 0,773 bis auf 0,781 (KRAFFT, *B.* 15, 1720).

Experimentaluntersuchungen über spec. Volume: A. ZANDER (*A.* 214, 138; 224, 56). Spec. Volume der Formiate: SCHRÖDER (*B.* 14, 24); spec. Volume der Ester $C_nH_{2n}O_2$: ELSÄSSER (*A.* 218, 302); GARTENMEISTER (*A.* 233, 249.) JUNGFLEISCH (*J.* 1867, 36): spec. Volumen des Benzols, seiner Chlorderivate und Chloradditionsprodukte. Spec. Volumen der normalen Ester $C_nH_{2n}O_2$: GARTENMEISTER, *A.* 233, 301; der normalen Aether $C_nH_{2n+2}O$: DOBRINER, *A.* 243, 16; der normalen Jodide $C_nH_{2n+1}J$: DOBRINER, *A.* 243, 23; der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ und ihrer Aether: PINETTE, *A.* 243, 32.

Die specifischen Volume beim Siedepunkte sind für eine beträchtliche Anzahl von Körpern von KOPP bestimmt worden (*A.* 92, 1; 94, 267; 95, 307; 96, 153 und 303; 100, 19). KOPP kam zu folgenden Schlüssen (*A.* 96, 171):

1. Isomere Körper haben gleiches specifisches Volumen.

2. Bei homologen Gliedern einer Reihe wächst das spec. Volumen um 22 für jede Zusammensetzungsdifferenz CH_2.

Horstmann (*B.* 19, 1579) führt die Gründe auf, welche dagegen sprechen, die spec. Volume bei den Siedepunkten zu beobachten. Kopp (*A.* 250, 1) hält es für zweckmäſsiger, die spec. Volume bei den Siedepunkten in Vergleich zu ziehen.

Nicht nur bei den Siedepunkten, sondern auch bei anderen bestimmten Temperaturen, z. B. bei 0° und bei 100°, entspricht, in der nämlichen homologen Reihe, der Zusammensetzungsdifferenz $(CH_2)_n$ eine nahezu (aber nicht völlig) gleiche Differenz der spec. Vol. (Lossen, *A.* 243, 90). Ausnahmslos sind die C_3H_6 entsprechenden Volumdifferenzen bei den niederen Homologen etwas gröſser als bei den höheren. Bei der nämlichen Temperatur entspricht der Differenz $(CH_2)_n$ in heterologen Reihen meistens nahezu gleiche Volumdifferenz. — Bei verändertem Druck wächst das Molekularvolum viel weniger rasch als die Dampfspannung (Neubeck, *Ph. Ch.* 1, 663).

Die Molekularvolume metamerer Körper stimmen bald bei den Siedepunkten besser überein als bei gleichen Temperaturen, bald umgekehrt. Bei isomeren Verbindungen der aromatischen Reihe haben das gröſste Molekularvolumen die p-Verbindungen, das kleinste die o-Verbindungen, ein mittleres die m-Verbindungen. (Neubeck, *Ph. Ch.* 1, 666; Feitler, *Ph. Ch.* 4, 81).

Die ungesättigten Verbindungen mit ringförmiger Atomkette besitzen ein beträchtlich kleineres Molekularvolumen als diejenigen mit offener Kette und mehrfacher Bindung der Atome (Horstmann, *B.* 20, 778).

Nach R. Schiff (*A.* 220, 316) weichen, bei den Estern $C_nH_{2n}O_2$, die berechneten Zahlen von den beobachteten in sehr weiten Grenzen ab. Subtrahirt man das spec. Vol. der Verbindung von der Summe der spec. Volume der Komponenten, so erhält man für das spec. Vol. des Wassers Werthe von 8,85—24,26, und zwar sind diese Werthe um so kleiner, je gröſser das Molekulargewicht des Alkohols ist.

Das spec. Gewicht beim Siedepunkte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und ihrer Ester $C_nH_{2n}O_2$ läſst sich annähernd aus der Formel berechnen $\delta_s = \frac{M}{2(n+1).3,542}$, wo M = das Molekulargewicht und n = die Anzahl der Atome im Molekül der Verbindung bedeutet (Wiebe, *B.* 13, 1265). Für Essigsäure $C_2H_4O_2$ ist $\delta_s = \frac{M}{2(8+1).3,542} = 0,941$

Neuere, sorgfältig angestellte Beobachtungen von Brühl (*A.* 203, 268), Thorpe (*Soc.* 37, 378) und Weger (*A.* 221, 96) haben unzweifelhaft dargethan, daſs die Regeln von Kopp keine allgemeine Geltung haben. Namentlich kommt isomeren Körpern nicht das gleiche specifische Gewicht und daher auch nicht das gleiche specifische Volumen zu. Im Allgemeinen wachsen bei homologen Estern $C_nH_{2n}O_2$ die Differenzen der spec. Volume mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, während gleichzeitig die Siedepunktsdifferenzen abnehmen (Schröder, *B.* 13, 1561; Gartenmeister, *A.* 233, 307). Für gesättigte Verbindungen der Fettreihe findet Brühl: 1. daſs die sogenannten „normalen“ Verbindungen eine gröſsere Dichte haben, als die Iso- und tertiären Verbindungen, oder daſs von isomeren Körpern derjenige die gröſste Dichte besitzt, dessen Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen, geraden Linie erstreckt.

2. daſs derjenige isomere Körper die gröſste Dichte besitzt, welcher aus einer ununterbrochenen Kette von Kohlenwasserstoffresten besteht.

3. In gleichem Sinne, wie das spec. Gewicht, ändern sich auch die Siedepunkte und Brechungsindices der isomeren Körper, d. h. Körper von höherem spec. Gewichte haben auch einen höheren Siedepunkt und einen gröſseren Brechungsindex. (Aceton $CH_3.CO.CH_3$ und Propionaldehyd $CH_3.CH_2.CHO$ bilden übrigens eine Ausnahme: Aceton siedet höher als Propionaldehyd, hat aber eine kleinere Dichte und kleineren Brechungsindex als dieser.)

Durch Vergleichen der Molekularvolume von gesättigten und ungesättigten Verbindungen findet Schiff (*A.* 220, 291), dass jede doppelte Bindung (jede „Lücke“) das Molekularvolumen um 4 erhöht (vgl. Weger, *A.* 221, 102).

W. Lossen (*A.* 214, 81) hat die bis jetzt vorliegenden Bestimmungen der spec. Volume einer genauen Revision unterzogen und ist dabei zu dem Schluss gelangt, dass die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Aldehyde $C_nH_{2n}O$ ein kleineres spec. Volumen haben, als das nach Kopp's Regeln berechnete. Bei den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ fallen aber Theorie und Versuch sehr nahe zusammen.

Nach Zander (*A.* 224, 72, 85) nimmt das specifische Gewicht bei 0° der Normalfettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ stetig ab, aber auch die Differenzen in dem specifischen Gewicht nehmen ab. Bei den Alkoholen $C_nH_{2n}O$ steigt zwar das spec. Gewicht, aber die Differenzen nehmen auch hier ab. Das spec. Volumen beim Siedepunkte der Alkohole

$C_nH_{2n+2}O$ und Säuren $C_nH_{2n}O_2$ steigt anfangs um 22 für 1 CH_2, wächst aber dann um 0,1 für je 1 CH_2 (ZANDER, *A.* 224, 76).

Durch Vergleichen der spec. Volume der verschiedenartigsten Körper wurde KOPP darauf geführt, den Elementen in flüssigen organischen Verbindungen ein bestimmtes spec. Volumen zuzuschreiben.

Spec. Vol. des Kohlenstoffes = 11
" " Wasserstoffes = 5,5
" " Sauerstoffes = 7,8, wenn der Sauerstoff mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden ist,
" " " = 12,2 wenn der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.
" " Chlors = 22,8
" " Broms = 27,8
" " Jods = 37,5
" " Stickstoffes = 2,3 (in den Ammoniakbasen);
" " " = 8,6 (in den Nitroderivaten NO_2 = 33);
" " " = 17 (in den Cyanverbindungen);
" " Schwefels = 22,6, wenn der Schwefel mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden ist.
" " = 28,6, wenn der Schwefel mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.

Man erhält das theoretische spec. Volumen einer Verbindung durch Addition der spec. Volume der Elemente.

Weingeist $C_2H_5.OH$.
C_2 = 22
H_6 = 33
O = 7,8
= 62,8 (berechnet)
= 62,2 (beobachtet).

Essigsäure $CH_3.CO.OH$.
C_2 = 22
H_4 = 22
O = 7,8
O = 12,2
= 64,0 (berechnet)
= 63,7 (beobachtet.

Bei den aromatischen Verbindungen ist das beobachtete spec. Volumen kleiner als das nach KOPP berechnete (THORPE).

	Beob.	Ber.		Beob.	Ber.
C_6H_6	95,9	99,0	$C_6H_5.OH$	103,6	106,8
$C_{10}H_8$	149,2	154,0	$C_6H_5.CH_2.OH$	123,7	128,8

Die Differenz beträgt für C_6H_6, C_7H_8, C_6H_5Cl, $C_6H_5(OH)$, Thymol, Benzoësäure, Gaultheriaöl u. s. w. etwa 3,3, für Naphthol = 11,24, für Anthracen $C_{14}H_{10}$ = 13,24, für Phenanthren $C_{14}H_{10}$ = 12,3 (RAMSAY, *Soc.* 39, 46).

Höchst interessant ist die Thatsache, dass einigen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) ein verschiedenes spec. Volumen zukommt, je nach der Art, wie diese Elemente mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Es wird auf diese Weise möglich, aus dem spec. Volumen, also aus einer blofsen Bestimmung des spec. Gewichtes, die Konstitution von organischen Verbindungen zu ermitteln.

Aldehyd und Aethylenoxyd besitzen beide die Molekularformel C_2H_4O, es hat aber der Aldehyd ein spec. Vol. = 56,4, das Aethylenoxyd ein spec. Vol. = 50,6.

Je nachdem das Sauerstoffatom mit einer oder mit zwei Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, berechnen sich zwei verschiedene spec. Volume:

$CH_3.CHO$
C_2 = 22
H_4 = 22
O = 12,2
56,2

$CH_2 \cdot CH_2 > O$
C_2 = 22
H_4 = 22
O = 7,8
51,8

Demnach kommt dem Aldehyd die Formel $CH_3.CHO$ und dem Aethylenoxyd die Formel $\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix} > O$ zu, übereinstimmend mit der auf chemischem Wege ermittelten Konstitution dieser Körper.

Andere Werthe für das theoretische specifische Volumen der Elemente schlugen vor: BUFF (*A. Spl.* 4, 155); RAMSAY (*B.* 12, 1024); THORPE (*Soc.* 37, 393); SCHRÖDER (*P.* [2] 14, 15; *P.* [2] 16, 666).

Dass das spec. Vol. des Kohlenstoffatomes gleich dem von 2 Wasserstoffatomen sei, wird durch neue Versuche nicht bestätigt. Das für ein jedes Element berechnete spec. Vol. schwankt überhaupt viel zu sehr, je nach der Art der Ableitung, als dass es möglich wäre, jedem Element ein bestimmtes spec. Vol. zuzuschreiben (Lossen, *A.* 233, 316).

Theoretische Betrachtungen über spec. Volume: Mendelejew (*J.* 1858, 29); Tschermak (*A.* 112, 129 und 114, 25); Persoz (*J.* 1865, 29 und 33); Hinrichs (*J.* 1868, 26); R. Hermann (*J. pr.* [2] 13, 395; 17, 49).

Nach Lossen (*A.* 254, 50) lässt sich das Molekularvolumen (beim Siedepunkte) der organischen Verbindungen a priori berechnen aus den beiden Formeln:

$$\text{I. } C_n\, H_m\, O_p\ (\mu) = 10{,}45.\ n + 5{,}225.\ m + 10{,}45.\ p + \tfrac{1}{4}\,(n-2)^2 + 1{,}5.\ \mu$$
$$\text{II. } C_n\, H_m\, O_p\ (\mu) = 10{,}45.\ n + 5{,}225.\ m + 10{,}45.\ p + \tfrac{1}{4}\,(n-4)^2 + 1{,}5.\ \mu$$

wo die Formel I für Fettkörper, Formel II für aromatische Verbindungen gilt. μ bezeichnet die Zahl der Wasserstoffatome, welche an jedem in der Verbindung enthaltenen Alkyl $C_n\ H_{2n+1}$ fehlen. Für die chlorhaltigen und andere Verbindungen gelten die Werthe: Cl = 21,8; Br = 29,1; J = 39,6; S = 23,5; N = 7; CN = 30; NO_2 = 32,6; P^{III} = 25,9; P^{V} = 19,3.

Nach Berthelot (*A. ch.* [3] 48, 322) läſst sich das spec. Volumen einer Verbindung aus dem spec. Volumen ihrer Komponenten berechnen. Der Weingeist C_2H_6O verbindet sich mit Essigsäure $C_2H_4O_2$ zu Essigäther $C_4H_8O_2$, unter Austritt von Wasser.

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Spec. Vol. des Alkohols	=	62,2	
„ der Essigsäure	=	63,7	
		125,9	
„ des Wassers	=	18,8	
„ des Essigäthers	=	107,1	(berechnet)
	=	107,6	(beobachtet).

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Amagat (*J.* 1877, 70) hat die Zusammendrückbarkeit von Holzgeist, Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol u. s. w. bestimmt. Es liegen nur die Zahlenwerthe vor: allgemeine Folgerungen sind noch nicht abgeleitet worden.

Volumenveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

Beobachtungen an Alkohol und Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff u. s. w.: Bussy, Buignet (*J.* 1864, 68). Die beim Mischen indifferenter Flüssigkeiten auftretenden Volumveränderungen scheinen nur von der Konstitution der Körper abzuhängen (F. D. Brown, *Soc.* 39, 202).

Kohäsion.

Wilhelmy (*J.* 1864, 6) bezeichnet als Kapillaritätskoëfficienten (α) das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Kontaktlinie (1 mm) kapillar gehoben wird. Nach Wilhelmy haben homologe Substanzen gleiche Kapillaritätskoëfficienten. — Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem, chemischem Charakter gleiche Kapillaritätskoëfficienten.

R. Schiff (*A.* 223, 47) hat die Kapillaritätskonstanten a^2 (d. h. die Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius) der Flüssigkeiten beim Siedepunkte bestimmt. Bezeichnet a^2 die Kapillaritätskonstante, s = das spec. Gewicht beim Siedepunkte, m = das Molekulargewicht, so ist die gehobene Molekülzahl:

$$N = \frac{1000 . a^2 . s}{2m}.$$

Eine Vergleichung der Molekülzahlen N ergiebt, dass in Bezug auf die Kapillaritätskonstanten äquivalent ist:

$$C = H_2 \qquad O = H_3 \qquad Cl = H_7,$$

und es können also die Molekülzahlen der Verbindungen durch eine äquivalente Anzahl von Wasserstoffatomen ausgedrückt werden. Die Werthe dieser Wasserstoffatome ergeben sich aus der Gleichung:

$$\log y = 2{,}8155 - 0{,}00728\ x - \log x,$$

wo x = die Anzahl der Wasserstoffatome und y = die gehobene Molekülzahl N bedeutet.

Die Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (Mesitylen, Propylbenzol, Aethyltoluol) und die Ester $C_6H_{12}O_2$ (Butylacetat, Propylpropionat, Aethylbutyrat, Methylvalerianat) sind kapillaräquivalent, denn

$$C_9H_{12} = 9 \times 2 + 12 = 30 \text{ und } 6 \times 2 + 12 + 2 \times 3 = 30.$$

Bei den Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} ist $N = 12{,}6-13{,}0$, und bei den Estern $C_6H_{12}O_2$ ist $N = 12{,}6-12{,}9$, während nach obiger Gleichung $H_{30} = 13{,}1$ ist.

Valson (J. 1857 [2], 2; vrgl. auch Musculus, J. 1864, 5) untersuchte die Kapillarität von wässerigen Lösungen. Aus einer mit verschiedenen organ. Verbindungen angestellten Untersuchung folgert J. Traube (*B.* 17, 2303; *J. pr.* [2] 31, 177; 34, 292):

1. Die Steighöhe der Lösung eines Körpers nimmt ab mit wachsender Koncentration, und zwar sind bei gleichartiger Zunahme derselben die Steighöhen nicht gleich.
2. In homologen Reihen nimmt die Steighöhe ab mit wachsendem Molekulargewicht.
3. Isomere Körper, sogar von verwandter Konstitution, haben nicht nothwendig gleiche Steighöhen.

Sind h_α und h_{α^1} die Steighöhen der Lösungen eines Körpers mit dem Molekulargewicht m, in verschiedenen Koncentrationen, h_β und h_{β^1} die Steighöhen eines ihm verwandten Körpers mit dem Molekulargewicht m_1, in denselben Koncentrationen, so ist

$$\frac{h_\alpha}{m} - \frac{h_{\alpha^1}}{m_1} = \frac{h_\beta}{m} - \frac{h_{\beta^1}}{m_1} \text{ und also } \frac{h_\alpha}{h_\beta} - \frac{h_{\alpha^1}}{h_{\beta^1}} = \frac{m}{m_1},$$

d. h. die Steighöhenunterschiede der Lösungen je eines Körpers in verschiedenen, aber entsprechend gleichen Koncentrationen verhalten sich wie die Molekulargewichte der gelösten Körper. Es ist also möglich, das Molekulargewicht eines Körpers zu berechnen aus dem Molekulargewichte eines ihm homologen oder analogen Körpers und den Steighöhen der Lösungen beider Körper.

Nach Traube (*A.* 265, 45) wächst der Druck, welchen die auf die Einheit der Fläche wirkenden gelösten Moleküle ausüben, in homologen Reihen kapillar aktiver Stoffe beim Eintritt von je CH_2 im Verhältniss $1 : 3 : 3^2 : 3^3 \ldots$ In homologen Reihen ist das Verhältniss der Molekülzahlen, welche gleichen Druck auf die Flächeneinheit ausüben, von der Anzahl der aufgelösten Moleküle nahezu unabhängig und konstant.

Untersuchung über die Kapillarität organ. Verbindungen: Schall, (*B.* 17, 2555). Die Steighöhe in Kapillaren nimmt bis zum Kochpunkte der aufsteigenden Flüssigkeiten ab im Verhältniss der achtdrittelsten Potenz der specifischen Gewichte, und also die Kapillaritätskonstante um die elfdrittelste Potenz (Schall, *B.* 17, 2560; 18, 2032). Kennt man die Kapillaritätskonstante des Anfangsgliedes einer homologen Reihe (Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, Bromide $C_nH_{2n+1}Br$, Jodide $C_nH_{2n+1}J$), so lassen sich die Kapillaritätskonstanten der homologen Glieder berechnen (Schall).

Transpiration von Flüssigkeiten und Dämpfen.

Graham (*A.* 123, 90) bestimmte die Zeit (T), innerhalb welcher Flüssigkeiten unter dem Druck einer Atmosphäre durch eine Kapillarröhre durchfliefsen, und bezog diese Transpirationszeit auf die von Wasser, unter denselben Umständen, als Einheit. Er fand, dass bei homologen Verbindungen (Alkohole und Säuren der Fettreihe) die Transpiration mit steigendem Moleküle wächst.

Experimentaluntersuchungen über Zähigkeit von Flüssigkeiten: Přibram und Handl, *P., Beibl.*, 3, 329; Gartenmeister, *Ph. Ch.* 6, 524.

Nach Brühl (*B.* 13, 1530) brauchen isomere flüssige Körper um so mehr Zeit zum Durchfliefsen durch Kapillarröhren, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices derselben sind. Es steht somit die specifische Zähigkeit der organischen, flüssigen Verbindungen zu deren Konstitution in derselben Beziehung, wie die übrigen physikalischen Konstanten.

Nach Gartenmeister ist in homologen Reihen die Zähigkeit proportional dem Quadrate des Molekulargewichtes — und bei analogen Chlor-, Brom- und Jodderivaten ist die Zähigkeit proportional dem Molekulargewicht.

Innere Reibungskonstanten und spec. Zähigkeit organischer Flüssigkeiten: J. Traube, *B.* 19, 861, 1673. Für die Volume der Maximaltropfen von Flüssigkeiten einer homologen Reihe gelten dieselben Sätze wie für deren Steighöhen (Traube, *B.* 19, 1679).

Die innere Reibung wässeriger Lösungen wird vergröfsert bei den Säuren durch Substitution von H durch NO_2 oder CH_3. Eine Verkleinerung der inneren Reibung tritt bei Salzen ein, wenn H durch OH ersetzt wird. Bei den Natriumsalzen der Fettreihe entspricht eine verlangsamte Zunahme der inneren Reibung einer verlangsamten Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (Reyher, *Ph. Ch.* 2, 756).

Ausflusskoëfficienten homologer Alkohole: Guerout, *J.* 1875, 34.

Steudel (*P.* [2] 16, 383) hat aus der Transpiration der Dämpfe der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Haloïdester $C_nH_{2n+1}R$ die Reibungskoëfficienten (und daraus die Molekulargeschwindigkeit und die relativen Volume der Moleküle) dieser Körper berechnet.

Homologe Verbindungen besitzen nahezu die gleiche Reibungskonstante (Lothar Meyer, *P.* [2] 16, 394).

Innere Reibung verd. wässeriger Lösungen von Alkoholen u. s. w.: Arrhenius, *Ph. Ch.* 1, 288.

Oberflächenspannung. In wässerigen Lösungen von Alkoholen oder Säuren der Fettreihe mit gleicher Oberflächenspannung stehen die Volumprocente an Alkohol und Säure in einem konstanten Verhältniss, das unabhängig ist von der Spannung (Duclaux, *A. ch.* [5] 13, 100).

Transpiration von Dämpfen (Benzol): Lothar Meyer (*P.* [2] 8, 497). Von den Dämpfen der Ester $C_nH_{2n}O_2$ transpiriren beim Siedepunkte und bei 760 mm nahezu gleiche Volume (L. Meyer, Schumamn, *P.* [2] 13, 1). Bei den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und Haloïdestern $C_nH_{2n+1}R$ nimmt die Transpirationszeit mit steigendem Molekulargewicht zu. Von isomeren Körpern transpiriren die normalen Derivate am langsamsten und die tertiären Derivate am schnellsten (Steudel, *P.* [2] 16, 382).

Bestimmung der Reibungskoëfficienten von Dämpfen der Ester $C_nH_{2n}O_2$: Schumann, *P.* [2] 23, 387.

Winkelmann (*P.* [2] 23, 203) untersuchte die Diffusion der Ester $C_nH_{2n}O_2$ in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure. Er findet, dass die Diffusionskoëfficienten isomerer Ester nur geringe Unterschiede zeigen. In der Reihe der Homologen nehmen die Diffusionskoëfficienten mit wachsendem Molekulargewicht ab. Unter gleichen Umständen diffundirt in der gleichen Zeit die gleiche Gewichtsmenge der verschiedenen Dämpfe. Aus seinen Versuchen folgert Winkelmann ferner:

1. Die mittleren Wegelängen der Dampfmoleküle nehmen mit wachsendem Molekulargewicht bedeutend ab.
2. Durch jeden Zuwachs von CH_2 nimmt der Querschnitt der Molekularsphäre sehr nahe um eine konstante Gröfse zu.
3. Die Atome haben keine kugelförmige, sondern eine plattenförmige Anordnung.

Diffusion der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in Luft u. s. w.: Winkelmann, *P.* [2] 26, 105.

Siedepunkt.

Bestimmung des Siedepunktes. Bei Siedepunktsbestimmungen darf die Kugel des Thermometers nicht in den siedenden Körper tauchen, sondern nur in den Dampf desselben. Befindet sich nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers im Dampf — und dies findet bei Destillationen in Retorten gemeiniglich statt —, so wird natürlich der Siedepunkt einer Substanz zu niedrig gefunden, weil der aus dem Siedegefäfs herausragende Quecksilberfaden durch die umgebende Luft abgekühlt wird. Man nimmt deshalb die Bestimmung des Siedepunktes in langen Siedekölbchen (Fig. 11) vor, welche es gestatten, den Quecksilberfaden des Thermometers vollständig in den Dampf des sieden den Körpers einzutauchen.

Hochsiedende Körper verlangen natürlich lange Siedekölbchen und daher auch entsprechend viel Substanz. Stehen aber von dieser nur kleine Mengen zu Gebote, und muss man in kleinen Kölbchen destilliren, so benutzt man abgekürzte Thermometer, die über dem Quecksilbergefäfs eine Erweiterung haben, und wo die Theilung gleich mit 100° anfängt (Zincke, *A.* 161, 95).

Fig. 11.

Fig. 12.

Um den Fehler, welcher durch den aus dem Siedegefäfs herausragenden Quecksilberfaden bewirkt wird, zu eliminiren hat Rimbach (*B.* 22, 3072) Tabellen zusammengestellt.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach Kopp für je 2,7 mm unter 760 mm 0,1° dem (korrigirten) Siedepunkt hinzuaddiren. Diese Zahl gilt für Druckdifferenzen von 720—780 mm (Kahlbaum, *B.* 19, 3101; vgl. Landolt, *A. Spl.* 6, 175). Tabellen und Formel zur Korrektion von Siedepunkten bei verschiedenem Druck: Crafts, *B.* 20, 709.

Bei gröfserer Abweichung vom normalen Barometerstande ist es angezeigt, bei Siedepunktsbestimmungen, den Druck im Siedegefäfs zu steigern und auf die normale Höhe zu bringen. Ein dazu geeigneter Apparat ist von Bunte (*A.* 168, 140) beschrieben worden. Derselbe besteht aus einer Druckflasche von 20 cm Durchmesser und 5—6 l Inhalt, welche durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist (Fig. 12). In die eine Oeffnung ist ein kurzes Ableitungsrohr gesteckt, das vermittelst eines dicken Kautschukschlauches mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit der Vorlage kommunicirt. In die zweite Oeffnung passt ein anderes Ableitungsrohr, das durch Kautschuk und Klemmschraube verschlossen werden kann. In die dritte Oeffnung ist ein weites Glasrohr eingesetzt, das bis auf den Boden der Flasche reicht, 10 cm über dem Stopfen hervorragt und einen Kautschukschlauch trägt, durch den ein 60 cm langes Glasrohr luftdicht auf und ab geschoben werden kann. Dieses lange Rohr hat 6 cm von seinem oberen Ende zwei seitlich angeschmolzene Röhren d und e. In die Flasche giefst man Wasser und bringt das lange Steigrohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Flasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Nun bläst man durch b Luft durch, bis Wasser aus den seitlichen Ansatzröhren ausfliefst, und schliefst dann die Klemmschraube bei b. Das Ansatzrohr e wird mit einer Wasserleitung verbunden; während der Destillation fliefst fortwährend Wasser von e nach d.

Lothar Meyer's Druckregulator (*A.* 165, 303) gestattet, den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen.

Staedel und Hahn (*A.* 195, 218 und *B.* 13, 893) haben einen Apparat konstruirt, mit dem man Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei jedem beliebigen Druck, Ueberdruck und Unterdruck, vornehmen kann. Verbesserungen an diesem Apparat: Schumann, *P.* [2] 12, 44.

Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeiten: Siwolobow, *B.* 19, 795; durch Ermittelung der Dampfspannung: Jones, *Soc.* 33, 175.

Pawlewski (*B.* 14, 89) empfiehlt, bei Siedepunksbestimmungen ebenso wie bei Schmelzpunktsbestimmungen zu verfahren. Man bringt die Substanz in ein dünnwandiges Proberohr, auf das man ein Thermometer steckt. Das Proberohr wird hierauf in einen mit Glycerin u. s. w. gefüllten Kolben eingetaucht und der Kolben erhitzt. Trotz der geringen Menge ($^1/_2$—$1^1/_2$ ccm) der anzuwendenden Substanz erreicht das Thermometer bald einen konstanten Stand.

Für hochsiedende Körper benutzt man Luftthermometer (Berthelot, *A. ch.* [4] 13, 144; 15, 413; *Bl.* 29, 4). Das von Crafts (*A. ch.* [5] 14, 409) beschriebene Luftthermometer ist für chemische Zwecke (Destillationen etc.) besonders geeignet. — Thermometer von L. Andrews: *B.* 14, 2116.

Um die Angaben des Quecksilberthermometers auf solche des Luftthermometers zu reduciren, lässt sich die bis zu 200° richtige Korrektion = 0,000 154 . $(t-t_1)$. 0,000 143 anbringen, wo t die direkt abgelesene Temperatur bedeutet und t_1 die Temperatur eines Hülfsthermometers (nach Kopp) (Thorpe, *Soc.* 37, 158).

Der Siedepunkt einer chemischen Verbindung wird nicht unwesentlich beeinflusst von dem Material und der Beschaffenheit des Siedegefäfses. Auch erhält man verschiedene Werthe für den Siedepunkt, wenn die Verbindung destillirt, also in fortwährendem Sieden erhalten wird, oder wenn man die Dampfspannkraft derselben im Vakuum bestimmt. Leitet man während des Siedens einen Luftstrom durch die kochende Verbindung, so wird der Siedepunkt meistens etwas niedriger gefunden, als beim Kochen ohne Luftdurchleiten (Kahlbaum, *B.* 16, 2478; 17, 1245).

Gesetzmäfsigkeiten bei Siedepunkten. (Bei höherem Druck treten die Regelmäfsigkeiten schärfer hervor.) (Staedel, *B.* 13, 840.) 1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit zunehmendem Molekulargewicht. Sind die Homologen von analoger Struktur (d. h. sind die Kohlenstoffatome auf eine gleiche Art unter einander gebunden), so wächst der Siedepunkt um eine konstante Gröfse. Diese beträgt meistens 19—20° für je CH_2.

Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} der aromatischen Reihe steigt der Siedepunkt um 20° nur, wenn die Anlagerung von CH_2 (d. h. die Substitution von H durch CH_3) in der Seitenkette erfolgt. Geht die Anlagerung von CH_2 im Kern vor sich, so steigt der Siedepunkt um je 30° (Kopp, *A. Spl.* 5, 321).

Eine Steigerung des Siedepunktes um eine bestimmte Gröfse für jedes CH_2 ist nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Die Reihe der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ ist bis zum Gliede $C_{30}H_{60}O_2$ bekannt. Würde der Siedepunkt von der Ameisensäure an regelmäfsig um 19° steigen, so erhielte man für die Säure $C_{30}H_{60}O_2$ den theoretischen Siedepunkt 100 + 29 . 19 = 651°, eine Temperatur, welche nur sehr wenige organische Substanzen, ohne Zersetzung, vertragen. Die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten bei homologen Substanzen gelten natürlich nur, so weit die Flüchtigkeit der Substanzen reicht. Der Siedepunkt steigt also fortwährend, bis man an eine Grenze gelangt, bei welcher die Substanzen sich unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt verflüchtigen. In der Säurereihe $C_nH_{2n}O$ bildet bereits die Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ diese Grenze: die Laurinsäure ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar.

Untersucht man die Siedepunktsdifferenzen der homologen Reihe genauer, so findet man, dass die Differenzen selten konstant sind, sondern meistens mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnehmen (SCHORLEMMER, *A.* 161, 281; LINNEMANN, *A.* 162, 41; SCHUMANN, *P.* [2] 12, 43).

An den normalen Fettsäureestern $C_nH_{2n}O_2$ beobachtete GARTENMEISTER (*A.* 223, 298), dass die Siedepunkte metamerer Eester von einander verschieden sind. (Die Siedepunkte liegen in einer anfangs fallenden, dann steigenden Kurve.)

Siedepunkte der normalen Aether $C_nH_{2n+2}O$: DOBRINER, *A.* 243, 11; der Jodide $C_nH_{2n+1}J$: DOBRINER, *A.* 243, 23; der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ und ihrer Aether: PINETTE, *A.* 243, 32. Ganz allgemein beobachtet man, dass bei homologen Verbindungen, in denen die Alkyle an Sauerstoff gebunden sind, die Differenz zwischen einem Methyl- und Aethylderivate (um 5°) kleiner ist, als die Differenz zwischen Aethyl- und Propylderivaten. (GARTENMEISTER; DOBRINER; PINETTE, *A.* 243, 51; LOSSEN, *A.* 243, 64.)

Für die normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (d. h. solche, in denen jedes Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kolhenstoffatomen verbunden ist) hat GOLDSTEIN (*Ж.* 11, 154) eine allgemeine Formel berechnet, welche den Siedepunkt eines jeden Gliedes der Reihe liefert. Der (theoretische) Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n+2} ist:

$$= \frac{n-1}{n} . 380 + (n-1) . 19 - 340{,}0.$$

Der Siedepunkt steigt für je CH_2 um $19 + \frac{380}{n(n+1)}$. So siedet z. B. C_5H_{12} bei 39°, und für das folgende Glied C_6H_{14} erhöht sich der Siedepunkt um $19 + \frac{380}{5.6} = 31{,}6°$.

Diese Regelmäfsigkeit findet auch bei Kohlenwasserstoffen mit sekundären (aber analogen) Radikalen statt (GOLDSTEIN, *Ж.* 14, 45).
Vom Pentan C_5H_{12} (Siedep.: 30,5°) ausgehend, berechnet sich der Siedepunkt des analog konstituirten Hexans zu $30{,}5 + 19 + \frac{380}{5.6} = 62{,}6°$, und vom Hexan ausgehend jener des Heptans $= 62° + 19 + \frac{380}{6.7} = 90{,}0°$. Zwischen den isomeren Kohlenwasserstoffen von normaler und sekundärer Struktur findet eine konstante Siedepunktsdifferenz von 8,5 bis 8,6° statt.

Bei homologen Verbindungen wächst die Siedepunktsdifferenz mit dem Druck, bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden (WINKELMANN, *P.* [2] 1, 433; SCHUMANN, *P.* [2] 12, 40; vgl. KAHLBAUM, *Siedetemperatur und Druck*, Leipzig 1885, S. 115).

Isomere Körper haben verschiedene Siedepunkte. Je mehr Kohlenstoffatome unter einander gebunden sind, um so niedriger ist der Siedepunkt.

Bei sauerstoffhaltigen isomeren Körpern, von gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome, ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt (NAUMANN, *B.* 7, 206).

$C_5H_{12}O$	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2(OH)$	128 — 132°
	$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$	104 — 108°
	$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$	98,5 — 102°

Bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod steigt der Siedepunkt erheblich, für das erste eingetretene Chloratom meist um etwa 60°, dann nimmt aber die Siedepunktsdifferenz rasch ab (HENRY, *B.* 6, 734).

CH_3Cl	— 20°	$CH_3.CO_2H$	118°	$C_6H_5.CH_3$	111°
CH_2Cl_2	+ 40°	$CH_2Cl.CO_2H$	185°	$C_6H_5.CH_2Cl$	176°
$CHCl_3$	60°	$CHCl_2.CO_2H$	195°	$C_6H_5.CHCl_2$	208°
CCl_4	75°	$CCl_3.CO_2H$	195—200°	$C_6H_5CCl_3$	214°

Eine sehr auffallende Ausnahme bilden die Chlorderivate des Acetonitrils: bei den letzten Derivaten fällt der Siedepunkt (Henry):

$CH_3.CN$	81 — 82°
$CH_2Cl.CN$	123 — 124°
$CHCl_2.CN$	112 — 113°
$CCl_3.CN$	83 — 84°

Bei isomeren Chlorderivaten von analoger Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Chloratome an einander gelagert sind.

$CH_3.CH_2.CHCl_2$	85 — 87°
$CH_3.CCl_2.CH_3$	69,7°
$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	96,8°
$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	119°.

Von den beiden isomeren Chloriden $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und $CH_3.CCl_2.CH_2$ siedet dasjenige am niedrigsten, in welchem die Chloratome am meisten nach der Mitte der Atomkette gerückt erscheinen (ganz wie bei den sauerstoffhaltigen Isomeren, s. oben).

Was für das Chlor gilt, trifft natürlich auch beim Brom und Jod zu und gilt auch für die Vertretung von Wasserstoff durch einwerthige Radikale. Es ist nur eine weitere Bestätigung dieser Gesetzmäſsigkeit, wenn in der aromatischen Reihe die Orthoderivate (mit benachbarter Lagerung der den Wasserstoff im Benzol vertretenden Elemente oder Atomgruppen) sich durch ihre gröſsere Flüchtigkeit von den isomeren Paraderivaten unterscheiden. (In letzteren liegen die substituirenden Elemente oder Gruppen am weitesten auseinander.)

Die Haloïdderivate des Aethans C_2H_6 und Aethylens C_2H_4, mit gleicher Lagerung des Haloïds, zeigen eine konstante Siedepunktsdifferenz von 30° für die Chlorderivate, 23° für die Brom- oder Chlorbromderivate und 16° für die Jodderivate (Sabanejew, *A.* 216, 243).

Nach Mills (*Phil. Mag.* [5] 17, 180, [1884]) lässt sich der Siedepunkt von Verbindungen mit x-Atomen Kohlenstoff und primären Radikalen nach der Formel:

$$\frac{\beta\,(x - c)}{1 + \gamma\,(x - c)}$$

berechnen. Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ist:

bei geradem x: $\beta = 39{,}315$; $\gamma = 0{,}070\,753$; $c = 3{,}94$
bei ungeradem x: $\beta = 38{,}992$; $\gamma = 0{,}070\,564$; $c = 3{,}92$.

Trägt man die Siedepunkte bei verschiedenem Druck in ein Koordinatennetz ein, so überzeugt man sich, daſs der Ausdruck $\frac{S - S_1}{p - p_1}$ nichts anderes ist, als die Tangente des Winkels, welchen die durch die Endpunkte der Ordinaten S u. S_1 gehende gerade Linie mit der Abscissenaxe bildet. (Naumann, *B.* 18, 974). Die Siedepunktsdifferenzen zweier Körper nehmen mit steigendem Druck zu.

In vielen Fällen lässt sich der Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten ihrer Komponenten berechnen. Geschieht die Vereinigung zweier Körper unter Wasseraustritt, so ist für das austretende Wassermolekül 122° (und nicht 100) in Abzug zu bringen (Persoz, *J.* 1865, 33; vrgl. Mendelejew, *J.* 1858, 30).

$C_2H_6O + C_2H_4O_2 - H_2O = C_4H_8O_2$
Weingeist Essigsäure Essigäther
78,4 + 118,1 — 122 = 74,5° (gef. = 73°)

$2C_2H_6O - H_2O = C_4H_{10}O$
Alkohol Aether
2 × 78,4 — 122 = 34,8° (gef. = 35°).

Berechnung der Siedepunkte von Alkoholen: Flawitzky, *B.* 20, 1948.

Wie es scheint, ist die absolute Temperatur des Siedepunktes, bei gewöhnlichem Druck, dem Ausdehnungskoëfficient bei 0° umgekehrt proportional (De Heen; R. Schiff, *A.* 234, 349).

Für die Glieder einer homologen Reihe ist das Verhältniss der absoluten Siedetemperatur bei verschiedenem Druck ein konstantes (M. Wildermann, *B.* 23, 1258).

Beziehung des Siedepunktes zum specifischen Volumen. Bedeutet M. das Molekulargewicht einer flüssigen organischen Verbindung, α deren mittleren Ausdehnungskoëfficienten, d das spec. Gewicht bei 0°, n die Anzahl der Atome im Molekül der Verbindung

und T den absoluten Siedepunkt, so ist für die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und deren Ester $C_nH_{2n}O_2$:

$$\frac{A \cdot \alpha \cdot T}{d} = n. \text{ konst.}$$

wo die Konstante mit steigendem Molekulargewichte von 3,1—3,7 zunimmt (Wiebe, *B.* 13, 1263).

In jeder homologen Reihe, gebildet aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ oder deren Ester, ist das Produkt der absoluten Siedetemperatur mit den bei beliebiger Temperatur genommenen Ausdehnungskoëfficienten nahezu konstant (De Heen, *P.* Beibl. 1881, 106).

Specifische Remission. Mit diesem Namen belegt Kahlbaum (Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, Leipzig, 1885 S. 72; *B.* 16, 2481; 18, 2100; vgl. dagegen: Ramsay, Young, *Bl.* 18, 2855) das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme. Ist der Siedepunkt einer chemischen Verbindung bei p (760 mm) = S und bei p_1 mm = S_1, so ist die spec. Remission = $\frac{S - S_1}{p - p_1}$.

Die Versuche ergeben einen Unterschied von 0,01 der specifischen Remission für 0 mm Druck (und eine Differenz der Siedetemperaturabnahme von 7,6°) für einen Unterschied in der Zusammensetzung um CH_2. Diese Aenderung der spec. Remission kann nur eine angenäherte sein (Schumann, *B.* 18, 2088). Die specifische Remission ändert sich direkt proportional dem Siedepunkte.

Fraktionirte Destillation. Unterwirft man ein homogenes Gemisch von Flüssigkeiten der Destillation aus einer Retorte, so gelingt es nur sehr allmählich, eine Trennung der Körper von verschiedenem Siedepunkte zu bewirken. Destillirt man z. B. das rohe „Benzol" des Steinkohlentheers (ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe C_6H_6 — Siedep. 80°; C_7H_8 — Siedep. 110°; C_8H_{10} — Siedep. 140°; C_9H_{12} — Siedep. 170°), so steigt der Siedepunkt nicht etwa von 80° gleich auf 110° und dann wieder auf 140° etc., sondern das Thermometer steigt fortwährend und gleichmäfsig. Drückt man den Gang der Destillation (die von 10° zu 10° überdestillirten Antheile) graphisch aus (auf der X-Axe etwa die Siedepunkte, auf der Y-Axe die Mengen der überdestillirten Antheile), so erhält man als Kurve eine gerade Linie. Erst durch eine oft wiederholte fraktionirte Destillation sammeln sich gröfsere Antheile bei den charakteristischen Siedepunkten.

Das Fraktioniren führt man in der Weise aus, dass man — je nach der Menge Substanz — die von 5 zu 5° oder von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auffängt. Für Steinkohlenbenzol würde man daher z. B. die Antheile von 80—90°, 90—100°, 100—110°, 110—120° etc. haben. Dieselben werden zu Anfang ziemlich gleich sein. Nun beginnt die zweite Destillation: man giefst die Portion von 80—90° in die Retorte und fängt wiederum auf, was bei 80—90° übergeht. Weil der Antheil von 80—90° aus Benzol (Siedep.: 80°) und Toluol (Siedep.: 110°) besteht, so bleibt natürlich bei der zweiten Destillation, wenn der Siedep. auf 90° gestiegen, noch Flüssigkeit im Siedegefäfs zurück. Zu diesem Rückstand giefst man die Portion 90—100°. Weil diese schon bei 80° siedendes Benzol enthält, wird sie nun unter 90° zu destilliren anfangen. Was unter 90° übergeht, fängt man im ersten Sammelgefäfs (80—90°) auf. Dann folgt die Portion 90—100°; bei 100° unterbricht man die Destillation und giefst zum Rückstande jenen Antheil, der das erste Mal bei 100—110° überging etc. Dieses „Fraktioniren" wird so oft wiederholt, bis sich gröfsere Flüssigkeitsmengen bei bestimmten Temperaturintervallen ansammeln. Dann destillirt man in engeren Grenzen (von 5 zu 5°, von 2 zu 2° oder von 1 zu 1°), bis die in einem bestimmten Temperaturintervall übergehenden Antheile sich nicht mehr verändern.

Der Weg, welchen die gemischten Dämpfe in einer Retorte zurücklegen, ist sehr kurz, und es wird daher immer ein sehr erheblicher Antheil des höher siedenden Körpers mit den Dämpfen des niedriger siedenden fortgerissen. Daraus erklärt sich, warum das Fraktioniren aus Retorten so sehr langsam erfolgt. Um schneller zum Ziele zu gelangen, empfahl Würtz (*A.* 93, 108), die Destillation in Kolben vorzunehmen und auf dieselben eine mit zwei Kugeln versehene Röhre aufzusetzen, an welche eine seitliche Entwickelungsröhre angelöthet ist. In den Kugeln kondensirt sich die weniger flüchtige Substanz und fliefst in den Kolben zurück. Eine sehr wesentliche Verbesserung an den Würtz'schen Sioderöhren brachte Linnemann (*A.* 160, 195) dadurch an, dafs er in die Röhre zwischen den Kugeln Stücke von Platindrahtnetz übereinander einführte. Ein Uebelstand an den Linnemann'schen Röhren war, dass die schwerer flüchtigen Antheile nicht rasch genug in das Siedegefäfs zurückfliefsen konnten und sich auf den Platinnetzen ansammelten. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man durch die Drahtnetze eine Röhre steckt, die oben trichterförmig erweitert ist und über das oberste Drahtnetz hervorragt, unten aber sehr fein ausgezogen ist und unter dem tiefsten Drahtnetze mündet (Belohoubek,

Fr. 20, 517). GLINSKY (*Ж.* 6, 312) wendet zu gleichem Zweck ein seitliches Abflussrohr an, in welchem ein kapillar ausgezogenes Röhrchen eingeschmolzen ist (Fig. 13).

Für Flüssigkeiten, die unter 150° sieden, ist das GLINSKY'sche Siederohr 40—50 cm lang und 1,2—2 cm breit. Es enthält fünf bis sechs Platinnäpfchen, und die kapillare Oeffnung im Seitenrohr hat $^1/_2$ bis 1 mm im Durchmesser. — Für höher siedende Körper ist die Röhre entsprechend kleiner.

Nach dem gleichen Princip wie die GLINSKY'schen Sideröhren sind auch jene von HENNINGER und LE BEL (*B.* 7, 1084) konstruirt.

HEMPEL (*Fr.* 20, 502) empfiehlt, auf den Siedekolben eine lange und weite Glasröhre aufzusetzen, welche mit Glasperlen von 4 mm Durchmesser angefüllt ist. In das obere Ende dieser Röhre ist ein |⁀-förmiges Ableitungsrohr für die Dämpfe und das Thermometer eingefügt.

Nach vergleichenden Versuchen, die KREIS (*A.* 224, 268) ausführte, gelingt die Trennung durch Fraktioniren von Körpern, die unter 100° sieden, am besten mit dem HEMPEL'schen Apparat. Bei dem WÜRTZ'schen Siederohr bewirken vier Kugeln nicht mehr als zwei Kugeln.

Zur besseren Trennung eines zu fraktionirenden Gemenges empfiehlt WINSSINGER (*B.* 16, 2640), in den Dampf des siedenden Körpers ein Rohr einzuführen, durch welches

Fig 13. Fig. 14. Fig. 15.

man — je nach dem Siedepunkte des Körpers — Wasser oder Quecksilber durchfliefsen lässt. Man regulirt den Zufluss dieser Kühlmittel durch einen Hahn und kann dadurch eine beliebige Kondensation der Dämpfe bewirken. Das Rohr A (Fig. 14) wird auf das Siedegefäfs gesteckt. In diesem Rohre befindet sich das unten zugeschmolzene Rohr B, in welches man durch das Rohr C Wasser oder Quecksilber einfliefsen lässt. Das erwärmte Wasser fliefst durch G ab. D wird mit dem Kühler verbunden; E ist ein Thermometer. Die Wirksamkeit des Apparates wird bedeutend erhöht, wenn man das Rohr mit Draht oder Drahtnetz umwickelt, so dass sich darauf Flüssigkeit ansammeln kann (CLAUDON, *Bl.* 42, 613).

Für Arbeiten in gröfserem Mafsstabe eignet sich der Apparat von WARREN (*A. Spl.* 4, 52). In demselben gelangen die Dämpfe aus dem Siedegefäfs zunächst in ein Schlangenrohr, das sich in einem Kühlgefäfs befindet, und dann erst in den Kühler und in die Vorlage. Im Schlangenrohr kondensiren sich die höher siedenden Dämpfe und fliefsen in das Siedegefäfs zurück. Das Kühlfass wird mit Wasser oder Oel gefüllt und kann auf beliebige Temperatur erhitzt werden. Damit die kondensirten Dämpfe aus dem Schlangenrohr bequem in das Siedegefäfs zurückfliefsen können, empfehlen PIERRE und PUCHOT (*A.* 163, 255), die Verbindungsröhre zwischen Schlangenrohr und Siedegefäfs in zwei Aeste

zu theilen: der obere weitere Ast dient für den Dampf, der untere engere für die rückfliefsende Flüssigkeit.

Um das beim Sieden lästige Stofsen zu vermeiden, bringt man nach H. MÜLLER (*J.* 1869, 67) etwas Natriumamalgam oder (für saure Flüssigkeiten) Natriumzinn in das Siedegefäfs. Auch kann man während der Destillation durch ein bis auf den Boden des Siedegefäfses reichendes kapillar ausgezogenes Rohr Gase (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) einleiten. — BUTLEROW empfiehlt, gepulverten Talk in das Siedegefäfs zu streuen.

Beseitigung des unregelmäfsigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten: GERNEZ, *J.* 1878, 37.

Apparat zum fraktionirten Destilliren: PORRO, *G.* 11, 282.

Destillation im Vakuum. In dem Apparate von THORNE (*B.* 16, 1327) (Fig. 15) ist die Vorlage e 10—12 cm lang, 10—12 mm breit und unten zu einer 4 cm langen Röhre ausgezogen. In d wird der Apparat mit dem Siedegefäfs verbunden und in i mit der Luftpumpe, doch schaltet man zwischen i und der Pumpe eine leere Flasche von 2—3 l Inhalt ein. b ist ein Dreiwegehahn, welcher sowohl h mit k verbindet, als auch Luft in m eintreten lässt. Sowie der Apparat leer gepumpt ist, schliefst man den Hahn c und destillirt. Das Destillat sammelt sich in e. Oeffnet man c, so fliefst das Destillat nach m. Ist das Destillat sehr zähflüssig, so schliefst man den Hahn a, öffnet den Hahn b und pumpt. Will man eine neue Vorlage (m) anbringen, so schliefst man a und c und läfst durch b Luft in m eintreten.

Apparate von LOTHAR MEYER: *B.* 20, 1834; BRÜHL, *B.* 21, 3339; WISLICENUS, *B.* 23, 3292; H. SCHULZ, *B.* 23, 3569.

Apparat mit Druckregulator: L. GODEFROY, *A. ch.* [6] 1, 138.

Viele Körper, die sich beim Sieden an der Luft zersetzen, lassen sich, unter vermindertem Druck, unzersetzt überdestilliren. Man benutzt diesen Umstand mit Vortheil zur Abscheidung und Reindarstellung (durch Fraktioniren) sehr hochsiedender Körper. Die Siedetemperatur nimmt ausnahmslos erst für Drucke unter 50 mm bedeutend ab, so dass ein Arbeiten im luftverdünnten Raume erst dann von Vortheil ist, wenn man bis zu einem Druck von 25 mm und darunter gelangen kann (KAHLBAUM, *Siedetemperatur und Druck*, Leipzig 1885, S. 72). Im Allgemeinen ist die der Druckabnahme entsprechende Temperaturabnahme für atomreiche Moleküle gröfser als für atomärmere.

Unterwirft man ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, der Destillation, so ist das Verhältniss, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben abhängig, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile (WANKLYN, *A.* 128, 328; BERTHELOT, *A.* 128, 321). Werden gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen destillirt, so wird die übergehende Menge für jeden Bestandtheil gefunden durch Multiplikation der Tension seines Dampfes (bei dem Siedepunkte der Mischung) mit der Dampfdichte. Daher kann es kommen, dafs bei der Destillation zweier verschieden flüchtiger Substanzen die weniger flüchtige Substanz rascher überdestillirt, als die flüchtigere. Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedep.: 48°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep.: 78°) verhält sich wie ein homogenes Gemisch: es siedet konstant bei 43—44° und behält bei der Destillation die gleiche Zusammensetzung.

BROWN (*Soc.* 39, 315) fand obige Schlüsse für das Gemenge von CCl_4 und CS_2 nicht bestätigt. Die Zusammensetzung der aus der kochenden Mischung entweichenden Dämpfe war unabhängig vom Druck beim Sieden. Die übergehenden Mengen (x und x_1) der beiden Flüssigkeiten standen im Verhältniss $\frac{x}{x_1} = \frac{W_1.T_1}{W.T}$, wo W und W_1 die Gewichtsmengen beider Flüssigkeiten im ursprünglichen Gemisch und T und T_1 die Tensionen beider Körper bei der Siedetemperatur des Gemiches bedeuten.

Lässt man die Dämpfe eines Gemisches zweier Körper, die in jedem Verhältnisse mit einander mischbar sind und chemisch nicht auf einander einwirken (CCl_4 und CS_2, C_6H_6 und CS_2, C_6H_6 und $C_2H_4Br_2$, CS_2 und $C_2H_5.OH$), unter konstantem Druck destilliren und leitet die Dämpfe durch ein auf konstanter Temperatur gehaltenes Schlangenrohr, so hat das Destillat dieselbe Zusammensetzung wie der Dampf, der aus einer Mischung entweicht, welche bei derjenigen Temperatur siedet, die das Schlangenrohr hat (BROWN, *Soc.* 39, 521). Lässt man indessen die Dämpfe von wässerigem Alkohol durch das Schlangenrohr bei 78° streichen, so ist das Destillat wohl konstant zusammengesetzt, hält aber nur 90,7% Alkohol.

Aus der Thatsache, dass die Dampfdichte des Wassers klein, jene vieler hochsiedenden ätherischen Oele und festen Körper (Naphtalin u. a.) sehr hoch ist, erklärt sich auch die bekannte Erscheinung, dass ätherische Oele, Naphtalin etc. sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen.

Konowalow (*P.* [N. F.] 14, 34) bestimmte die Tension von Gemischen aus Wasser und von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$, sowie aus Wasser und den Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Aus seinen Versuchen folgt, dass jedes Gemisch, dem ein Maximum oder Minimum der Spannkraft entspricht, bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung hat wie sein Dampf. Solche Gemische besitzen demnach einen konstanten Siedepunkt.

Hierher gehören noch folgende Thatsachen: 1. Aus einem nahezu absoluten Alkohole geht bei der Destillation zunächst ein Theil des weniger flüchtigen Wassers über (Soubeiran, *A.* 30, 360).

2. Aus einem Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, in welchem Letzteres nicht sehr vorwiegt, destillirt zuerst das am schwersten flüchtige Triäthylamin über.

3. Ein Gemisch äquivalenter Mengen Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2$ (Siedep.: 131,6°) und Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ (Siedep.: 141,6°) siedet konstant bei 134° und lässt sich nicht durch Destillation trennen (Bauer, *A. Spl.* 1, 250).

Wenn eine Mischung von verschiedenen festen und flüssigen Körpern zwei Schichten bildet, so sind Dampfspannung und Zusammensetzung der Dämpfe von beiden Schichten gleich (Konowalow, *P.* [N. F.] 14, 224). Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt daher bei der Destillation meist einen konstanten Siedepunkt, der niedriger ist, als jener der flüchtigen Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff CS_2 (Siedep.: 47°) und Wasser siedet bei 43° (Kundt, *J.* 1870, 49). Ein Gemenge von Wasser und Isoamylalkohol (Siedep.: 135°) siedet konstant bei 96° und geht dabei im beständigen Verhältniss von 2 Vol. Wasser auf 3 Vol. Isoamylalkohol über (Pierre, Puchot, *J.* 1871, 39). Ein Gemenge von Wasser und Isobutyljodid (Siedep.: 122,5°) siedet konstant bei 96° und liefert ein Destillat, in welchem sich jederzeit auf 21 Vol. Wasser 79 Vol. Isobutyljodid finden (Pierre, *J.* 1872, 38). Das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol siedet bei 90.5°, und im Destillate befinden sich auf 1 Vol. Wasser 5 Vol. Isobutylalkohol. Wasser und Normalbutylalkohol sieden bei 93° und liefern ein Destillat mit 2 Vol. Butylalkohol auf 1 Vol. Wasser (Fitz, *B.* 11, 42).

Naumann hat ähnliche Beobachtungen auf eine gröfsere Zahl von Verbindungen ausgedehnt und gefunden, dass allgemein der konstante Siedepunkt des Gemisches niedriger liegt als jener des flüchtigeren Bestandtheiles, und dass das in Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ein konstantes ist (*B.* 10, 1421, 1819, 2014). Dieses Mengenverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannung der beiden Bestandtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur (Naumann, *B.* 10, 2099).

Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheiles im Destillat, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung bei t° und b mm, so ist:

$$\frac{p}{P} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}.$$

Ist das Molekulargewicht (m) des einen Körpers bekannt, so lässt sich das Molekulargewicht M des anderen Körpers berechnen. Es ist:

$$M = \frac{m \cdot G \cdot p}{g \cdot P}.$$

Es ist also möglich, durch eine blofse Destillation, das Molekulargewicht vieler Körper festzustellen. Am bequemsten ist es, die Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf zu bewirken; dann ist m = 18. Man bestimmt die Gewichte der beiden überdestillirten Körper und notirt die Temperatur der übergehenden Dämpfe, sowie den Barometerstand.

Beispiel. Bei der Destillation von Naphtalin im Dampfstrome gingen bei 98,2° (korr.) und 733 mm (korr.) über: 49,4 g Wasser und 8,9 g Naphtalin. Da P = b — p ist, so hat man: Tension des Wasserdampfes bei 98,2° = 712,4 mm; also Tension des Naphtalindampfes = 733 — 712,4 = 20,6 mm. Das Molekulargewicht des Naphtalins ist demnach:

$$M = \frac{18 \cdot 8{,}9 \cdot 712{,}4}{49{,}4 \cdot 20{,}6} = 113 \text{ (ber. = 128).}$$

Die wässerigen Lösungen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ folgen bei der Destillation dem Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a+e}$, wo a und e die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen (DUCLAUX, *J.* 1878, 38). m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. — Für Ameisensäure und Essigsäure gilt die Formel $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{e}$. In verdünnten und koncentrirten Lösungen finden Abweichungen vom Gesetz statt.

Apparate zur Bestimmung der Dampftension: MAIN *Fr.* 17, 335; HANDL, PŘIBRAM; *Fr.* 17, 336; JONES, *Fr.* 19, 65.

Dampftensionen homologer Verbindungen. LANDOLT (*A. Spl.* 6, 139) bestimmte die Damptension der homologen Säuren $C_nH_{2n}O_2$; SCHUMANN (*P.* [2] 12, 46) jene der homologen Ester $C_nH_{2n}O_2$. Dampftension halogensubstituirter Aethane: STAEDEL, *B.* 13, 839; 14, 2559.

Die Molekulardurchmesser der Dämpfe von homologen Flüssigkeiten, beim Kochpunkte unter Atmosphärendruck, verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten (SCHALL, *B.* 18, 3059).

Kritische Temperatur. Die kritischen Temperaturen (T) homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedepunkten (t) um eine konstante Differenz; d. h. es ist T = t + konst. Für die Ester $C_nH_{2n}O_2$ ist die konst. = 182,3° (PAWLEWSKI, *B.* 15, 460; *B.* 15, 2462; vgl. dagegen: BARTOLI, *G*, 14, 540). Isomere Ester besitzen gleiche oder nahezu gleiche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen (Alkoholen) ist dies nicht der Fall (vgl. SCHMIDT, *A.* 266, 166). Nach NADESCHDIN (*Ж.* 14, [2] 620) unterscheiden sich die kritischen Temperaturen isomerer Körper um ebenso viel wie die Siedepunkte.

Körper, in denen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen, als isomere Substanzen, in denen solche Bindungen nicht vorkommen. Die kritische Temperatur Tm einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist $Tm = \frac{n \cdot T + (100-n) \cdot T^1}{100}$, wo n und (100 — n) das procentische Mischungsverhältniss der Bestandtheile, T und T^1 die kritischen Temperaturen derselben bedeuten. Aus dieser Formel kann die kritische Temperatur eines hoch siedenden Körpers berechnet werden, sobald die kritische Temperatur eines leichter flüchtigen Gemisches von bestimmter Zusammensetzung bekannt ist, und ebenso die kritische Temperatur des leichter flüchtigen Bestandtheils (PAWLEWSKI). Sind umgekehrt die kritischen Temperaturen zweier Körper bekannt, und ist die kritische Temperatur eines Gemisches derselben gegeben, so lässt sich die Zusammensetzung des Gemisches berechnen. Mischungen aus mehreren Körpern verhalten sich ganz gleichartig, wie solche aus zwei Bestandtheilen.

Beziehung zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit und Molekulargewicht bei Flüssigkeiten. Unterwirft man zwei Flüssigkeiten einem Sieden bei der Kochtemperatur einer jeden von ihnen, unter möglichst gleichmäfsigen Verhältnissen, und bestimmt die Verdampfungszeiten gleicher Volume, so findet man, dass in vielen Fällen die Verdampfungszeiten umgekehrt proportional den Molekulargewichten der Flüssigkeiten sind (SCHALL, *B.* 16, 3011; 17, 1044) (Apparat zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeiten: SCHALL, *B.* 17, 2199, 2206). Sind m und m_1 die Molekulargewichte, t und t_1 die Verdampfungszeiten zweier Flüssigkeiten, so ist:

$$m = \frac{m_1 \cdot t_1}{t}.$$

Es kann also durch Bestimmung der (relativen) Verdampfungszeit das Molekulargewicht von Verbindungen berechnet werden.

Schmelzpunkt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Man zieht eine Glasröhre fadenförmig aus und saugt die geschmolzene Substanz in das ausgezogene Ende ein. Bei hochschmelzenden Substanzen tritt zu rasch Erstarren ein; man führt dann zweckmäfsiger die Substanz in den weiteren Theil der Röhre ein und bewirkt durch Klopfen oder Schmelzen, dass die Substanz in das ausgezogene Ende der Röhre gelangt. Die ausgezogene Spitze wird nun zugeschmolzen und die Substanz in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bechergläschen, in welches ein Thermometer taucht, erhitzt, bis Schmelzung eintritt.

Zuweilen erstarrt die in das Kapillarrohr eingeschmolzene Substanz nur sehr langsam. Dann berührt man den flüssigen Faden der Substanz mit einem Platindraht, der vorher

in die feste Substanz eingetaucht gewesen ist. Statt eines geraden Substanzrohres benutzt Piccard (*B.* 8, 687) ein U-förmig gebogenes Rohr. In den weiteren Schenkel desselben bringt er die Substanz und schmilzt diese, so dass sie die kapillare Röhre abschließt (bei a — Fig. 16). Dann wird der weitere Schenkel abgeschmolzen und die Substanz erhitzt. Die in b eingeschmolzene Luft treibt im Momente des Schmelzens die Substanz mit Gewalt heraus. (Das kapillare Rohr c bleibt oben offen.) Sollte sich die geschmolzene Substanz beim Erkalten stark kontrahiren, und Luft von c nach b dringen, so giebt man in b zur Substanz einen Tropfen Quecksilber.

Fig. 16. Fig. 17.

Für hochschmelzende Körper empfehlen Anschütz und Schultz (*B.* 10, 1800), das mit der Substanz gefüllte Kapillarrohr in ein Probeglas zu bringen, welches in ein Kölbchen eingelöthet ist (Fig. 17). Das Kölbchen wird mit Schwefelsäure gefüllt und auf den Boden des Probeglases etwas Asbest gelegt. Das Thermometer kommt in das Probeglas. Nach vollendetem Gebrauche verschließt man das Kölbchen durch ein Chlorcalciumrohr c. Verwendet man ein Kölbchen mit 200 mm langem Halse und füllt das Kölbchen bis zur halben Höhe des Halses mit Vitriolöl, so kann der ganze Quecksilberfaden des Thermometers auf die gleiche Temperatur erhitzt werden, und die beobachteten Schmelzpunkte sind dann korrigirte (Roth, B. 19, 1971). Nach Crafts (*Am.* 5, 337) liefert die Bestimmung von Schmelzpunkten in Luftbädern keine zuverlässigen Resultate.

E. Kopp (*B.* 5, 645) bringt die zu schmelzende Substanz direkt auf, in einem Bechergläschen befindliches, Quecksilber und bedeckt sie mit einem Trichterchen.

Löwe (*Fr.* 11, 211) taucht einen Platindraht in die geschmolzene Substanz und bringt den so mit Substanz überzogenen Draht in ein Quecksilberbad. Der Draht ist mit dem Zinkpol eines galvanischen Elementes verbunden, während der andere Pol mit dem Quecksilber verbunden ist. Andererseits stehen Draht und Quecksilber mit einer Läutglocke in Verbindung. Man erhitzt das Quecksilber und beobachtet seine Temperatur durch ein in dasselbe gesetztes Thermometer. Sobald die Substanz schmilzt, wird die galvanische Leitung hergestellt, und ertönt die Glocke. — Wolff (*Fr.* 15, 472) erhielt sehr übereinstimmende Resultate mit dem Apparate von Löwe, unter Anwendung eines bogenförmig gebogenen dünnen Platindrahtes. Einen ähnlichen Apparat beschreibt Chrystomanos (*B.* 23, 1093).

Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes: Loviton, *Bl.* 44, 613.

Bestimmung des Schmelzpunktes von sehr niedrig schmelzenden Körpern: Gauthier, *A. ch.* [4] 17, 173. Einfache Vorrichtung dazu: Krafft, *B.* 15, 1694.

Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

Um den Einfluss der Kapillarität bei den Schmelzpunktsbestimmungen in engen Röhren aufzuheben, bringen Cross und Bevan (*Soc.* 41, 111) die Substanz in die 1½ mm tiefe und 2 mm breite Ausbauchung eines Platinbleches (Fig. 18), in das eine Oeffnung A, dem Thermometer entsprechend, eingeschnitten ist. Die Substanz wird geschmolzen und in die geschmolzene Substanz ein L-förmig gebogener, abgeplatteter feiner Platindraht eingetaucht, der in einen Glasschwimmer (Fig. 20) eingeschmolzen ist. Man steckt nun das Thermometer in die Oeffnung A, bringt das Ganze in ein mit Quecksilber gefülltes Becherglas

(Fig. 19) und erhitzt das Quecksilber. So wie die Substanz schmilzt, steigt der Glasschwimmer an die Oberfläche des Quecksilbers.

Bei Körpern, die sich, wie salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$, beim Schmelzen zum Theil zersetzen ($C_{10}H_{16}.HCl$ verliert dabei HCl), bestimmte RIBAN (*Bl.* 24, 14) den Schmelzpunkt dadurch, dass er die Substanz in ein geschlossenes und mit Salzsäuregas gefülltes Röhrchen einschloss.

Nach LANDOLT (*Ph. Ch.* 4, 371) liefert nur die Methode des Schmelzens und Erstarrens (von mindestens 20 g Substanz) (mit direckt eingetauchtem Thermometer) übereinstimmende Zahlen; nach den anderen Verfahren der Bestimmung werden die Schmelzpunkte meist zu hoch beobachtet.

Schmelzpunkt der Fette. Der Werth von Fettwaaren (Stearin, Paraffin, Talg etc.) wird sehr oft nach dem Schmelzpunkte bestimmt. Die käuflichen festen Fette sind meist Gemenge und zeigen einen sehr unregelmäſsigen Schmelzpunkt. RÜDORFF räth deshalb, nicht den Schmelzpunkt, sondern den Erstarrungspunkt zu bestimmen (*J.* 1870, 49; 1872, 32; — WIMMEL, *J.* 1871, 25). — Schmelzpunktsbestimmung bei Fetten: REDWOOD, *Fr.* 17, 510.

Regelmäſsigkeiten bei Schmelzpunkten. 1. Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur (gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome) steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt. Die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (BAEYRR, *B.* 10, 1286).

2. Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt, je mehr Methylgruppen (CH_3) im Molekül enthalten sind (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 340).

Die obigen Regelmäſsigkeiten sind bis jetzt nur an einzelnen Beispielen nachgewiesen.

3. Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Parareihe den höchsten Schmelzpunkt. Bei den Amiden der substituirten Benzolsulfonsäuren trifft diese Regel übrigens nicht ein (LENZ, *B.* 12, 582; LAAR, *B.* 14, 1930).

4. Je symmetrischer und kompakter das Molekül isomerer Verbindungen beschaffen ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt (CARNELLEY, *Phil. Mag.* 1882 [5] 13, 116). Daher erstarrt Tetramethylmethan, beim Abkühlen, viel leichter als die isomeren Kohlenwasserstoffe. Trimethylcarbinol ist fest, und die isomeren Alkohole sind flüssig. Daher haben auch in der aromatischen Reihe die p-Verbindungen einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren o- und m-Verbindungen. Auch die Verlängerung der Seitenkette bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. So schmilzt der Terephtalsäuremethylester höher als der Aethylester, dieser wieder höher als der Propylester u. s. w.

5. Bei den durch Entziehung von Sauerstoff und dann durch Anlagerung von Wasserstoff aus Nitrokörpern gebildeten Reduktionsprodukten steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azokörpern und fällt dann wieder bis zu den Amidoderivaten (SCHULTZ, *A.* 207, 362).

Nach MILLS (*Phil. Mag.* 1884 [5] 17, 175) lassen sich die Schmelzpunkte von Verbindungen der Fettreihe (mit normaler Konstitution) mit x-Atomen Kohlenstoff durch die Formel berechnen:

$$\frac{\beta (x - c)}{1 + \gamma (x - c)}.$$

Im Allgemeinen sind bisher Regelmäſsigkeiten bei Schmelzpunkten nicht so häufig und allgemein beobachtet worden, wie bei Siedepunkten. Dafür giebt die Bestimmung des Schmelzpunktes, wozu nur sehr wenig Substanz erforderlich, ein höchst empfindliches Mittel ab, um die Reinheit von Substanzen zu prüfen. Durch die Gegenwart ganz geringer Quantitäten von Beimengungen wird der Schmelzpunkt meist erheblich erniedrigt. Namentlich in der aromatischen Reihe findet diese Erscheinung ganz allgemein statt. Sie wurde zuerst an der Benzoësäure nachgewiesen (FITTIG, *A.* 120, 222; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Es genügt, die Benzoësäure mit so wenig Chlorbenzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. zu versetzen, dass diese Beimengungen durch die Elementaranalyse kaum nachzuweisen sind, um den Schmelzpunkt der Benzoësäure um mehrere Grade zu erniedrigen. — Eine sehr auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt ein Gemisch gleicher Theile p-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 210°) und m-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 290°). dasselbe schmilzt bei 143—152° (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 1038).

Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

Kennt man für eine Flüssigkeit die Dichte bei 0° (D_0) und die Ausdehnung derselben [$V_t = 1 + (at + bt^2 + ct^3 + ..) V_0$], so ist der Ausdehnungskoëfficient bei der Temperatur t:

$$\beta_t = -D_0 . \frac{(a + 2bt + 3ct^2 + ..)}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + ..)^2}.$$

Bei geringer Gröfse von t wird annähernd:

$$\beta t = -D_0 [a + 2(b - a^2)t + 3(c + a^3 - 2ab)t^2] \ldots$$

Oder: kennt man die Dichten D_1 und D_2 bei den Temperaturen t_1 und t_2, so ist der Ausdehnungskoëfficient bei der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$:

$$\beta \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}.$$

Nach obigen Formeln berechnete MENDELEJEW (*A.* 114, 165) die Ausdehnungskoëfficienten und fand, dass in homologen Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht der Ausdehnungskoëfficient abnimmt.

In homologen Reihen sind die Produkte aus Ausdehnungskoëfficient und Siedepunkt (vom absoluten Nullpunkt an gezählt) Multipla von Konstanten (WIEBE, *B.* 12, 1763).

Bei den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und deren Estern ist das Produkt der molekularen Verdampfungswärme (beim Siedepunkte genommen) mit dem Ausdehnungskoëfficienten konstant, und in einer homologen Reihe ist das Produkt aus Ausdehnungskoëfficient und absoluter Siedetemperatur konstant (HEEN, *J.* 1885, 75).

Specifische Wärme.

Wärmeleitungsvermögen von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren, Estern u. s. w.: WEBER, *J.* 1885, 121; von Alkohol, Aether, Glycerin, CS_2 und Terpentinöl: GRAETZ, *J.* 1885, 125.

Als Molekularwärme eines Körpers bezeichnet man das Produkt aus Molekulargewicht und specifischer Wärme. Für viele feste Körper lässt sich die Molekularwärme berechnen, wenn die Molekularwärme von C = 1,8; H = 2,3; O = 3,8; S = 5,4 und die der übrigen Elemente = 6,4 gesetzt wird (KOPP, *A. Spl.* 3, 329).

Bei homologen Körpern steigt die Molekularwärme regelmäfsig: KOPP (*A.* 68, 179).

Für eine grofse Menge von Verbindungen ist die spec. Wärme, resp. Molekularwärme, von REIS bestimmt worden (P. [N. F.] 13, 459). Aus seinen Versuchen folgert REIS, dass:

1. die Differenz der Molekularwärme homologer Verbindungen bei 20° bis zum Siedepunkt = 8,0 und bei 20—100° = 7,5 für je CH_2 beträgt. Eine Ausnahme machen nur die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, bei welchen die Differenzen 9,7 und 8,5 betragen.

2. isomere Körper nur dann eine gleiche Molekularwärme haben, sobald sie von analoger Konstitution sind. So ist für Propionaldehyd und Aceton die Molekularwärme 32,61 und 32,60; für Buttersäure und Isobuttersäure = 47,41 und 47,60; für Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid = 31,08 und 30,15. Dagegen ist bei

Propylacetat $C_3H_7.C_2H_3O_2$	= 49,84	Allylalkohol $C_3H_5.OH$	= 38,08
Isovaleriansäure $C_4H_9.CO_2H$	= 55,96	Propionaldehyd $C_2H_5.CHO$	= 32,60

R. SCHIFF, (*A.* 234, 300; *Ph. Ch.* 1, 376) bestimmte die spec. Wärme von Säuren $C_nH_{2n}O_2$, Estern $C_nH_{2n}O_2$, Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, Aethern der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ und Benzoësäureestern. Er fand, dass die Ester $C_nH_{2n}O_2$ bei gleichen Temperaturen gleiche spec. Wärme besitzen. Innerhalb einer Reihe homologer Glieder lässt sich die spec. Wärme durch eine einzige gerade Linie oder eine geringe Anzahl paralleler, gerader Linien darstellen.

Gleiche Gewichte der Ester $C_nH_{2n}O_2$ haben, bei gleichen absoluten Temperaturen, gleiche Wärmekapacität, und ebenso haben gleiche Volume jener Ester, bei gleichen Bruchtheilen absoluter kritischer Temperatur, gleiche Wärmekapacität.

Nach BERTHELOT (*J.* 1856, 45) lässt sich die Molekularwärme einer Verbindung aus der ihrer Komponenten berechnen.

Molekularwärme des Weingeistes	C_2H_6O	=	28,29
„ der Essigsäure	$C_2H_4O_2$	=	30,54
			58,83
„ des Wassers	H_2O	=	18,00
„ des Essigäthers	$C_4H_8O_2$	=	40,83 (ber.)
			43,65 (gef.: KOPP).

Wärmekapacität der Mischungen von Holzgeist und Wasser: LECHER, *J.* 1878, 72.

Spec. Wärme der Mischungen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und Wasser: ZETTERMANN, *J.* 1881, 1096.

Die spec. Wärmen von Flüssigkeiten, bezogen auf die Volumeneinheit, sind proportional den Steighöhen der Flüssigkeiten in cylindrischen Röhren (BARTOLI, *P. Erg.* 4,

332). Oder: ist a^2 die spec. Kohäsion, C die spec. Wärme, D das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, so ist für Flüssigkeiten $C_aH_bO_cS_d$: $\frac{a^2}{C.D.}$ = Konst. Derselbe Ausdruck gilt auch nahezu für Flüssigkeiten, die aufserdem Chlor, Brom oder Jod enthalten.

Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärmen der organischen Verbindungen sind proportional den Verdampfungszeiten (SCHALL, *B.* 17, 2207).

P. SCHIFF (*A.* 234, 343) bestimmte die Verdampfungswärme von Estern $C_nH_{2n}O_2$ und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Er fand, dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Verdampfungswärme abnimmt, und dass bei isomeren Verbindungen dem Gliede mit niedrigstem Siedepunkte auch die niedrigste Verdampfungswärme entspricht.

Die molekularen Verdampfungswärmen sind den absoluten Temperaturen, bei welchen die Verdampfung stattfindet, proportional (TROUTON, *Phil. Mag.* [1884] 18, 84).

Lösungswärme.

Beim Mischen von Weingeist mit seinen Homologen wird um so mehr Wärme absorbirt, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Bei den mehratomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen (FAVRE, *J.* 1864, 67). Beim Mischen von Alkoholen mit Wasser wird Wärme frei, und zwar mehr bei Holzgeist CH_4O als bei Weingeist (FAVRE; vgl. *J.* 1860, 35).

Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Neutralisationswärme der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch Kali: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 70; Neutralisationswärme der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch NH_3, Natron, Baryt: BERTHELOT, *J.* 1875, 70; Neutralisationswärme der Citronensäure: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 68.

Die Neutralisationswärme von Säuren $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n-8}O_2$ ist im Allgemeinen um 2 Cal. kleiner, als jene der entsprechenden Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_5$, $C_nH_{2n-8}O_3$ (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 804).

Isomere Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure — Isovaleriansäure und Trimethylessigsäure, Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure) entwickeln, beim Neutralisiren, eine gleiche Menge Wärme (BERTHELOT, *Bl.* 28, 535).

Beim Neutralisiren von nicht flüchtigen Basen, wie Triäthylsulfinhydrat $S(C_2H_5)_3(OH)$ und Tetramethyliumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ mit Säuren wird ebenso viel Wärme entwickelt, wie beim Neutralisiren der äquivalenten Menge eines festen Alkalis. Flüchtige Basen der Fettreihe (wie Triäthylamin) entwickeln ebenso viel Wärme wie das Ammoniak (THOMSEN, *J. pr.* [2] 13, 246).

Wärmeentwickelung beim Lösen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ in reiner Schwefelsäure: BERTHELOT, *Bl.* 9, 535. Wärmeentwickelung beim Zerlegen von Säurechloriden oder Säurebromiden mit Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 88.

Verbrennungswärme.

Zusammenstellung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen: *Ph. Ch.* 6, 336. Verbrennungswärme von Chlorverbindungen: BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 23, 507.

In homologen Reihen wächst die Verbrennungswärme ziemlich stetig, und zwar um 156 Cal. für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH_2. STOHMANN (*J. pr.* [2] 34, 326) fand diese Differenz = 156,163 Cal. bei den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$; = 156,356 Cal. bei den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$; = 155,90. Cal. (*J. pr.* [2] 35, 29) bei den Phenoläthern; also im Mittel = 156,356 Cal.

Isomere Körper (Kohlenwasserstoffe und deren Haloidderivate) von gleicher Konstitution haben gleiche Verbrennungswärmen. Die Verbrennungswärme des Acetons $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$ ist aber = 423,574 und jene des Allylalkohols $CH_2:CH.CH_2.OH$ = 442,650 (LUGININ). Im Aceton ist der Sauerstoff mit zwei Affinitäten, im Allylalkohol aber nur mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden; die Konstitution der beiden Körper ist daher eine wesentlich verschiedene.

Die primären Alkohole haben eine gröfsere Verbrennungswärme als die isomeren sekundären und tertiären Alkohole.

Der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe liegt bedeutend höher als wenn die Methylgruppe an Kohlenstoff gebunden ist. — Amidosäuren haben einen um 26,9° höhern Wärmewerth als die entsprechenden Säuren (STOHMANN,

Langbein, *J. pr.* [2] 43, 395). — Der Wärmewerth eines Säureamids liegt um 78,6 Cal. höher als der der entsprechenden Säure (Stohmann, Langbein).

Nach Carnelley (*Phil. Mag.* [5] 13, 183) hat diejenige isomere Verbindung die kleinste Verbrennungswärme und also die gröfste Bildungswärme (und damit die gröfste Beständigkeit), welche am meisten symmetrisch konstituirt ist.

Berthelot (*A. ch.* [3] 48, 341) zeigte, dass man die Verbrennungswärme von Verbindungen aus den Verbrennungswärmen ihrer Komponenten berechnen kann. Verbinden sich Körper unter Austritt von Wasser, so ist die theoretische Verbrennungswärme des Produktes gleich der Summe der Verbrennungswärmen der beiden Körper. Für das austretende Wasser braucht keine Wärmemenge in Abzug gebracht zu werden.

Die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes C_aH_{2b} kann durch die Formel ausgedrückt werden: (96,960 + 38,380). a + (38,380—0,580) b + 14,200. n + 0,580 = 135,340. a + 37,800. b — 14,200. n + 0,580, wo n = die Anzahl der Bindungen der Kohlenstoffatome bedeutet (Thomsen, *Thermochem. Unt.* 4, 275). Isomere Kohlenwasserstoffe haben also nur dann eine verschiedene Verbrennungswärme, wenn sie eine ungleiche Anzahl von Kohlenstoffbindungen enthalten.

Allgemeine Formeln für die Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen, Wärmewerth der verschiedenen Kohlenstoffbindungen u. s. w.: Dieffenbach, *Ph. Ch.* 5, 570.

Bildungswärme. Bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen (aus isolirten Kohlenstoffatomen und Wasserstoffmolekülen) findet eine Kontraktion statt; für jedes verschwindende Molekularvolumen (Wasserstoff) wird die Wärmetönung bei 20° um 580 Cal. vermehrt. Wenn demnach ein Kohlenwasserstoff n Moleküle Wasserstoff enthält, so werden bei der Bildung desselben (n—1) Molekularvolume verschwinden, entsprechend (n—1). 580 Cal. Dieser Werth, von der Bildungswärme bei konstantem Druck abgezogen, liefert die Bildungswärme bei konstantem Volumen (Thomsen, *Thermochem. Unt.* 4, 274).

Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Aetherarten etc.: Berthelot, *Mécanique chimique* (Paris 1879), 1, 406.

Bildungswärme von Anilin, Pikolin, Furfurol, Glycerin etc.: Ramsay, *B.* 12, 1359.

Optische Eigenschaften.

I. Brechungsvermögen. Bezeichnet n den Brechungskoëfficienten und d die Dichte eines flüssigen Körpers, so ist das specifische Brechungsvermögen desselben $\frac{(n-1)}{d}$ = konst. (Dale, Gladstone, *J.* 1863, 98). Das Produkt aus specifischem Brechungsvermögen und Molekulargewicht wird als Molekularbrechungsvermögen („Refraktionsäquivalent") bezeichnet (Landolt, *J.* 1864, 103) und ist:

$$= M.\frac{(n-1)}{d}.$$

Die Formel $\frac{n-1}{d}$ = konst. ist eine empirische. Auf theoretischem Wege lässt sich eine andere Formel ableiten (H. Lorentz, *P.* [2] 9, 641; L. Lorenz, *P.* [2] 11, 70): $\frac{n^2-1}{(n^2+2).d}$ = konst. Diese Formel passt sich den Beobachtungen innerhalb eines gröfseren Temperaturumfanges an, als die empirische Formel. Die Molekularrefraktion ist dann: $= \frac{M.(n^2-1)}{(n^2+2).d}$. Diese Formel ist gleich anwendbar für flüssige und gasförmige Körper (Brühl, *B.* 24, 1822). Für aromatische Verbindungen und überhaupt solche von starker Dispersion ist nur die theoretisch richtige Formel anwendbar (Brühl, *A.* 235, 46).

Das Brechungsvermögen eines Gemisches zweier Flüssigkeiten lässt sich a priori berechnen; Formel dazu: Pulfrich, *Ph. Ch.* 4, 563.

Das Molekularbrechungsvermögen einer grofsen Anzahl von Verbindungen ist von Landolt (*J.* 1862, 23; 1864, 102; *A. Spl.* 4, 1), Haagen (J. 1867, 100) und Gladstone (*J.* 1870, 166; *Soc.* 59, 295) ermittelt worden. Pierre und Puchot (*J.* 1873, 136), sowie Long (*P. Beibl.* 1881, 576) bestimmten das Molekularbrechungsvermögen der Ester $C_nH_{2n}O_2$. Aus seinen Versuchen zieht Landolt folgende Schlüsse:

1. In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen konstant.

2. Isomere Körper haben gleiches Molekularbrechungsvermögen (wurde auch von Schrauf, *J.* 1863, 98, sowie von Dale und Gladstone beobachtet). Dabei gilt aber als Bedingung, dass die isomeren Verbindungen eine gleiche Konstitution haben. Isomere Verbindungen von verschiedener Konstiution haben aber ein verschiedenes Molekularbrechungsvermögen, und zwar ist die Differenz annähernd konstant bei konstantem Unterschiede in der Sättigungskapacität der Elemente (Brühl, *Ph. Ch.* 1, 329).

3. Die Thatsache, dass gleicher procentischer Zusammensetzung ein gleiches Brechungsvermögen entspricht, findet auch bei Gemengen (homologer) Substanzen statt. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Buttersäure $C_4H_8O_2$ hat die gleiche Zusammensetzung wie Propionsäure $C_3H_6O_2$, und ebenso ist das Molekularbrechungsvermögen des Gemenges = 28,69 ebenso grofs wie das der Propionsäure = 28,57. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Holzgeist CH_4O hat die gleiche Zusammensetzung ($CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$) und das gleiche Molekularbrechungsverm. = 34,42 wie Glycerin (= 34,32).

Berthelot zeigte (*A. ch.* [3] 48, 342), dass sich das Molekularbrechungsvermögen vieler Verbindungen aus jenem ihrer Komponenten berechnen lässt.

Nach Brühl, (*A* 200, 139; 235, 70; *Ph. Ch.* 1, 311; 7, 191) ist nur die Molekularrefraktion von gesättigten Verbindungen unabhängig von der Gruppirung der Atome. Bei den ungesättigten Körpern ist dieselbe gröfser als der aus der Summe der Atome berechnete Werth, und zwar beträgt der Ueberschuss = 1,78 (unter Benutzung der Konstanten $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$) für jede Doppelbindung des Kohlenstoffes und = 1,97 für jede dreifache Bindung der Kohlenstoffatome (vrgl. Gladstone, *J.* 1870, 166).

Anwendung des Brechungsvermögens in der quantitativen Analyse: Landolt, *A. Spl.* 4, 1.

Refraktionsäquivalente der Elemente. Aus dem Molekularbrechungsvermögen verschiedener Substanzen lässt sich das (theoretische) Brechungsvermögen der Elemente („Refraktionsäquivalent") in den Verbindungen berechnen. Dasselbe beträgt, bezogen auf die rothe Wasserstofflinie $(\alpha)_1$ für:

C = 2,48	N (nur als NC) = 3,02
H = 1,04	Cl = 6,02
O (in OH und in — C.O.C) = 1,58	Br = 8,95
O (in — CO) = 2,34	J = 13,99

(Brühl, *Ph. Ch.* 7, 191).

Refraktionsäquivalente nach Gladstone: *Soc.* 59, 204. Refraktionsäquivalente der Metalle: Kanonnikow, *J.* [2] 31, 339.

Specifische Dispersion. Sind n und n_1 die Brechungsindices für zwei verschiedene Farben, so ist das specifische Dispersionsvermögen eines Körpers $= \frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2).\,d} - \frac{n^2-1}{(n^2+2)\cdot d}$. Für das Dispersionsvermögen der Elemente ergeben sich die Werthe: C = 0,039; H = 0,036; O (als OH) = 0,029; O (als — C.O.C) = 0,012; O (als C:O) = 0,086; N (nur an C gebunden) = 0,19; Cl = 0,176; Br = 0,348; J = 0,774; für jede Bindung — C:C = 0,23 (?); für jede Bindung — C:CH = 0,19 (Brühl, *Ph. Ch.* 7, 191). Die molekulare Dispersion ist $\frac{(n_1^2-1)M}{(n_1^2+2).d} - \frac{(n^2-1).M}{(n^2+2).d}$, wo M = das Molekulargewicht der Substanz bedeutet.

Molekulare Dispersion der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: Barbier, Roux, *Bl.* [3] 7, 11.; von Aethern, Säuren: B., R., *Bl.* [3] 4, 614, 620.

II. Cirkularpolarisation (Drehungsvermögen). *Literatur:* Landolt, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.* Braunschweig, 1879.

Berechnung polaristrobometrischer Beobachtungen: Landolt, *B.* 21, 191.

Die Körper, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, lassen sich in zwei Klassen theilen:

1. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen und diese Eigenschaft völlig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand (durch Lösung oder Schmelzung) übergeführt werden.

Beispiele: Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ (Descloizaux, *J.* 1870, 188), essigsaures Uranoxydnatron (Marbach, *J.* 1655, 145).

2. Körper, welche im flüssigen oder überhaupt amorphen Zustande Drehungsvermögen zeigen. Die Substanzen dieser Klasse sind sämmtlich Kohlenstoffverbindungen (Zuckerarten, Pflanzensäuren, ätherische Oele etc.) Krystallisirte Körper, wie Rohrzucker und Weinsäure, zeigen im krystallisirten Zustande keine Drehung, wohl aber, wenn sie geschmolzen und in Platten ausgegossen werden.

3. Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt (Strychninsulfat und Amylaminalaun), welche sowohl im krystallisirten, wie gelösten Zustande, Drehungsvermögen besitzen.

Die Körper der **zweiten** Klasse drehen im flüssigen Zustande. Am Terpentinöl, Kampher u. a. hat GERNEZ (1864) nachgewiesen, dass sie ihr ursprüngliches Drehungsvermögen auch im Dampfzustande behalten.

Die optisch verschiedenen Modifikationen eines Körpers zeigen häufig gewisse Abweichungen, namentlich im Verhalten zu anderen aktiven Substanzen. Die Traubensäure enthält Krystallwasser; ihr Kalksalz ist erheblich schwerer löslich als das Kalksalz der isomeren Weinsäure, die überdies ohne Krystallwasser krystallisirt. Die rechtsdrehende Weinsäure liefert mit (aktivem) Asparagin eine krystallisirende Verbindung, die Linksweinsäure nicht (PASTEUR, *J.* 1853, 417).

Manche inaktive Substanzen erhöhen das Drehungsvermögen aktiver Substanzen (PASTEUR, *J.* 1860, 257), namentlich Säureamide (Acetamid, Harnstoff), arsenige Säure, Arsensäure, Antimonsäure, Molyldänsäure, wolframsaure Alkalien u. s. w. (GERNEZ, *J.* 1887, 362).

LE BEL hat zuerst (*Bl.* 22, 337) darauf aufmerksam gemacht, dass in den optisch-aktiven Substanzen ein Kohlenstoffatom enthalten ist, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist. Zu dem gleichen Resultat kam VAN'T HOFF („*Die Lagerung der Atome im Raume*". Braunschweig 1877), und er bezeichnet dergleichen Kohlenstoffatome als **asymmetrische**. Denkt man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraëders und die vier Radikale an den Ecken des Tetraëders, so wird, infolge ungleichartiger Anziehung, jedes der Radikale in einem anderen Abstande von Kohlenstoff sich befinden. Daraus resultirt ein irreguläres Tetraëder, welches in zwei enantiomorphen Formen auftreten kann. Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom lässt das Auftreten optischer Aktivität erwarten, wobei zwei Modifikationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleicher Stärke auftreten können. Bei Substanzen, welche, wie die Weinsäure, **zwei** asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und deren Molekül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomgruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, aufser einer rechts und links aktiven Modifikation noch eine inaktive, infolge intramolekularer Kompensation, möglich sein (VAN'T HOFF).

Aus der Uebersicht der aktiven Körper (LANDOLT, *Drehungsvermögen*, S. 25) ergiebt sich, dass:

1. alle aktiven Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.
2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, kein Drehungsvermögen zeigen.
3. Es giebt inaktive Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Methyläthylcarbinol, Aethomethoxalsäure . . .).

Die durch direkte Synthese aus inaktivem Material erhaltenen Körper sind inaktiv. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist aktiv, die aus inaktiver Bernsteinsäure bereitete Aepfelsäure ist inaktiv.

Die Derivate eines aktiven Körpers bleiben aktiv, solange der Kohlenstoff asymmetrisch bleibt. Die Salze, Ester, Amide etc. einer aktiven Säure behalten daher ihr Drehungsvermögen. Geht aber, durch eine tiefere Reaktion, die Asymmetrie verloren, so hört der Körper auf, aktiv zu sein. Aepfelsäure und Weinsäure sind aktiv:

$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$
$CH_2.CO_2H$	$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$
Aepfelsäure	Weinsäure	Bernsteinsäure.

Entzieht man (durch HJ) der Aepfelsäure oder Weinsäure den Sauerstoff der Gruppe OH.CH., so entsteht aus beiden inaktive Bernsteinsäure.

Eine Umwandlung aktiver Körper in isomere inaktive findet häufig bei Einwirkung hoher Temperatur statt. Rechtsdrehende Weinsäure geht. beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 160°, wesentlich in inaktive, nicht zerlegbare Traubensäure über.

Specifisches Drehungsvermögen. Bezeichnet

α = den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel
l = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,
d = die Dichte der drehenden Flüssigkeit,
p = die Gewichtsmenge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),
c = p . d = die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung (die Koncentration),

so ist das spec. Drehungsvermögen $[\alpha] = \frac{100\alpha}{l.p.d}$.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das spec. Drehungsvermögen meist ab, doch giebt es Substanzen (wie Weinsäure), bei denen das Drehungsvermögen mit der Temperatur zunimmt.

Die specifische Rotation gelöster aktiver Körper hängt ab von der Natur und der Menge des Lösungsmittels (OUDEMANS, *A.* 166, 65). Die meisten aktiven Substanzen zeigen mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel eine Vermehrung der specifischen Rotation.

Bezeichnet q die Gewichtsmenge inaktiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ist:

$$[\alpha] = A + B.q + C.q^2.$$

Um die Konstanten und damit die wahre specifische Rotation zu ermitteln, stellt man zunächst drei verschiedene, nicht zu verdünnte Lösungen (für jedes Lösungsmittel) her und beobachtet das Drehungsvermögen für einen bestimmten Strahl. (Benutzt man gelbes Natriumlicht, entsprechend der FRAUNHOFER'schen Linie D, so wird das spec. Drehungsvermögen durch $[\alpha]_D$ bezeichnet.) Wird nun die Relation zwischen $[\alpha]$ und q graphisch ausgedrückt, und liegen die drei Punkte auf einer geraden Linie, so genügt der Ausdruck $[\alpha] = A + B.q$. Liegt aber der mittlere Punkt höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen und dann die Kurve nach der Formel $[\alpha] = A + B.q + C.q^2$ zu berechnen. Indem man $q = 0$ setzt, erhält man den Werth von A, d. h. die spec. Rotation der reinen Substanz. Die Versuche sind mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen und daraus das Mittel der für A erhaltenen Werthe zu nehmen (LANDOLT, *A.* 189, 331).

Die specifische Drehung, welche ein aktiver Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine konstante Gröfse und kann als charakteristisches Merkmal der Substanz dienen. Damit aber die Angaben von $[\alpha]$ diesen Werth haben, ist jedesmal anzugeben: 1. auf welchen Lichtstrahl sich die Drehung bezieht, — 2. die Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels, — 3. die Menge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (p = Procentgehalt) oder die Anzahl Gramme in 100 ccm (c = Konzentration), — 4. die Temperatur, bei welcher sowohl das Drehungsvermögen wie die Dichte oder das Volum der Lösung ermittelt wurde, — 5. die Drehungsrichtung (rechts: +; links: —).

Sehr auffallend ist, dass gewisse aktive Substanzen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, je nach dem Lösungsmittel. Asparagin und Asparaginsäure sind in alkalischen Flüssigkeiten linksdrehend, in sauren Lösungen dagegen rechtsdrehend. Das unbedeutende Rotationsvermögen (nach links) des Mannites, in wässeriger Lösung, wird verstärkt durch Zusatz von Alkalien (NaOH, KOH, MgO, BaO); bei Gegenwart von NH_3 oder Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, Borax) tritt Rechtsdrehung ein. Auch die Temperatur ist zuweilen von Einfluss. Das Drehungsvermögen (nach rechts) des Traubenzuckers nimmt mit steigender Temperatur rasch ab (LANDOLT, *B.* 13, 2336; vrgl. PASTEUR; RAMMELSBERG, *B.* 2, 36).

Einfluss der Säuren auf das Drehungsvermögen der China-Alkaloïden: OUDEMANS, *A.* 182, 51; 197, 66 u. 69.

Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloïden: HESSE, *A.* 182, 146; OUDEMANS, *A.* 182, 63 u. 65.

Molekulardrehungsvermögen. Bezeichnet P das Molekulargewicht eines Körpers, so ist nach KRECKE (*J. pr.* [2] 5, 6) das Molekulardrehungsvermögen:

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}.$$

Es drückt den Drehungswinkel aus, den eine gleiche Anzahl in der Volumeneinheit enthaltener Moleküle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselben hindurchgeht.

Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Zusammensetzung bei aktiven Substanzen (KRECKE; LANDOLT, *B.* 6, 1073) sind bis jetzt nur aus dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]$ abgeleitet worden. Da aber nur das der reinen Substanz zukommende Drehungsvermögen A eine konstante Zahl ist, so haben die bisherigen theoretischen Spekulationen nur einen untergeordneten Werth.

Beziehung zwischen Drehungs- und Brechungsvermögen. Ist α = der Drehungswinkel und C = der Brechungswinkel im Minimum, so ist nach KANONNIKOW (*Ж.* 20, 574, 686) $\alpha = A \cdot \varphi + B$. Das Verhältniss $\frac{A}{B} = C$ ist ein konstantes und nur abhängig von der Natur des Lösungsmittels, aber unabhängig von der Natur der drehenden Substanz und von der Konzentration. Werth der Konstanten C bei verschiedenen Lösungsmitteln: K., *Ж.* 22, 85.

Perkin (*Soc.* 45, 421; *J. pr.* [2] 31, 488; 32, 523; *Soc.* 53, 561) untersuchte das durch den Magnet hervorgerufene Drehungsvermögen flüssiger, organischer Verbindungen.

Als „magnetisches Molekulardrehungsvermögen" bezeichnet Perkin den Ausdruck:

$$\frac{r . M}{r_1 . M_1 . d},$$

wo r das magnetische Drehungsvermögen einer Substanz vom spec. Gew. = d und dem Molekulargewicht M bedeutet, und r_1 und M_1 Drehungsvermögen und Molekulargewicht des Wassers ist.

Das Molekulardrehungsvermögen ändert sich stetig bei homologen Verbindungen, und zwar um 1,023 für je 1 CH_2. Für die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (von der Propionsäure angefangen) beträgt dasselbe = 0,391 + n . 1,023.

Isomere Verbindungen haben nicht das gleiche Molekulardrehungsvermögen. Dasselbe ist z. B. beim Aethylidenchlorid etwas kleiner als beim Aethylenchlorid. (Vgl. De la Rive, *A. ch.* (4), 15, 57; 22, 12, 18; Becquerel, *A. ch.* (5) 12, 1).

Isoverbindungen haben zum Theil ein anderes, höheres Drehungsvermögen als die isomeren Verbindungen mit normaler Konstitution.

Magnetisches Drehungsvermögen des Dimethylsulfates, der wässerigen Lösungen von Aethylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure: Perkin, *Soc.* 49, 477; von Ammoniak- und Natronsalzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$: Perkin, Soc. 59, 981.

Magnetische Drehung von Stickstoffverbindungen, Salpetersäureestern, Salpetrigsäureestern, Nitroderivaten, Alkoholbasen, Säurenitrilen: Perkin, *Soc.* 55, 682. — Versuche von Jahn: *P.* [2] 43, 280.

III. Fluorescenz. Experimentaluntersuchungen: Lommel, *J.* 1876, 140; 1877, 177; 1878, 161.

Fluorescenz der Antracenderivate s. Anthracen.

IV. Phosphorescenz. Viele organische Verbindungen phosphoresciren, wenn sie sich, in Gegenwart von Alkali, mit aktivem Sauerstoff verbinden. Statt Kali können auch Ammoniumbasen, Cholin oder Neurin benutzt werden. Das Phosphorescenzlicht ist identisch mit jenem der leuchtenden Organismen (Radziszewski, *A.* 203, 305).

Die phosphorescirenden Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen theilen. 1. Solche, die auf Zusatz von Alkalien leuchten, wenn sie aktiven Sauerstoff schon enthalten. Hierher gehören: aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, Calmusöl, Dillöl u. s. w. Diese Körper leuchten am schönsten, wenn sie mit trockenem KOH oder NaOH erwärmt werden. — 2. Verbindungen, welche auf Zusatz von Alkali selbst aktiven Sauerstoff bilden und sich mit ihm verbinden. Hierher gehören Aldehyde, namentlich polymerisirte, und Körper, die mit Alkalien Aldehyde erzeugen (z. B. Lophin). Alle diese Körper leuchten nicht in wässeriger Lösung, sondern nur in Berührung mit alkoholischem Kali (Radziszewski, *B.* 16, 597).

V. Absorptionsspektra. Verbindungen der Fettreihe, d. h. solche, in welchen die Kohlenstoffatome eine offene Kette bilden, zeigen keine Absorptionsspektra (Banden). Solche sind aber den Verbindungen der aromatischen Reihe eigenthümlich, fehlen jedoch den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen, wie z. B. den Terpenen, dem $C_6H_6.Cl_6$, Kampher und Kamphersäure (Hartley, *Soc.* 39, 153).

Wendet man genügend lange Flüssigkeitsschichten an (zwei bis acht englische Fuſs), zo zeigen fast alle flüssigen Verbindungen (auch Wasser) Absorptionsspektra, ausgenommen CS_2 u. CCl_4. Die Absorptionsstreifen von homologen Substanzen bieten mancherlei Regelmäſsigkeiten dar (Russel, Lapraix, *Soc.* 39, 168).

Spektra der Azofarbstoffe: Landauer, *B.* 14, 391. Absorptionsspektra organischer Verbindungen: G. Krüss, *Ph. Ch.* 2, 328. Absorptionsspektra der Nitrosoverbindungen: Kock, *J.* 1887, 349. — Wird im Benzol der Wasserstoff 1, 2, 3 Mal durch HO ersetzt, so erfolgt eine Verschiebung der Absorptionsbanden und zugleich eine Veränderung in der Energie der Absorption.

Absorption der ultravioletten Strahlen des Spektrums durch organische Substanzen. Hartley und Huntington (*P. Beibl.* 3, 357) ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

1. Normale Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ absorbiren ultraviolette Strahlen stärker als die normalen Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt.

2. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Absorption bei Säuren und Alkoholen zu.

3. Isomere Benzolderivate zeigen sehr verschiedene Spektra.

Durch Addition von Wasserstoff werden die Absorptionen gegen das blaue Ende des Spektrums hin verschoben (Althausse, Krüss, *B.* 22, 2069).

Magnetisches Verhalten.

Ist m der spec. Magnetismus und P das Molekulargewicht einer chemischen Verbindung, so ist der Molekularmagnetismus M = m . P. In dieser Weise bestimmte WIEDEMANN (*Z.* 1869, 239) den Magnetismus der Cyanverbindungen des Eisens, Nickels etc., der Eisenoxalate u. s. w. HENRICHSEN, (*P.* [2] 34, 180) untersuchte eine Reihe organischer Körper und fand sie alle diamagnetisch. Er zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse:

Für jedes CH_2, das in das Molekül eines Körpers eintritt, steigt der Molekularmagnetismus im Mittel um 163,2. Die Molekularmagnetismen isomerer und metamerer Körper sind gleich, wenn die Art der Bindung in den betreffenden Körpern dieselbe ist. Eine doppelte Bindung scheint den Molekularmagnetismus zu vermindern. Der spec. Magnetismus ist für primäre und normale Verbindungen gröfser als für sekundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren gröfser als für die isomeren Ester.

Unter gewissen Voraussetzungen können die Atommagnetismen der Elemente berechnet werden. Derselbe beträgt für C (einfach gebunden) = 145,2; C (doppelt gebunden) = 98; H = 9; O (einfach gebunden) = 129; O (doppelt gebunden) = 17; S = 284. Die Atommagnetismen der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der Atome ab. ($Cl_1 = 282$; $Cl_2 = 2 \times 249$; $Cl_3 = 3 \times 218$; $Cl_4 = 4 \times 194$).

Elektrisches Verhalten.

Leitungsfähigkeit von Aether, Terpentinöl etc.: SAÏD-EFFENDI (*J.* 1869, 157).

Leitungsvermögen organischer Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 300; D. BERTHELOT, *A. ch.* [6] 23, 5.; der Basen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 352. Leitungsvermögen der Nitroverbinden, Basen, Säureamide: BARTOLI, *G.* 15, 395. Leitungsvermögen der Phenole u. s. w.: BADER, *Ph. Ch.* 6, 289; von Gemischen organischer Verbindungen: BARTOLI, *G.* 15, 410.

Nach BARTOLI, (*G.* 14, 519) sind alle festen organischen Verbindungen Nichtleiter. Im flüssigen Zustande sind ebenfalls Nichtleiter alle Kohlenwasserstoffe sowie deren Cl-, Br-, J- und Cyanderivate. Dagegen erweisen sich als Leiter die Alkohole, Säuren, Säureanhydride, Ketone, Aldehyde, Phenole, Chinone und Alkoholbasen, sowie deren Haloïdderivate. Im Allgemeinen nimmt das Leitungsvermögen mit wachsendem Molekulargewicht ab.

HARTWIG, (*P.* [2] 33, 78) untersuchte das elektrische Leitungsvermögen von Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in Wasser und in Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Er fand, dass, je kohlenstoffreicher eine Säure ist, um so früher tritt für ihre Lösungen das Maximum der Leitungsfähigkeit ein. Je kohlenstoffreicher das Lösungsmittel ist, um so später tritt das Maximum ein. Die Leitungsfähigkeit ist um so geringer, je gröfser, bei gleichem Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels, der Kohlenstoffgehalt der Säure, und je gröfser, bei demselben Kohlenstoffgehalt der Säure, der Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels ist.

OSTWALD (*Ph. Ch.* 2, 848) zieht aus seinen Messungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte folgende Schlüsse: Isomere Ionen wandern gleich schnell.

Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab, und zwar wird die Differenz immer geringer. Beträgt die Anzahl der Atome im Molekül mehr als 12, so ist die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Anzahl abhängig.

Austausch von H gegen Cl, Br, NH_2, NO_2 und OH vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit; blofser Austritt von H vermehrt sie dagegen.

Bei Verbindungen, die aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehen, nimmt mit steigendem Molekulargewicht die Schlagweite der Elektrizität in den Dämpfen jener Verbindungen und die Ausdehnung des Glimmlichtes ab, während die Leuchtkraft zunimmt (NATTERER, *M.* 10, 616.)

Elektro-optisches Verhalten der organischen Verbindungen: KERR, *Phil. Mag.* (5) 13, 154, 248; vrgl. *J.* 1879, 142.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.

Die Reaktionen, welche die organischen Verbindungen eingehen, hängen ab von der Natur der Verbindung und von den Eigenschaften des angewandten Reagenzes. Die chemische Natur einer jeden Körperklasse wird im Folgenden einer jeden Gruppe vorangeschickt. Aus der Lehre von der Homologie ist bereits bekannt, dass das Verhalten der Glieder einer homologen Reihe ein sehr übereinstimmendes ist. Das Gleiche findet aber auch statt bei analogen Verbindungen, d. h. bei Verbindungen, welche demselben Typus (derselben Familie oder chemischen Funktion) angehören. So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde, direkt Sauerstoff aufzunehmen, Silberoxyd zu reduciren, sich mit Ammoniak und mit Alkalidisulfiten zu verbinden etc. Diese Eigenschaften besitzen nicht nur die Aldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$, sondern auch die von der Formel $C_nH_{2n-2}O$ oder $C_nH_{2n-8}O$, $C_nH_{2n-10}O$ etc.

Diesen verschiedenen Typen (Familien, Funktionen) gegenüber zeigen nun die Reagenzien ebenfalls ein bestimmtes Verhalten, das sich für viele Fälle in allgemeine Formeln bringen lässt. Vermöge seiner grofsen Affinität zum Wasserstoff pflegt z. B. das Chlor in der Art auf organische Körper einzuwirken, dass es denselben Wasserstoff entzieht und sich an die Stelle von Wasserstoff setzt ($CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$).

Der Zweck des Nachfolgenden ist, zu zeigen, in welcher Weise die gebräuchlichsten Reagenzien auf organische Verbindungen einwirken. Aus dem bestimmten Charakter eines jeden Reagenzes einerseits und der chemischen Natur jeder Gruppe von Verbindungen andererseits ergeben sich allgemeine Regeln, durch welche es möglich wird, eine Reaktion in bestimmter Richtung vorzunehmen. So haben wir allgemeine Regeln, nach denen wir Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff setzen, Stickstoff einführen, Kohlenstoff anlagern etc. Infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit sind diese Regeln zu wahren Methoden ausgearbeitet worden. Eine solche Methode von allgemeinster Anwendbarkeit (aber nur für Körper der aromatischen Reihe) besteht z. B. in der Anwendung von Chloraluminium (Friedel, *J.* 1877, 320, 625). In Gegenwart von wenig wasserfreiem Chloraluminium gelingt es leicht, in gewissen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, direkt Sauerstoff, Schwefel anzulagern und ebenso Kohlenstoff (in der Form von CH_3, CO, COCl).

Oxydationen. Als Oxydation betrachten wir die direkte Anlagerung von Sauerstoff an eine organische Verbindung, die Entziehung von Wasserstoff und die Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Die Fälle, in denen infolge der Oxydation ein Theil des Kohlenstoffes sich in der Form von CO_2 vom Molekül loslöst, bezeichnen wir als Verbrennungen (partielle und totale); sie haben meist ein untergeordnetes Interesse. Wichtiger sind die Reaktionen, bei denen das Molekül der zu oxydirenden Verbindung in Körper mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfällt (Oxydationen der Ketone).

Als Oxydation sind folgende Reaktionen zu bezeichnen:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O = CH_3.CH(OH)_2 = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + H_2O \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H}$$

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2.CH.CO_2H} + O = \underset{\text{Oxyisobuttersäure.}}{(CH_3)_2.C(OH).CO_2H}$$

Eine theilweise Verbrennung erfolgt bei der Oxydation der Ketone:

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + O_3 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H.CO_2H}$$

Die Natur des Oxydationsmittels ist von Einfluss auf den Verlauf der Oxydation. Naphtalin giebt z. B., beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäureanhydrid, wesentlich Naphtochinon und sehr wenig Phtalsäure, mit Chromsäuregemisch ($K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) entsteht aber umgekehrt wenig oder gar kein Naphtochinon, dafür aber mehr Phtalsäure. — o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ kann nicht durch Chromsäure, wohl aber durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt werden.

Unterwirft man ungesättigte Körper aus der Fettreihe der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure, so tritt meistens eine Sprengung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome ein. Jeder losgelöste Theil oxydirt sich dann weiter für sich und geht in die, unter den gegebenen Verhältnissen, beständigsten Oxydationsprodukte über (KEKULÉ, *A.* 162, 316). So zerfällt die Crotonsäure, bei der Oxydation, in Essigsäure und Oxalsäure (resp. CO_2):

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + O_2 = CH_3.CHO + CHO.CO_2H \quad \text{und}$$

$$CH_3.CHO + O = \underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3.CO_2H} \qquad CHO.CO_2H + O = \underset{\text{(Oxalsäure).}}{CO_2H.CO_2H}$$

Aus dem Allylalkohol und Allyljodid kann aber keine Essigsäure entstehen:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2:CH.CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Allyljodid}}{CH_2:CH.CH_2J,}$$

denn es trennt sich jedesmal ein Kohlenstoffatom als CH_2 los, und der Rest $CH.CH_2.OH$ (oder $CH.CH_2J$) kann durch Oxydation wohl in Carboxylgruppen übergehen, es fehlt ihm aber an Wasserstoff, um eine Methylgruppe zu bilden. Allylalkohol und Allyljodid geben daher, bei der Oxydation, nur Ameisensäure CH_2O_2 und Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387).

Ganz anders verläuft die Oxydation ungesättigter Körper durch Chamäleonlösung; hierbei erfolgt Anlagerung von H_2O und Sauerstoff. $C_2H_4 + O + H_2O = C_2H_4(OH)_2$.

Bei den aromatischen Verbindungen hängt der Verlauf der Oxydation von der Gegenwart stark negativer Gruppen (NO_2, CO_2H, SO_3H) ab. Während Toluol $C_6H_5.CH_3$ und selbst gechlortes Toluol $C_6H_4Cl.CH_3$ von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt werden, wird Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ von dieser Säure kaum angegriffen. Eine rasche Oxydation des Nitrotoluols ist nur durch Chromsäuremischung ausführbar, oder man muss dasselbe mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre stark erhitzen. Dinitrotoluol $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$ wird auch vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Befindet sich neben der (Alkyl-)Seitenkette eine negative Gruppe (NO_2, Cl, SO_3H), so wird diese Seitenkette durch Salpetersäure oder Chromsäure, unter gewöhnlichem Druck, nicht oxydirt.

CH_3 / NO_2 / CH_3 giebt: CO_2H / NO_2 / CH_3 — NO_2 / CH_3 / CH_3 / CH_3 giebt: NO_2 / CH_3 / CH_3 / CO_2H

Wendet man aber alkalische Oxydationsmittel an (alkalische Chamäleonlösung; Schmelzen mit Aetzkali), so wird gerade das neben der negativen Gruppe befindliche Alkyl oxydirt.

CH_3 / SO_3H / C_3H_7 giebt: CO_2H / SO_3H / $C_3H_6(OH)$

Kohlenwasserstoffe mit unsymmetrischer Lagerung der Seitenketten geben, bei der Oxydation, isomere einbasische Säuren, je nachdem welche Seitenkette zu CO_2H oxydirt wird. a-Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ giebt bei der Oxydation zwei isomere Säuren $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$, — s$C_6H_3(CH_3)_3$ giebt nur eine Säure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$.

Oxydationen können ausgeführt werden durch: Sauerstoff, Ozon, H_2O_2, Schwefel (siehe S. 64), Chlor (in Gegenwart von Wasser), Brom, Jod, fixe Alkalien, HgO, PbO, PbO_2, MnO_2, CuO, Ag_2O, HClO, HNO_3, H_2SO_4, CrO_3, CrO_2Cl_2, $FeCl_3$, $KMnO_4$, rothes Blutlaugensalz und Alkali. Die Wirkungsweise dieser Reagenzien ist in den betreffenden Kapiteln abgehandelt.

Oxydation von tertiärem Wasserstoff — s. Wirkung von $KMnO_4$.

Oxydation der Sulfhydrate durch Jod s. S. 69.

Indirekte Oxydation. Um an einen Körper ein Atom Sauerstoff anzulagern, ersetzt man in demselben zunächst ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod und tauscht dann das Haloïd gegen Hydroxyl aus. Diese Reaktion ist von allgemeinster Anwendbarkeit.

I. $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$; — II. $CH_3Cl + H_2O = CH_3(OH) + HCl$.

I. $C_4H_6O_4 + Br_4 = C_4H_4Br_2O_4 + 2HBr$; — II. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr$.

Ist das Haloïd nur locker am Kohlenstoff gebunden — wie z. B. in den Säurechloriden R.COCl —, so kocht man den Körper mit Wasser und Silberoxyd. Dadurch wird sofort alles Haloïd als unlösliches Haloïdsilber ausgeschieden. Oder man kocht mit Kali- oder Natronlauge (wässeriger oder alkoholischer). In manchen Fällen genügt es, die Substanz mit viel Wasser zu kochen; Glykolsäure $C_2H_4O_3$ stellt man z. B. am bequemsten dar, durch Kochen von Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ mit viel Wasser. Ist der Körper sehr resistent (z. B. gechlorte Kohlenwasserstoffe), so erhitzt man ihn mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Sehr beständige Haloïdderivate — die meisten Substitutionsprodukte der aromatischen Reihe gehören hierher — zerlegt man durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser mit Aetznatron (da beim Schmelzen mit Aetzkali oft molekulare Umlagerungen erfolgen):

$$C_6H_4Cl.CO_2H + 2NaOH = C_6H_4(OH).CO_2Na + NaCl + H_2O.$$

Chlorbenzoësäure — Oxybenzoësäure

Statt den Wasserstoff im Molekül der zu oxydirenden Substanz durch ein Haloïd zu ersetzen, kann man auch den Schwefelsäurerest SO_3H einführen. (Letzteres gelingt leicht durch Behandeln der Substanz mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure.) Die entstehende Sulfonsäure wird dann mit NaOH (oder KOH) verschmolzen:

I. $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5(SO_3H)$;

II. $C_6H_5.SO_3H + 3NaOH = C_6H_5.ONa + Na_2SO_3 + 2H_2O$.

Diese Art der indirekten Anlagerung von Sauerstoff ist besonders in der aromatischen Reihe bequem ausführbar.

In der aromatischen Reihe bewirkt man auch dadurch sehr oft eine Anlagerung von Sauerstoff, dass man ein Nitroderivat darstellt, dieses in ein Amidoderivat umwandelt und Letzteres mit salpetriger Säure behandelt. C_6H_6, $C_6H_5(NO_2)$, $C_6H_5.NH_2$, $C_6H_5.OH$.

Indirekte Wasserstoffentziehung. Man ersetzt den Wasserstoff durch Jod und entzieht dann das Jod durch Erhitzen mit Silber oder mit Natrium.

$C_3H_6O_2$	$C_3H_5JO_2$	$2(C_3H_5O_2)$
Propionsäure	Jodpropionsäure	Adipinsäure.

Sind zwei Atome Chlor oder Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so können dieselben durch bloſses Erhitzen mit Jodkalium herausgenommen werden (Swarts, *Z.* 1868, 257):

$$C_3H_6Cl_2O + 2KJ = C_3H_6O + 2KCl + 2J$$

Dichlorhydrin — Allylalkohol

$$C_4H_4Br_4O_2 + 2KJ = C_4H_4O_4 + 2KBr + 2J$$

Dibrombernsteinsäure — Fumarsäure.

Steht zu befürchten, dass das frei werdende Jod eine sekundäre Reaktion bewirkt, so setzt man dem Gemenge von Substanz und Jodkalium fein zertheiltes Kupfer hinzu (Berthelot, *A.* 100, 124).

Sind beide Haloïde an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so werden sie durch KJ nicht eliminirt:

$$CHCl_2.CO_2H + 2KJ = CHJ_2.CO_2H = 2KCl.$$

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich solche mit 2 Phenylkernen, verlieren, beim Durchlaufen durch ein glühendes Rohr, Wasserstoff. $2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H_2$. Ebenso verhalten sich viele (Imid-)Basen. $C_6H_5.NH.C_6H_5 = C_{12}H_8.NH + H_2$. Beim Schmelzen von Phenolen mit KHO (oder NaOH) entstehen Diphenole: $2C_6H_5.OH = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH + H_2$.

Reduktionen. Zu den Reduktionen rechnen wir: 1. Entziehung von Sauerstoff; — 2. Anlagerung von Wasserstoff; — 3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff.

1. Entziehung von Sauerstoff. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$ werden in Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-8}O$ übergeführt, wenn man ihre Calciumsalze mit Calciumformiat glüht.

$$(CH_3.CO_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2CH_3.COH + 2CaCO_3.$$

Die mehratomigen (gesättigten) Alkohole verlieren, beim Kochen mit Ameisensäure, die Gruppe H_2O_2 (HENNINGER, *B.* 7, 264). Aus einem n-basischen Alkohol entsteht, dadurch ein n — 2basischer Alkohol. Die Reaktion ist nur möglich, wenn der Alkohol sich zunächst mit der Ameisensäure verbindet. Der entstandene Ameisensäureester zerfällt dann unter Bildung von CO_2:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Monoformin}}{C_3H_5(CHO_2)(OH)_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Monoformin}}{C_3H_5(CHO_2)(OH)_2} = CO_2 + H_2O + \underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_5(OH)}$$

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + CH_2O_2 = CO_2 + 2H_2O + \underset{\text{Butinglykol.}}{C_4H_6(OH)_2}$$

Den Phenolen, Chinonen und Oxychinonen (in der aromatischen Reihe) wird der Sauerstoff durch Glühen mit Zinkstaub entzogen (BAEYER, *A.* 140, 295):

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} - O = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6}$$

$$\underset{\text{Anthrachinon}}{C_{14}H_8O_2} - O_2 + H_2 = \underset{\text{Anthracen.}}{C_{14}H_{10}}$$

Bei den Phenolen besteht die Reaktion in einer einfachen Sauerstoffverbindung. Die Chinone liefern mit Zinkstaub den zugehörigen Kohlenwasserstoff, indem sie den erforderlichen Wasserstoff einem anderen Moleküle des Chinons entnehmen.

Der Sauerstoff kann den organischen Verbindungen sehr oft durch Jodwasserstoffsäure entzogen werden. Ferner in gewissen Fällen durch Natrium, H_2S, SO_2, KCN, Ameisensäure (s. diese).

Indirekte Reduktion. Eine andere Methode zur Entfernung des Sauerstoffes aus der Hydroxylgruppe besteht darin, dass man die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dann das Chlor gegen Wasserstoff austauscht (vermittelst Natriumamalgam). Die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor kann bei Alkoholen durch HCl, sonst allgemein durch PCl_5 bewirkt werden.

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + HCl = \underset{\text{Chlorhydrin}}{C_3H_5(OH)_2Cl} + H_2O$$

$$\underset{\text{Chlorhydrin}}{C_3H_5(OH)_2Cl} + 2H = \underset{\text{Propylenglykol.}}{C_3H_6(OH)_2} + HCl$$

Phenole gehen durch Erhitzen mit NH_3 in Basen über, aus denen, durch Aethylnitrit, Kohlenwasserstoffe hervorgehen. $C_6H_5.OH$, $C_6H_5.NH_2$, C_6H_6.

2. Anlagern von Wasserstoff. Dieses geschieht: a. durch Erhitzen ungesättigter Verbindungen mit konc. Jodwasserstoffsäure (s. d.). $\begin{matrix}CH.CO_2H\\ \dot{C}H.CO_2H\end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix} + J_2$. — b. durch Behandeln ungesättigter Verbindungen, aber auch von Ketonen und Aldehyden, mit Natriumamalgam (in Gegenwart von Wasser). $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2.OH$.

3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff. Ketone $R_2.CO$ (und Aldehyde) liefern mit PCl_5 Chloride R_2CCl_2, aus denen, durch Erhitzen mit HJ, Körper $R_2.CH_2$ entstehen.

Entziehung von Wasser. Litteratur: EDW. HJELT, *Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organ. Verbindungen.* Helsingfors, 1886.

Wasserabscheidung erfolgt am besten, wenn der austretende Sauerstoff und Wasserstoff durch fünf oder sechs Atome (Kohlenstoff) u. s. w. getrennt sind. Durch Erhitzen kann in manchen Fällen den organischen Verbindungen Wasser entzogen werden. So zerfällt Ammoniumacetat bei der Destillation gröfstentheils in Wasser und Acetamid. $C_2H_3O_2.NH_4 = C_2H_3O.NH_2 + H_2O$.

Oxysäuren der Fettreihen, d. h. Säuren, welche aufser dem Carboxyl noch ein Hydroxyl enthalten, zerfallen häufig unter Verlust von Wasser. Höchst auffallend ist, dass gerade diejenigen Säuren, welche das Hydroxyl an der γ-Stelle enthalten, sich durch besondere Unbeständigkeit auszeichnen und oft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in ein

säureartiges Anhydrid (Lakton) übergehen. So wandelt sich die γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, schon beim Kochen mit Wasser, in das Anhydrid $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO$ (mit O-Brücke zwischen CH und CO) um, welches sich wie eine einbasische Säure verhält und nur, beim Kochen mit Baryt, wieder in γ-Oxyvaleriansäure übergeht. Die α- und β-Oxysäuren sind viel beständiger und verlieren nur bei der Destillation Wasser. Dabei gehen die α-Oxysäuren in Anhydride, die β-Oxysäuren in ungesättigte Säuren über.

$$\text{I.}\quad CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CH\left\langle{CO \atop O}\right. + H_2O$$

α-Oxypropionsäure — Anhydrid

$$\text{II.}\quad CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH{:}CH.CO_2H + H_2O$$

β-Oxybuttersäure — Crotonsäure.

Aromatische Orthodiaminbasen (mit benachbarter Stellung der NH_2-Gruppen) liefern schwer Säurederivate. Bei der Bildung der Letzteren tritt leicht Wasserabscheidung ein, und es resultirt eine Amidin-(Anhydro-)Base:

$$C_6H_4\left\langle{NH.CHO \atop NH_2}\right. = H_2O + C_6H_4\left\langle{N \atop NH}\right\rangle CH$$

Formyl-o-Phenylendiamin — Methenylphenylenamidin.

Viele zwei- und mehrbasische Säuren verlieren in der Hitze Wasser (und liefern Anhydride):

$$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O \qquad C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O$$

Bernsteinsäure Succinanhydrid — Aepfelsäure Fumarsäure.

Im Allgemeinen führt aber das Erhitzen der Körper nicht zu glatten Reaktionen: es entstehen immer viele Nebenprodukte, oder es tritt Verkohlung ein. Sind einem Körper die Elemente des Wassers zu entziehen, so pflegt man fast immer zu chemischen Reagenzien zu greifen.

Die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ führt man in Carbüre C_nH_{2n} über durch Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure oder mit festem Chlorzink. Vermittelst Schwefelsäure gewinnt man aus Aceton C_3H_6O Mesitylen C_9H_{12}.

Weil Schwefelsäure und ebenso $ZnCl_2$ häufig Nebenreaktionen veranlassen, so verwendet man zweckmäſsiger Kaliumdisulfat $KHSO_4$ (Wallach, Wüsten, *B.* 16, 149). So entsteht bei der Destillation von Glycerin $C_3H_8O_3$ mit $KHSO_4$ Akroleïn C_3H_4O; aus Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ — Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$. Namentlich für die Darstellung von Aethern mehratomiger Phenole erscheint das Verfahren mit $KHSO_4$ geeignet. So erhält man aus Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und 1 Mol. Holzgeist $CH_3(OH)$, mit $KHSO_4$, leicht Resorcinmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$.

Auch Chlormagnesium scheint geeignet zu sein, in gewissen Reaktionen die Elemente des Wassers auszuscheiden (Mazzara, *G.* 12, 167). So entsteht Isobutylphenol beim Versetzen eines Gemenges von Phenol und Isobutylalkohol mit Chlormagnesium. $C_6H_5.OH + C_4H_9.OH = C_4H_9.C_6H_4.OH + H_2O$.

Das eleganteste Entwässerungsmittel ist Phosphorsäureanhydrid. Es führt zweibasische Säuren in Anhydride über, bildet aus Amiden $R.CONH_2$ Nitrile $R.CN$ und kann auch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus Alkoholen benutzt werden.

$$2C_3H_7.OH + P_2O_5 = 2C_3H_6 + 2HPO_3 + H_2O.$$

Campher $C_{10}H_{16}O$ zerfällt mit P_2O_5 sehr glatt in Wasser und Cymol $C_{10}H_{14}$.

Dem Phosphorsäureanhydrid analog wirkt Schwefelphosphor P_2S_3 oder P_2S_5, nur entstehen daneben meist schwefelhaltige Körper (Alkohole und Säuren tauschen bei der Einwirkung von Schwefelphosphor Sauerstoff gegen Schwefel aus: Essigsäure geht in Thiacetsäure $CH_3CO.SH$ über [vgl. H_2S]).

Um aus einer zweibasischen Säure das Anhydrid darzustellen, kann man auch (1 Mol.) PCl_5 auf die Säure (oder ein Salz derselben) einwirken lassen.

$$C_4H_6O_4 + PCl_5 = C_4H_4O_3 + POCl_3 + 2HCl$$

Bernsteinsäure — Succinanhydrid.

Ein anderes Verfahren der Anhydriddarstellung beruht auf der Einwirkung von Acetylchlorid auf zweibasische Säuren (Anschütz, *B.* 10, 325):

$$C_4H_6O_4 + C_2H_3O.Cl = C_4H_4O_3 + HCl + C_2H_4O_2$$

Acetylchlorid — Essigsäure.

Beim Erhitzen einbasischer Säuren mit Vitriolöl oder syrupdicker Phosphorsäure entweicht CO oder CO_2, aus zweibasischen Säuren entweicht ein Gemenge gleicher Volume CO und CO_2 [$\overset{''}{R}(CO_2H)_2 = \overset{''}{R} + CO + CO_2 + H_2O$], und aus dreibasischen Säuren erhält man ein Gemisch, das auf ein Volum CO zwei Volume CO_2 enthält. ($\overset{'''}{R}(CO_2H)_3 = CO + 2CO_2 + H_2O + \overset{'''}{R}H$) (Vangel, *B.* 13, 357).

Wasserentziehung kann, unter Umständen, auch bewirkt werden durch HCl, NaOH (oder KHO),CaO, $CaCl_2$, $SnCl_4$, Zinkalkyle. (Man vergleiche die betreffenden Abschnitte; Wirkung von Zinkalkylen s. d. speciellen Theil.)

Ueber Wasserentziehung siehe auch bei Kondensationen S. 59.

Anlagern von Wasser. Eine glatte und rasche Anlagerung von Wasser (abgesehen von Krystallwasser oder Hydratbildung, wie bei Chloral) ist nur in wenigen Fällen ausführbar. Säureanhydride verbinden sich leicht, und schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Wasser zu Säurehydraten. Bei den Anhydriden zweibasischer Säuren erfolgt direkte Addition von Wasser. $C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2$. Bei den Anhydriden einbasischer Säuren bewirkt die Anlagerung von Wasser zugleich eine Zersetzung. $(CH_3.CO)_2O + H_2O = 2CH_3.CO_2H$.

Die Alkylenoxyde nehmen leicht Wasser auf und bilden Glykole. $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\rangle O + H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix}$. Säurenitrile, Säureamide, Säureimide und Aminsäure gehen, nur bei sehr langem Kochen mit Wasser, in Ammoniaksalze über. Schneller erfolgt diese Anlagerung beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Für gewöhnlich ist es aber vorzuziehen, eine solche Umwandlung von Säurenitril oder -amid u. s. w. in Ammoniaksalz durch Kochen jener Körper mit wässrigen Alkalien oder mit Salzsäure auszuführen. Hierbei ist aber zu bemerken, dass die Nitrile durch Wasseraufnahme zunächst in Amide übergehen und ebenso die Imide in Aminsäuren. $CN.CN. + 2H_2O = NH_2.CO.CO.NH_2$. — $NH.C_4H_4O_2 + H_2O = NH_2.C_4H_4O_2.OH$.

An ungesättigte Kohlenwasserstoffe läfst sich Wasser in der Weise anlagern, dass man die Kohlenwasserstoffe in koncentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung dann mit Wasser kocht:

$$\underset{\text{Isobutylen}}{(CH_3)_2.C:CH_2} + H_2SO_4 = (CH_3)_2.C(SO_4H).CH_3 \text{ und}$$

$$(CH_3)_2.C(SO_4H).CH_3 + H_2O = \underset{\text{Trimethylcarbinol.}}{(CH_3)_3.C(OH)} + H_2SO_4.$$

Allgemein anwendbar ist folgendes Verfahren: man vereinigt die ungesättigten Körper mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff (die Anlagerung von HJ gelingt am leichtesten) und behandelt dann die Haloïdverbindungen mit Alkalien oder Silberoxyd. Dadurch wird das Haloïd gegen Hydroxyl ausgetauscht:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + HBr = \underset{\text{Brombernsteinsäure}}{C_4H_5BrO_4} \text{ und } 2C_4H_5BrO_4 + Ag_2O + H_2O = \underset{\text{Aepfelsäure.}}{2C_4H_6O_5} + 2AgBr$$

Oder man verbindet den ungesättigten Körper mit unterchloriger Säure und behandelt das Additionsprodukt mit Natriumamalgam:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + HClO + \underset{\text{Phenylchlormilchsäure}}{C_9H_9ClO_3} \qquad C_9H_9ClO_3 + 2H = \underset{\text{Phenylmilchsäure.}}{C_9H_{10}O_3} + HCl$$

Ungesättigte Körper, welche Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten (— C ⋮ CH), nehmen direkt Wasser auf, sobald man sie mit einer warmen Lösung von $HgCl_2$ ($HgSO_4$, Quecksilberacetat, $HgBr_2$, aber nicht HgJ_2) zusammenbringt. Es entstehen zunächst basische Additionsprodukte von $HgCl_2 + HgO$ an diese Körper, welche dann, beim Erwärmen mit HCl, zerlegt werden. $2CH_3.C \vdots CH + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4 . 3HgO . 3HgCl_2 + 6HCl = 2CH_3 . CO . CH_3 + 6HgCl_2 + H_2O$. Aus Acetylen CH ⋮ CH entsteht, auf diese Weise, Aldehyd $CH_3.CHO$, aus Allylen $CH_3.C \vdots CH$ — Aceton $CO(CH_3)_2$.

Nachweis von Hydroxyl. Natrium entwickelt aus allen Hydroxylderivaten Wasserstoff. — PCl_5 ersetzt die Hydroxylgruppe durch Chlor. Es werden gleichzeitig Salzsäure und $POCl_3$ gebildet. Bei der Einwirkung von Säurechloriden (Benzoylchlorid $C_7H_5O.Cl$, Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl$) wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradikale vertreten: es entstehen zusammengesetzte Aether:

$$C_6H_4(OH).CO_2H + C_2H_3O.Cl = C_6H_4(OC_2H_3O).CO_2H + HCl$$
Salicylsäure — Acetylsalicylsäure.

Bei mehratomigen Säuren kann das Säurechlorid sekundäre Reaktionen bewirken, namentlich wasserentziehend wirken. Auch wirken Säurechloride überhaupt nicht so leicht auf hydroxylhaltige Säuren ein, als auf Alkohole, Phenole etc. In diesem Falle ist es rathsamer, mit dem Säurechlorid auf den Ester einzuwirken. Man erhält dadurch ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillirbar ist, als die freie Säure (Wislicenus, *A.* 129, 175). Weder die Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, noch ihr Aethylester $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ sind unzersetzt flüchtig. Aus Aepfelsäureester und Acetylchlorid entsteht aber leicht Acetyläpfelsäureester, der unzersetzt bei 266° siedet:

$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2.C_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix} CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HCl$$
Aepfelsäureäthylester — Acetyläpfelsäureester.

Statt der Säurechloride ist es bequemer, um HO nachzuweisen, Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ anzuwenden (Liebermann, *A.* 169, 237). Man erhitzt den Körper mit dem Anhydrid im offenen Kolben auf etwa 150°.

Sind in einem Körper mehrere Hydroxyle enthalten, so können natürlich mehrere Säureradikale eingeführt werden. Hat man Acetylderivate dargestellt, so ist es in den meisten Fällen schwer, durch die Elementaranalyse zu bestimmen, wieviel Hydroxyle durch Acetoxyl vertreten sind. Mono-, Di- und Triacetylpyrogallol haben die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln (die Verbindungen sind polymer):

$C_6H_5O_3(C_2H_3O)$	$C_6H_4O_3(C_2H_3O)_2$	$C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$
Acetylpyrogallol	Diacetylpyrogallol	Triacetylpyrogallol.

Viel gröfser sind die Unterschiede in der Zusammensetzung, wenn der Wasserstoff im Hydroxyl durch Benzoyl (C_7H_5O) vertreten wird. Um zu bestimmen, wieviel Säureradikale sich an einen hydroxylhaltigen Körper angelagert haben, erhitzt man denselben mit Normalalkalilösung und ermittelt den Gehalt an nicht gebundenem Alkali durch Titriren (H. Schiff, *B.* 12, 1532). Man verfährt hierbei nach Köttstorfer (*Fr.* 18, 199); es kann auf diese Weise das Molekulargewicht von Alkoholen leicht bestimmt, und ebenso können Oxysäuren ermittelt werden (Benedikt, Ulzer, *M.* 8, 43). Jackson und Rolfe (*Am.* 9, 82) empfehlen, die betreffenden Körper mit p-Brombenzoylchlorid zu behandeln und in den gebildeten p-Brombenzoësäureestern das Brom zu bestimmen.

Wenn ein Körper, beim Eintragen in kaltes Zinkäthyl, kein Gas entwickelt, so enthält er weder eine Hydroxyl-, noch eine Amidgruppe (Japp, *Soc.* 37, 665). Imidkörper (R.NH) entwickeln mit Zinkäthyl bei 100° Wasserstoff (Japp, *Soc.* 39, 224).

Hydroxylhaltende Körper der Fettreihe (Alkohole, Kohlehydrate, Oxysäuren) im Ueberschuss angewandt, färben 10—20 ccm einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung (2 Tropfen einer 10procentigen Eisenchloridlösung vermischt mit 60 ccm Wasser) schwefelgelb (Landwehr, *B.* 19, 2726). Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkohol oder Säureradikale vertreten, so erfolgt keine Färbung. Phenole und o-Oxysäuren der aromatischen Reihe werden durch Eisenchlorid stark violett, grün u. s. w. gefärbt.

Anlagern von Kohlenstoff. Kohlensäuregas CO_2 verbindet sich direkt: 1. mit Natriummethyl zu Natriumacetat: $Na.CH_3 + CO_2 = CH_3.CO_2.Na$.

2. mit Phenolnatron zu Natriumsalicylat: $C_6H_5.ONa + CO_2 = C_7H_5O_3Na$.

Diese beiden Reaktionen gelingen auch mit den Homologen der betreffenden Körper. Bei mehratomigen Phenolen gelingt auch eine Addition von CO_2 durch Erhitzen der Oxyphenole mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat (Senhofer, Brunner, *B.* 13, 930). So entstehen aus Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ die Säuren $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ und $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$; aus Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ die Säuren $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ und $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2$, und selbst die Gallussäure $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ verbindet sich, unter diesen Umständen, mit CO_2 zu $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2$. Statt Ammoniumcarbonat ist es in einigen Fällen zweckmäfsiger, Kaliumdicarbonat anzuwenden (Senhofer, *M.* 2, 448).

In Gegenwart von Chloraluminium kann man, vermittelst $COCl_2$, an (aromatische) Kohlenwasserstoffe CO oder COCl anlagern, d. h. Ketone oder Säurechloride bilden (Friedel, Crafts, Ador, *B.* 10, 1854, 2174):

$$2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl; \qquad C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$$
Benzol — Benzophenon — Benzoylchlorid.

Ueberhaupt können, bei Gegenwart von $AlCl_3$, Kohlenwasserstoffe an Chloride angelagert werden. Das Chlor entweicht hierbei als Chlorwasserstoff (Friedel):

$$C_6H_6 + 6CH_3Cl = C_6(CH_3)_6 + 6HCl$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + HCl.$$

Ein allgemein anwendbares Verfahren, Kohlenstoff anzulagern, besteht darin, Cyan in das Molekül des Körpers einzuführen. Am einfachsten geschieht dies durch Behandeln eines Haloïderivates mit Cyankalium: $C_2H_5J + KCN = C_2H_5.CN + KJ$.

Ist einmal die Cyangruppe (vermittelst ihres Kohlenstoffes) mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, so gelingt es für gewönlich nicht, das im CN angelagerte Kohlenstoffatom durch einfache Reaktionen loszulösen.

Aethylcyanid nimmt, beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, vier Atome Wasserstoff auf: $C_2H_5.CN + 4H = C_2H_5.CH_2.NH_2$.

Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren geht die Cyangruppe zunächst in $CONH_2$ ($= CN + H_2O$) und dann in Carboxyl HCO_2 ($= CN + 2H_2O - NH_3$) über.

Der Austausch von Haloïd gegen Cyan gelingt bei ein- und mehrbasischen Körpern, bei indifferenten Körpern sowohl wie bei Säuren:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + KCN = \underset{\text{Cyanessigsäure}}{CH_2(CN).CO_2H} + KCl \text{ und}$$

$$CH_2(CN).CO_2H + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2(CO_2H)_2} + NH_3$$

$$C_2H_4.Br_2 + 2KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2BrK$$
$$C_3H_5Br_3 + 3KCN = C_3H_5(CN)_3 + 3KBr.$$

Da ein reines Cyankalium nicht immer zur Hand ist, das käufliche Salz aber meist Cyanat beigemengt enthält, welches sekundäre Reaktionen veranlasst, so verwendet man am besten getrocknetes gelbes Blutlaugensalz (Löw, *Z.* 1868, 533; Witt, *B.* 6, 448, 7, 1530). — Die Einführung von Cyan gelingt ebenfalls durch Schmelzen von sulfonsauren Salzen mit Cyankalium (oder besser mit Blutlaugensalz): $C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3$.

Es gelingt nur eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anzulagern (Claus, *A.* 191, 34). Während Aethylenchlorid mit KCN sich leicht umsetzt in KCl und Aethylencyanid:

$$CH_2Cl.CH_2Cl + 2KCN = CH_2(CN).CH_2(CN) + 2KCl,$$

ist eine gleiche Umsetzung mit Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ nicht ausführbar.

Die Aldehyde verbinden sich mit Blausäure zu (Additionsprodukten oder) Säurenitrilen. $R.CHO + CNH = R.CH(OH).CN$. Behandelt man daher ein Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure, so wird sehr häufig eine Oxysäure erhalten:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O$$
$$= \underset{\text{Mandelsäure.}}{C_6H_5.CH(OH).CO_2H} + NH_4Cl$$

Eine analoge Bildung von Säuren ist auch mit einigen Ketonen ($CH_3.CO.CH_3$, $CH_3.CO.C_2H_5$) gelungen.

Behandelt man die Ammoniakverbindung eines Aldehydes mit Blausäure und Salzsäure, so resultirt eine Amidosäure:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3.CH(OH).NH_2} + HCN = CH_3.CH(NH_2).CN + H_2O \text{ und}$$

$$CH_3.CH(NH_2).CN + HCl + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Amidopropionsäure.}}{CH_3.CH(NH_2).CO_2H} + NH_4Cl$$

Andere Methoden zur Einführung von Carboxyl:

1. Man schmilzt sulfonsaures Alkali mit Natriumformiat (V. Meyer, *A.* 156, 273):

$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

2. Man behandelt das Gemisch eines Haloïdkörpers und Chlorameisenester mit Natriumamalgam (Würtz, *A. Spl.* 7, 124):

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C_6H_5Br} + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = \underset{\text{Benzoësäureester,}}{C_6H_5.CO_2.C_2H_5} + NaCl + NaBr$$

oder man leitet CO_2 in ein Gemisch des Haloïdkörpers mit Natrium (Kekulé, *A.* 137, 180): $C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr$.

3. Beim Behandeln von Phenolen mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natronlauge entstehen Oxysäuren (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 2185):

$$C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6NaOH = C_6H_4(ONa)CO_2Na + 4NaCl + 4H_2O.$$

Anlagern von CO (Synthese von Aldehyden). Dieses geschieht durch Behandeln von Phenolen mit einem Gemisch von Chloroform $CHCl_3$ und Natronlauge (REIMER, *B.* 9, 423):

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} + CHCl_3 + 3NaHO = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_6H_4(OH).CHO} + 3NaCl + 2H_2O$$

Kohlenoxyd verbindet sich, bei höherer Temperatur, mit festem KOH oder NaOH zu ameisensaurem Salz. $CO + KOH = CHO_2.K$. In gleicher Weise vereinigen sich Natriumalkoholate bei 160° mit CO zu Homologen der Ameisensäure. $CH_3.ONa + CO = C_2H_3O_2.Na$. Lässt man CO bei 200° auf ein Natriumalkoholat einwirken, in Gegenwart von Natriumsalzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, so entstehen noch kohlenstoffreichere Verbindungen. Aus Natriumalkoholat, Natriumacetat und CO gehen die Säuren: $C_4H_8O_2$, $C_6H_{12}O_2$, Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$, eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und ferner die Ketone: $C_9H_{18}O$, $C_{15}H_{24}O$ hervor. — Das den Natriumalkoholaten sonst nicht unähnliche Phenolnatrium C_6H_5ONa verbindet sich aber nicht mit CO, auch nicht in Gegenwart von Natriumacetat (M. SCHRÖDER, *A.* 221, 35). Auf ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumbenzoat wirkt CO bei 200° nicht ein, dagegen entstehen aus Natriumäthylat, α-toluylsaurem (oder zimmtsaurem) Natrium und CO kondensirte Säuren.

Einführungen von Benzoyl $C_6H_5.CO$ in organische Verbindungen siehe Einleitung zu den aromatischen Verbindungen.

Der direkte Aufbau von höheren Homologen aus den Anfangsgliedern einer homologen Reihe ist bis jetzt bei Kohlenwasserstoffen und einigen Säuren ermöglicht worden. Aus Säuren, welche die Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — wie z. B. Acetessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ oder Malonsäure $OH.CO.CH_2.CO.OH$ enthalten, können Homologe so dargestellt werden, dass man die Ester dieser Säuren erst mit Natrium und dann mit einem Alkyljodid behandelt. Es resultirt dann der Ester der alkylirten Säure.

I. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + H$

II. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NaJ.$

In dem erhaltenen Ester kann das in der Gruppe — $CO.CH(C_2H_5).CO$ — befindliche Wasserstoffatom noch einmal durch ein Alkyl vertreten werden. Man verfährt genau in derselben Weise:

I. $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CNa(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H$

II. $CH_3.CO.CNa(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_3H_7J = CH_3.CO.C(C_2H_5.C_3H_7)CO_2.C_2H_5 + NaJ.$

Der Wasserstoff in der Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — kann durch gesättigte oder ungesättigte einwerthige Alkoholradikale, durch zweiwerthige Alkoholradikale und durch Säurereste — $CH_2.CO_2H$ vertreten werden.

$$\underset{\text{Allylacetessigsäure}}{CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2H} \quad \underset{\text{Aethylenacetessigsäure}}{CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2H} \quad \underset{\text{Acetylbernsteinsäure.}}{CH_3.CO.CH\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{cases}}$$

Der Aufbau der homologen Kohlenwasserstoffe wird derart bewirkt, dass man das Haloïdderivat (am besten Jodid) mit einem Alkyljodid vermischt und das Gemenge mit Natrium erhitzt (WÜRTZ, *J.* 1855, 574): $C_4H_9J + C_2H_5J + Na_2 = C_4H_9.C_2H_5 + 2NaJ$.

Dieses Verfahren ist einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig: es gelingt nicht nur bei Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, sondern auch bei jenen der aromatischen Reihe. Erhitzt man die Alkyljodide für sich mit Natrium, so resultiren natürlich ebenfalls (homologe) Kohlenwasserstoffe: $2C_4H_9J + Na_2 = C_4H_9.C_4H_9 + 2NaJ$.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe können aber auch derart dargestellt werden, dass man ein niederes Glied einer Reihe, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, mit einem Alkylchlorid zusammenbringt. So lässt sich aus Benzol C_6H_6 Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ bereiten (s. S. 54). Oder man versetzt ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoff und einem aromatischen Alkylchlorid mit Zinkstaub:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2.Cl} = \underset{\text{Benzylbenzol.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_5} + HCl$$

In dieser Weise lässt sich Benzyl $C_6H_5.CH_2$ — in fast alle aromatischen Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n-6}, $C_{10}H_8$, $C_{12}H_{10}$, $C_{13}H_{10}$, $C_{14}H_{10}$ . . .) einführen.

Die Homologen des Anilins lassen sich dadurch herstellen, dass man aus Anilin und Methyljodid zunächst methylirte Aniline darstellt und die Hydrochloride derselben stark erhitzt.

$$C_6H_5.NH_2 + 3CH_3J + 2KHO = C_6H_5.N(CH_3)_3J + 2KJ + 2H_2O$$

Anilin — Trimethylphenyliumjodid.

$$C_6H_5.N(CH_3)_3J = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2.HJ = (CH_3)_2.C_6H_3.NH(CH_3).HJ = (CH_3)_3.C_6H_2.NH_2.HJ.$$

Je höher man erhitzt, um so mehr Methylgruppen lösen sich vom Stickstoff los und wandern zum Kohlenstoff im Radikale Phenyl C_6H_5 (s. S. 63).

Die Darstellung von kohlenstoffreicheren (und haloïdhaltigen) organischen Verbindungen aus kohlenstoffärmeren, durch Entziehung des Haloïds, gelingt auch bei anderen Körpern als Alkyljodiden. So erhält man, beim Erhitzen von Jodpropionsäure $C_3H_5JO_2$ mit Silberpulver, Adipinsäure: $2C_3H_5JO_2 + 2Ag = C_6H_{10}O_4 + 2AgJ$.

Zur Entziehung des Haloïds sind bisher in Verwendung gekommen: Natrium, Zink und Silber.

Eine andere sehr allgemein anwendbare Methode der Darstellung von kohlenstoffreicheren Verbindungen aus kohlenstoffärmeren beruht auf der Vertretung negativer Elemente (Sauerstoff, Haloïde) durch Alkoholradikale. Man verwendet dazu am besten Zinkalkyle oder Quecksilberalkyle. Der direkte Austausch von Haloïd gegen Alkyl gelingt am glattesten bei Alkylhaloïden:

$$(CH_3)_2.CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2. = (CH_3)_2.C(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Zwar kann man auch in Säurechloriden das Haloïd gegen ein Alkyl austauschen, das Reduktionsprodukt muss aber sofort aufgearbeitet werden, sonst wird auch der Sauerstoff des Säurechlorids in Mitleidenschaft gezogen. Aus dem Säurechlorid und dem Zinkalkyl entsteht zunächst ein Keton:

$$2CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3.CO.CH_3 + ZnCl_2.$$

Bleibt aber das Zinkalkyl längere Zeit mit dem Säurechlorid in Berührung, so resultirt eine Verbindung, aus welcher Wasser einen tertiären Alkohol abscheidet (genaueres hierüber siehe Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Ketone $C_nH_{2n}O$).

$$CH_3.CO.Cl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)_2.O.ZnCl \text{ und}$$

$$CH_3.C(CH_3)_2.O.ZnCl + H_2O = (CH_3)_3.C.OH + ZnO + HCl.$$

Nach diesem Schema ist es sogar gelungen höhere Homologe aus niederen Gliedern darzustellen. So erhält man bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthyläther Aethylhexyläther:

$$C_2H_3Cl_2.OC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_{13}.OC_2H_5 + ZnCl_2.$$

Ferner lassen sich Verbindungen von Metalloïden mit Alkylen darstellen:

$$2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$$

$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Mittelst Zinkalkyle kann der Sauerstoff in Aldehyden und in einigen Säuren gegen Alkyle ausgewechselt werden:

$$CH_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 \text{ und}$$

$$CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 + H_2O = CH_3.CH(C_2H_5).OH + ZnO + C_2H_6$$

Methyläthylcarbinol.

$$H.CO.OC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = HC(C_2H_5)_2O.ZnOC_2H_5 \text{ und}$$

Ameisensäureäthylester.

$$HC(C_2H_5)_2O.ZnO.C_2H_5 + H_2O = HC(C_2H_5)_2.OH + ZnO + C_2H_5.OH$$

Durch diese Reaktion kann in Ameisensäure — und Essigsäureestern — der Sauerstoff sogar durch ungesättigte Alkoholradikale vertreten werden, obgleich es keine Zinkverbindungen dieser Radikale giebt. Es genügt in diesem Falle, den Säureester mit einem Gemisch von Zink und dem Alkyljodid zu behandeln. Das Gemenge der beiden letzteren Substanzen verhält sich, als bilde es ein Zinkradikal:

$$CH_3.CO.OC_2H_5 + 2C_3H_5J + 2Zn = CH_3.CO.OC_2H_5 + Zn(C_3H_5)_2 + ZnJ_2 = CH_3.C(C_3H_5)_2OZnO.C_2H_5 + ZnJ_2 \text{ und}$$

$$CH_3.C(C_3H_5)_2.OZnOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(C_3H_5)_2.OH + ZnO + C_2H_5.OH.$$

Genau in der gleichen Weise verläuft die Einwirkung von Zinkalkylen auf Oxalsäureester, und zwar können — je nach der Menge des angewandten Zinkalkyls — ein oder zwei Alkyle an die Stelle von Sauerstoff eingeführt werden. So entsteht aus Oxalsäureäthylester und 1 Mol. Zinkmethyl:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3.C(OC_2H_5).ZnOCH_3. \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$$

Behandelt man das Einwirkungsprodukt mit Wasser, so resultirt eine Säure $C_nH_{2n}O_3$:

$$\begin{matrix} CH_3.C(OC_2H_5).ZnOCH_3 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ CO_2H \end{matrix} + ZnO + 2C_2H_5.OH + CH_3.OH.$$

Aus 1 Mol. Oxalsäureäthylester und 2 Mol. Zinkmethyl entsteht:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C.OC_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + O(ZnCH_3)_2.$$

$$\begin{matrix} (CH_3)_2\,CO.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} (CH_3)_2.C.OH \\ CO_2H \end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Die Reaktion ist zunächst auf die Oxalsäure beschränkt; sie gelingt nicht mit den Estern der homologen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

In gleicher Weise gelingt die Ersetzung des Sauerstoffes in Ketonen durch Alkoholradikale:

$$(CH_3)_2.CO + C_3H_5J + Zn = (CH_3)_2.CO + C_3H_5.ZnJ = (CH_3)_2.C(C_3H_5)O.ZnJ \quad \text{und}$$
$$(CH_3)_2.C(C_3H_5)OZnJ + H_2O = (CH_3)_2.C(C_3H_5).OH + ZnO + HJ.$$

Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Ketone können durch Natrium in kohlenstoffreichere Substanzen umgewandelt werden. Trägt man in den Ester eines Alkohols der Fettreihe Natrium ein, so wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal aus einem Moleküle des Esters tritt in das zweite Molekül des Esters ein:

$$CH_3.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.OC_2H_5 = CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH,$$

wobei das Natrium mit dem ausgeschiedenen Alkohol sofort das Salz $C_2H_5.ONa$ bildet.

Verwendet man einen Ester, der ein Alkoholradikal der aromatischen Reihe enthält, so wird durch das Natrium Säure abgeschieden, und es tritt das Alkoholradikal aus einem Moleküle des Esters in das zweite Molekül des Esters ein.

$$CH_3.CO.OCH_2.C_6H_5 + CH_3.CO.OCH_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.OCH_2.C_6H_5 + CH_3.CO.OH.$$

Behandelt man Ketone, in Gegenwart von Wasser, mit Natrium, so resultiren tertiäre Glykole, welche doppelt soviel Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wie das angewandte Keton:

$$2CH_3.CO.CH_3 + 2H_2O + Na_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2.C.OH \\ (CH_3)_2.C.OH \end{matrix} + 2NaOH.$$

Kondensationen. Est ist eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass zwei organische Verbindungen sich mit einander zu einem komplicirten zusammengesetzten, kohlenstoffreicheren Körper vereinigen. Geschieht dabei die Vereinigung durch ein mehrwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) und nicht durch Kohlenstoff, so kann die gebildete Verbindung mehr oder weniger leicht wieder in ihre Komponenten zerlegt werden. Aus Weingeist C_2H_6O und Essigsäure $C_2H_4O_2$ entsteht Essigäther $C_4H_8O_2$, der aber durch Kalilauge leicht wieder in Alkohol und Essigsäure zerlegt werden kann. Vereinigen sich aber zwei Körper durch Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, so resultirt ein beständiger, kohlenstoffreicherer Körper, der für gewöhnlich sich nicht wieder in seine Komponenten spalten lässt. Verbindet sich hierbei der Körper bloſs mit sich selbst, so erfolgt Polymerisation, d. h. der Körper wandelt sich in eine isomere Verbindung von höherem Molekulargewicht um. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Aldehyde sind besonders einer solchen Polymerisation fähig. Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} geschieht dies schon beim Schütteln mit Vitriolöl oder beim Stehen mit Chlorzink. Lässt man z. B. Isobutylen C_4H_8 mit Schwefelsäure einige Tage stehen, so ist es in Diisobutylen C_8H_{16} und Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ übergegangen:

$(CH_3)_2.C:CH_2$	$(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$	$(CH_3)_2.C:C[C(CH_3)_3]_2$
Isobutylen	Diisobutylen	Triisobutylen.

Ebenso leicht wandeln sich die Terpene $C_{10}H_{16}$ (z. B. Terpentinöl), durch Schütteln mit wenig H_2SO_4, in Polyterpene $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ . . . um.

Acetaldehyd C_2H_4O, mit wenig Salzsäure in Berührung, polymerisirt sich zu β-Oxybutyraldehyd $C_4H_8O_2$; Benzaldehyd C_7H_6O, mit KCy in Berührung, erzeugt bald Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$:

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$$
$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$$

Nitrile $C_nH_{2n-1}N$ und $C_nH_{2n-9}N$ verdreifachen ihr Molekül, wenn sie mit Natrium erhitzt werden. Aus Acetonitril $CH_3.CN$ entsteht Kyanmethin $C_6H_9N_3$, aus Benzonitril C_7H_5N — Kyaphenin $C_{21}H_{15}N_3$.

Geschieht das Aneinanderlagern von zwei organischen Verbindungen und die Verknüpfung der Kohlenstoffatome unter Austritt von Wasserstoff (meist in der Form von H_2O oder auch von HCl), so wird der Vorgang als Kondensation bezeichnet. Hierher gehört die Synthese von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. die von Benzylbenzol $C_{13}H_{12}$ aus Benzol C_6H_6 und Benzylchlorid C_7H_7Cl, in Gegenwart von Zinkstaub (s. S. 56). Aehnlich ist die Bildung von Kondensationsprodukten aus Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ und Phenolen oder Basen. Es treten hierbei stets zwei Moleküle des Phenols oder der Base in Wechselwirkung mit dem Benzotrichlorid:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.OH = C_6H_5.CCl.(C_6H_4.OH)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 2HCl.$$

Am häufigsten geschieht die Kondensation durch Ausscheidung von Wasser, wobei der eine von den reagirenden Körpern Sauerstoff, der andere Wasserstoff verliert. Als wasserentziehendes Mittel verwendet man Vitriolöl oder Chlorzink. Auch hier sind es vorzugsweise Aldehyde, welche sich zur Ausführung von Kondensationen eignen. Erhitzt man z. B. Acetaldehyd (oder β-Oxybutyraldehyd) mit der wässrigen Lösung einiger Salze, so resultirt Crotonaldehyd:

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = CH_3.CH:CH.CHO + H_2O$$

In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4) verbinden sich die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}.

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5.CH_3 = CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2 + H_2O.$$

Dieselben Aldehyde verbinden sich auch mit Phenolen (namentlich in Gegenwart von $SnCl_4$).

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5.OH = CH_3.CH(C_6H_4.OH_3)_2 + H_2O.$$

Die aromatischen Aldehyde gehen besonders leicht Kondensationen ein. So lassen sich Säuren darstellen durch Behandeln der Aldehyde mit Natriumsalzen und Säureanhydriden (als wasserentziehende Mittel) [Perkin]. Die Reaktion ist allgemein und erfolgt mit gesättigten oder ungesättigten Aldehyden der aromatischen Reihe, mit Salzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ oder $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH:CH.CO_2Na + H_2O$$
$$C_6H_5.CH:CH.CHO + CH_3.CO_2.Na = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2Na + H_2O$$
$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2Na = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO_2Na + H_2O.$$

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ verbinden sich, unter Wasseraustritt,

1. mit Ketonen, in Gegenwart von Natronlauge:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O$$
$$2C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5 + 2H_2O,$$

2. mit Nitrocarbüren der Fettreihe, in Gegenwart von $ZnCl_2$:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5.CH:CH.NO_2 + H_2O,$$

3. mit Basen (der aromatischen Reihe), in Gegenwart von $ZnCl_2$:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_2.NH_2)_2 + H_2O.$$

Die primären Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ verbinden sich mit den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, in Gegenwart von Schwefelsäure:

$$C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.OH = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH + H_2O.$$

Die sekundären Alkohole $C_nH_{2n-14}O$ verbinden sich mit den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, in Gegenwart von P_2O_5:

$$(C_6H_5)_2.CH.OH + C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + H_2O.$$

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gehen ferner Kondensationen ein:
1. mit Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$, in Gegenwart von H_2SO_4:

$$CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_6 = CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H + H_2O,$$

2. mit den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, in Gegenwart von P_2O_5:

$$C_6H_6 + C_6H_5.CO.OH = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O,$$

3. mit Phtalsäureanhydrid, in Gegenwart von $AlCl_3$:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

Das Phtalsäureanhydrid ist überhaupt ein sehr zu Kondensationen geeigneter Körper. So verbindet es sich sehr leicht mit Phenolen zu Säureanhydriden, welche als Phtaleïne bezeichnet werden.

$$C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5.OH = (OH.C_6H_4)_2.C\left<\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right>CO + H_2O.$$

Mit den verschiedenartigsten Säuren vereinigt sich Phtalsäureanhydrid, wobei Natriumacetat als wasserentziehendes Mittel verwendet wird.

$$C_8H_4O_3 + (C_2H_3O)_2O = C_{10}H_6O_4 + C_2H_4O_2$$
Essigsäureanhydrid Phtalylessigsäure Essigsäure

$$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CH.C_6H_5 + H_2O + CO_2$$
α-Toluylsäure Benzylidenphtalyl

$$C_6H_4(CO)_2O + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CH_2 + 2CO_2 + (C_2H_5)_2O$$
Malonsäureäthylester Methylenphtalyl.

Mit Pikolin und Methylchinaldin, d. h. Basen, welche Methyl in der Seitenkette enthalten, vereinigt sich Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$.

$$C_6H_4(CO)_2O + CH_3.C_5H_4.N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CH.C_5H_4N + H_2O$$
Pikolin Pyrophtalon.

$$C_6H_4(CO)_2O + CH_3.C_{10}H_8N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CH.C_{10}H_8N + H_2O$$
Methylchinaldin Methylchinophtalon.

Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ verbinden sich mit Essigsäure, in Gegenwart von $ZnCl_2$.

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.OH = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$$
$$C_6H_3(OH)_3 + CH_3.CO.OH = CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3 + H_2O.$$

Bemerkenswerth sind noch die Kondensationen der Ketone $C_nH_{2n}O$ durch Zinkäthyl. Die Ketone $C_nH_{2n}O$ gehen dabei in Ketone $C_nH_{2n-2}O$ über.

$$2CH_3CO.C_2H_5 = C_8H_{14}O + H_2O.$$

Hierher gehört auch die Bildung von Basen bei der Destillation der Ammoniakverbindungen der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-2}O$:

$$4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + 3NH_3$$
Aldehydammoniak Kollidin

$$C_6H_9ON = C_6H_7N + H_2O$$
Akroleïnammoniak Pikolin.

Kondensation durch Oxydation. Einatomige Phenole verlieren, beim Behandeln mit Eisenchlorid, ein Atom Wasserstoff und gehen in zweiatomige Phenole mit doppelt so grofser Anzahl von Kohlenstoffatomen über:

$$2C_{10}H_{13}.OH + 2FeCl_3 = C_{20}H_{24}(OH)_2 + 2HCl + 2FeCl_2$$
Thymol Dithymol

$$2C_{10}H_7.OH + 2FeCl_3 = C_{20}H_{12}(OH)_2 + 2HCl + 2FeCl_2$$
Naphtol Dinaphtol.

Bei den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ und $C_nH_{2n-6}O_2$ gelingt diese Reaktion auch durch Schmelzen mit Kali:

$$2C_6H_4(OH)_2 + 4KHO = C_{12}H_6(OK)_4 + 4H_2O + H_2$$
Resorcin Diresorcin.

Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Basen (Chinolin und chinolinartige Körper) besteht darin, dass man einfacher zusammengesetzte Basen mit Glycerin, Vitriolöl und Nitrobenzol erhitzt. Das Nitrobenzol liefert hierbei den erforderlichen Sauerstoff.

$$C_3H_8O_3 + C_6H_5.NH_2 + O = C_9H_7N + 4H_2O$$
Glycerin Anilin Chinolin.

Die Reaktion beruht offenbar darauf, dass aus dem Glycerin zunächst ein Aldehyd (Akroleïn) entsteht, der dann mit dem Anilin in Verbindung tritt:

$$C_3H_4O + C_6H_5.NH_2 + O = C_9H_7N + 2H_2O.$$

In der That erhält man homologe Basen, wenn man ein Gemenge von Aldehyd, Anilin, Nitrobenzol und H_2SO_4 erhitzt:

$$2C_2H_4O + C_6H_7N + O = C_{10}H_9N + 3H_2O$$
Aldehyd Anilin Chinaldin.

Wendet man, statt Anilin, Homologe des Anilins an, so resultiren natürlich Homologe des Chinolins; verwendet man Substitutionsprodukte des Anilins, so erhält man Substitutionsprodukte des Chinolins:

$$C_3H_8O_3 + C_6H_3Cl_2.NH_2 + O = C_9H_5Cl_2N + 4H_2O$$
Dichloranilin Dichlorchinolin.

Die Reaktion gelingt ebenfalls bei Anwendung von dem Anilin analogen Basen (ein- und zweiatomigen) der aromatischen Reihe und bei Amidophenolen. So entsteht aus Naphtylamin $C_{10}H_7.NH_2$, Glycerin, H_2SO_4 (und Nitrobenzol) Naphtochinolin $C_{13}H_9N$; aus Amidophenol $NH_2.C_6H_4.OH$, Glycerin, H_2SO_4 (und Nitrophenol) geht Oxychinolin $OH.C_9H_6N$ hervor.

Sehr komplicirte Kondensationsprodukte entstehen bei der Oxydation von aromatischen Basen. Aus Anilin entstehen Anilinschwarz und Mauveïn. Merkwürdiger Weise verläuft die Reaktion aber sehr viel einfacher, wenn man ein Gemenge von Anilin und dem homologen Toluidin oxydirt. Man erhält dann Rosanilin, die Basis der Anilinfarbstoffe:

$$2C_6H_5.NH_2 + CH_3.C_6H_4.NH_2 + O_3 = (NH_2.C_6H_4)_3.C.OH + 2H_2O$$
Anilin Toluidin Rosanilin.

Es verliert also jedes Molekül Anilin je ein Atom Wasserstoff an dem Phenyl C_6H_5, während im Toluidin das Methyl CH_3 zu $-C.OH$ oxydirt wird. Ebenso verhält sich Dimethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)_2$, welches bei der Oxydation ebenfalls Farbstoffe liefert, da auch hier Methyl zu $-C.OH$ oxydirt wird.

Das Dymethylanilin (Typus einer tertiären aromatischen Base) verhält sich vielfach wie ein Kohlenwasserstoff. So liefert es mit Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ das Chlorid $C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (S. 59). Mit Chloral reagirt es nach der Gleichung: $CCl_3.CHO + 5C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_3C.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 3HCl + H_2O$. Mit Chlorkohlenoxyd erhält man das Keton $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Mit Benzylalkohol (und $ZnCl_2$) entsteht Dimethylamidodiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Mit Aethylenbromid entsteht Tetramethyldiamidodiphenyläthan $C_2H_4[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, mit Benzoësäure (und P_2O_5) Benzoyldimethylanilin $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, während mit Benzoësäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) und $ZnCl_2$ Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ gebildet wird. Das Chlorid des Letzteren entsteht auch aus Dimethylanilin, Benzotrichlorid und Chlorzink. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$.

Kondensation unter Austritt von CO_2. Hierher ist die Bildung von Ketonen zu rechnen durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$. Aus Essigsäure entsteht, durch Glühen mit Kalk, Dimethylketon $(CH_3)_2.CO$:

$$(CH_3.CO.O)_2Ca = CH_3.CO.CH_3 + CaCO_3$$

$$(CH_3.CO_2)_2Ca + (C_6H_5.C_2H_2.CO_2)_2.Ca = 2CH_3.CO.C_2H_2.C_6H_5 + 2CaCO_3.$$
Essigsaurer Kalk Zimmtsaurer Kalk Methylcinnamylketon.

Kondensation unter Austritt von NH_3. Aus salzsaurem Anilin und Benzonitril entsteht bei 240° Phenylakridin:

$$2C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.CN = C_{19}H_{13}N.HCl + NH_4Cl + NH_3.$$

Kondensationen unter Austritt von Haloïdwasserstoff. Bildung von Benzylbenzol aus Benzol und Benzylchlorid (S. 56); Bildung von Malachitgrün aus Benzotrichlorid uud Dimethylanilin (s. oben) u. s. w.

Abtrennen von CO_2. Um einer Säure CO_2 zu entziehen, glüht man ihr Kalksalz mit Natronkalk oder besser das Baryumsalz mit Baryumoxyd (BaO) (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 213):

$$C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H + BaO = C_6H_4(NH_2)_2 + BaCO_3$$

Diamidobenzoësäure — Diamidobenzol.

Eine ziemlich glatte Loslösung von CO_2 aus aromatischen Säuren erfolgt auch beim Schmelzen mit Aetznatron.

Hängen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, so genügt schon ein mäfsiges Erhitzen, um 1 Mol. CO_2 abzulösen:

$$CH_3.CH(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + CO_2$$

Isobernsteinsäure — Propionsäure.

Befinden sich Haloïd und Carboxyl an einem Kohlenstoffatome, so wird schon durch kalte Sodalösung CO_2 abgespalten (FITTIG, *A.* 195, 170):

$$C_6H_5.CH_2.CHJ.CO_2H = CO_2 + HJ + C_6H_5.CH{:}CH_2.$$

Verhalten der organischen Körper gegen Reagenzien.

I. Wirkung der Wärme.

Während Kohlenwasserstoffe meist eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, ohne sich zu zersetzen, werden sauerstoffhaltige Körper mehr oder weniger leicht zerlegt, und zwar um so leichter, je mehr sie Sauerstoff enthalten. Gewöhnlich tritt hierbei ein Theil des Sauerstoffes als Wasser aus, namentlich dann sehr leicht, wenn der erhitzte Körper zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält:

$$C_6H_4(CO.OH)_2 = C_6H_4(CO)_2O + H_2O.$$

In gleicher Weise gehen Ammoniaksalze zunächst in Säureamide und dann in Nitrile über:

$$CH_3.COO.NH_4 = CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CN + 2H_2O.$$

Ein anderer Theil des Sauerstoffes tritt oft als Kohlensäure aus. Besonders leicht erfolgt dies bei denjenigen mehrbasischen Säuren (Polycarbonsäuren), welche zwei (oder mehr) Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthalten:

$$CH_2(CO_2H_2)_2 = CH_3.CO_2H + CO_2.$$

Unterwirft man Kohlenwasserstoffe einer hohen Temperatur, indem man sie z. B. durch ein rothglühendes Rohr leitet, so verlieren sie gewöhnlich Wasserstoff:

$$2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H_2.$$

Auf diesem Verhalten beruht die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus (kaukasischem) Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w.

In hoher Temperatur erfolgen zuweilen Umlagerungen innerhalb des Moleküls von organischen Verbindungen. So geht das Isobenzonitril $C_6H_5.NC$ oberhalb 200° in Benzonitril $C_6H_5.CN$ über. Bei dem Jodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ erfolgt, in der Hitze, eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern, und zwar setzen sich um so mehr Methylgruppen um, je höher die Temperatur ist. Es entsteht also zunächst (bei 220—230°) $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2.HJ$, dann $(CH_3)_2.C_6H_3.NH(CH_3).HJ$ und zuletzt (bei 335°) das Hydrojodid $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2.HJ$.

II. Wirkung des Lichtes.

Analog dem Chlorsilber schwärzen sich viele Silbersalze organischer Säuren am Lichte. Viele Nitroverbindungen werden am Lichte roth. Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ zerfallen, in Gegenwart von etwas Uranoxyd, an der Sonne, in CO_2 und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$. Auch verdünnte wässerige Lösungen von Citronensäure, Aepfelsäure und Weinsäure zersetzen sich an der Sonne. Eine kleine Menge Eisenoxydhydrat (oder Eisenchlorid) beschleunigt die Oxydation der Oxalsäure zu CO_2, an der Sonne, aufserordentlich. In allen diesen Reaktionen sind es die blauen Lichtstrahlen, welche die Zersetzungen bewirken, nicht aber die rothen (Vries, *R.* 3, 367).

Das Licht befördert die Einwirkung des Broms auf einige aromatische Verbindungen. Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ und p-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ werden von Brom, im Dunkeln, nicht angegriffen. Am Tageslicht und besonders rasch an der Sonne erfolgt aber eine Verdrängung des Wasserstoffes (in der Seitenkette) durch Brom; es entstehen die Verbindungen $C_6H_5.C_2H_4Br$, resp. $C_6H_4Br.CH_2Br$.

Benzil und Phenanthrenchinon, gelöst in wasserhaltigem Aether, werden an der Sonne reducirt. Der Aether wird gleichzeitig zu Aldehyd oxydirt. $C_6H_4.CO.CO.C_6H_4$ (Phenanthrenchinon) $+ (C_2H_5)_2O + H_2O = C_6H_4.C(OH).C(OH).C_6H_4 + CH_3.CHO + C_2H_6O$.

III. Wirkung der Metalloide.

1. Sauerstoff. Der freie Sauerstoff (oder auch Luft) wird nur in seltenen Fällen zur Oxydation benutzt: bei niederer Temperatur wirkt er träge ein, und bei hoher veranlasst er totale Verbrennung. Die Aldehyde ziehen direkt Sauerstoff an. Die Phenole, besonders die mehratomigen, absorbiren, bei Gegenwart von Kali oder Natron, begierig Sauerstoff (Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse).

In einer wirksamen Form erhält man den freien Sauerstoff bei Anwendung von Platinmohr. Dieser Körper wirkt durch sein Anziehungsvermögen für Gase (Luft). Man verwendet ihn zuweilen zur Oxydation von primären Alkoholen, welche dabei zu Säuren oxydirt werden. Um die Wirkung des Platinmohrs zu mäfsigen, werden die zu oxydirenden Alkohole vorher mit Wasser verdünnt. Ist der Alkohol leicht flüchtig, so bringt man Alkohol und Platinmohr in zwei getrennte Gefäfse unter eine Glasglocke.

2. Ozon wirkt auf die wässrige Lösung von ein- oder mehratomigen Alkoholen der Fettreihe sehr langsam ein. — Verhalten des Ozons gegen Säuren u. s. w.: Gorup, *A.* 125, 207.

3. Schwefel. Wirkt bei hoher Temperatur zuweilen wasserstoffentziehend. So entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel Diamidophenylsulfid:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + S_2 = S(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2S.$$

4. Chlor. Chlor wirkt auf die meisten organischen Verbindungen ein, und zwar verläuft die Einwirkung in dreierlei Weise.

a) Das Chlor verbindet sich direkt mit ungesättigten Körpern:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4.Cl_2.$$

b) Am häufigsten wirkt das Chlor substituirend, und zwar ganz allgemein bei gesättigten Verbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe. Es ersetzt hierbei den Wasserstoff, jedoch hauptsächlich nur den an Kohlenstoff gebundenen: eine Substitution des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe CO_2H erfolgt niemals. In einigen wenigen Fällen (beim Phenol $C_6H_5.OH$) ist es gelungen, den Wasserstoff des Hydroxyls durch Chlor zu ersetzen und auch den Wasserstoff in der Amidgruppe (bei Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ und einigen Chinonderivaten):

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl, \quad CH_3.CO_2H + 6\,Cl = CCl_3.CO_2H + 3\,HCl.$$

c) Das Chlor wirkt, in Gegenwart von Wasser, oxydirend:

$$C_6H_{12}O_6\text{ (Glykose)} + H_2O + Cl_2 = C_6H_{12}O_7\text{ (Glykonsäure)} + 2\,HCl$$
$$C_2Cl_4 + 2\,H_2O + Cl_2 = C_2HCl_3O_2 + 3\,HCl$$
$$CS_2 + 2\,H_2O + 5\,Cl = CCl_3.SO_2Cl + 4\,HCl + ClS.$$

Aber auch bei Abwesenheit von Wasser kann das Chlor oxydirend einwirken, sobald nämlich zuerst gebildete Substitutionsprodukte unbeständig sind. Leitet man z. B. Chlor in absoluten Alkohol, so erfolgt zunächst Substitution:

$$CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHCl.OH + HCl.$$

Das hierbei gebildete Produkt ist äufserst unbeständig (wie überhaupt alle Verbindungen, welche ein Hydroxyl und ein Haloïd am selben Kohlenstoffatom enthalten), und es tritt daher Zerfall und Bildung von Aldehyd C_2H_4O ein:

$$CH_3.CHCl.OH = CH_3.CHO + HCl.$$

Der Aldehyd geht durch weitere Chlorirung in Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$ und zuletzt in Chloral $CCl_3.CHO$ über. Der gleichzeitig entstehende Chlorwasserstoff bewirkt, dass ein Theil des Chloraldehydes mit einem Molekül noch nicht gechlortem Aldehyd in Verbindung tritt. Es erfolgt Bildung von Chlorcrotonaldehyd, unter Austritt von Wasser:

$$CH_3.CHO + CH_2Cl.CHO = CH_3.CH{:}CCl.CHO + H_2O.$$

Der Chlorcrotonaldehyd, als ungesättigter Körper, nimmt direkt Chlor auf und liefert Butyrchloral $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$. Vom Alkohol C_2H_6O ausgehend, gelangt man

also schliefslich zu einem komplicirten, kohlenstoffreichen Körper, ohne dass hierbei das Chlor anders eingewirkt hätte als unter a) und b) angeführt ist.

Das freie Chlor wirkt träge auf gesättigte organische Substanzen ein. Seine Wirkung wird sehr erheblich gesteigert, sobald man im Sonnenlicht operirt. Häufig bewirkt auch eine Erwärmung des zu chlorirenden Körpers eine Beschleunigung der Reaktion. GRIMAUX (*B.* 5, 222) fand, dass mit Chlor gesättigtes Chloroform das Benzol C_6H_6 in Hexachlorid $C_6H_6Cl_6$ und Naphtalin in Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ umwandelt (100 g Chloroform lösen bei 0^0 28 g und bei 10^0 25 g Chlor).

DAMOISEAU (*Bl.* 27, 113) beschleunigt die Substitution dadurch, dass er die zu chlorirende Substanz mit Chlor über, auf 250—400° erhitzte, Thierkohle leitet. (Letztere bereitet man durch Glühen von getrocknetem Blut mit Pottasche, Auslaugen der Masse mit Wasser und erneutes Glühen.)

Statt des freien Chlors ist es oft zweckmäfsig, Chlor in statu nascendi einwirken zu lassen, und dann kocht man die Substanz mit einem Gemenge von $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2 und Salzsäure; ähnlich wirkt Chlorkalklösung. Auf Körper von negativer Natur (Säuren) wirkt Chlor viel schwerer ein als auf indifferente Körper oder solche von basischer Natur. Um Säuren zu chloriren, erhitzt man die Substanz mit der Chlormischung im zugeschmolzenen Rohr, oder man nimmt einen Körper zu Hülfe, der als Ueberträger des Chlors dient (Jod, Antimonchlorid, Molybdänchlorid).

H. MÜLLER (*J.* 1862, 414) fand, dass die Einwirkung des Chlors viel rascher und gleichmäfsiger erfolgt, wenn der Substanz wenig Jod zugesetzt wird. Das Chlor erzeugt dann zunächst Chlorjod, welches ganz wie Chlor einwirkt:

$$C_6H_6 + Cl + J = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ.$$

Der freiwerdende Jodwasserstoff wird aber sofort wieder in Chlorjod übergeführt:

$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ,$$

und die chlorirende Wirkung des Chlorjods beginnt aufs neue. Eine kleine Menge Jod kann daher fortwährend als Chlorüberträger dienen. Lässt man das Chlorjod in höherer Temperatur (bis zu 350°) einwirken, so erfolgt eine totale Chlorirung der Substanz, meist unter Abspaltung von Chlorkohlenstoff (CCl_4, C_2Cl_6 . . .) (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296; RUOFF, *B.* 9, 1483; KRAFFT, *B.* 10, 801).

Ein noch wirksamerer Chlorüberträger als Jod ist das Antimonchlorür $SbCl_3$. Es bildet zunächst Antimonchlorid $SbCl_5$, und dieses wirkt sehr leicht chlorirend ein (H. MÜLLER, *J.* 1862, 416). $C_6H_6 + SbCl_5 = C_6H_5Cl + SbCl_3 + HCl$. Leitet man weiter Chlor ein, so entsteht wieder $SbCl_5$, dieses giebt sofort zwei Atome Chlor ab etc. Eine erschöpfende Chlorirung des Benzols, unter gewöhnlichem Druck, ist mit Jod nicht ausführbar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid (vgl. RUOFF, *B.* 9, 1486).

Benutzt man Jod als Chlorüberträger, so bilden sich fast stets kleine Mengen jodhaltiger Nebenprodukte, die schwer aus dem gechlorten Körper zu entfernen sind. ARONHEIM (*B.* 8, 1400; 9, 1788) benutzt daher Molybdänchlorid $MoCl_5$ als Chlorüberträger. Dasselbe wirkt lebhaft und rasch, bewirkt eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorirung und lässt sich aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernen. Das Molybdänpentachlorid kann aber nur benutzt werden zum Chloriren von Körpern der aromatischen Reihe (PAGE, *A.* 225, 198). Butyrylchlorid z. B. wird sogar von freiem Chlor leichter chlorirt, als in Gegenwart von $MoCl_5$. Als wirksame Chlorüberträger haben sich erwiesen: TlCl und $FeCl_3$ (PAGE), ebenso Tellur, Thallium, Gold, Aluminium, Eisenfeile oder Eisensalze (Fe_2O_3, FeS, $FeSO_4$, $FeCO_3$), Sb, Sb_2O_3, Sn, SnO_2, Zr, Vd, Nb, Ta, $UrCl_4$, Ga, In (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 34, 264; 35, 391).

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr beständig: sie werden, beim Kochen mit Wasser, nur sehr langsam zersetzt und geben mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. Weit unbeständiger sind jene Chlorderivate der Fettreihe, welche zugleich Sauerstoff enthalten (gechlorte Säuren, Ketone etc.). Dieselben zersetzen sich beim Kochen mit starken Basen oder Silberoxyd und häufig sogar beim Kochen mit Wasser. Bei allen diesen Zersetzungen tritt das Chlor als Chlormetall (resp. HCl) aus. Hängt das Chloratom an einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome, so wird der Körper schon durch kaltes Wasser zersetzt. $CH_3.COCl + H_2O = HCl + CH_3.CO_2H$.

Alle brennbaren chlorhaltigen Substanzen färben die Flamme grün.

Alle Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus und tauschen nur sehr schwer (etwa durch Schmelzen mit Aetzkali) das Chlor aus. In den Verbindungen der aromatischen Reihe lässt sich der Wasserstoff gegen Cl, Br und J austauschen, nicht nur durch direkte Einwirkung dieser Elemente, sondern auch vermittelst der Diazoderivate. Das Nähere darüber siehe bei den Diazoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Der Eintritt von Chlor in das Molekül eines Körpers aus der aromatischen Reihe erfolgt nach bestimmten Gesetzen:

1. Wirkt das Chlor in höherer Temperatur ein, so geht es in die Seitenkette, — bei niederer Temperatur, oder in Gegenwart von Jod, tritt es in den Kern ein (Beilstein, Geitner, *A.* 139, 332).

2. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt bei einem Monoderivat des Benzols, welches die Gruppen SO_3H, CO_2H oder NO_2 enthält, an der Metastelle, bei allen übrigen Monoderivaten vorzugsweise an der Parastelle und nur in kleinerer Menge an der Orthostelle.

Für die Fettreihe lassen sich nicht so allgemeine Regeln aufstellen. Am häufigsten beobachtet man Folgendes:

1. Beim Chloriren einer Säure geht das Chlor an das dem Carboxyl zunächst gelagerte Kohlenstoffatom:

$CH_3.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$
Propionsäure	α-Chlorpropionsäure	Buttersäure	α-Chlorbuttersäure.

2. Etwas Aehnliches findet man beim Chloriren anderer sauerstoffhaltiger Körper: das Chlor geht vorzugsweise an das mit Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom.

Beim Chloriren von Aether $(C_2H_5)_2O$ z. B. entsteht Monochloräther: $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$. Daher wirkt das Chlor auch auf Alkohole nicht chlorirend ein, indem es sich des beim Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes bemächtigt:

$$CH_3.CH_2(OH) + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl,$$

und nun erst erfolgt Substitution:

$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl = CH_2Cl.CHO + HCl.$$

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} geht das Chlor vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chloriren von Propan C_3H_8 normales Propylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, aber nebenbei entsteht auch sekundäres Propylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$. Isobutan $(CH_3)_3CH$ giebt mit Chlor nur tertiäres Butylchlorid $(CH_3)_3.CCl$.

4. Tritt ein zweites Chloratom in das Molekül eines Körpers ein, so lagert es sich häufig in die Nähe des ersten Chloratomes:

$$CH_3.CH_2Cl + Cl_2 = CH_3.CHCl_2 + HCl$$
$$CH_3.CHCl.CH_3 + Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3 + HCl.$$

In anderen Fällen geht aber das zweite Chloratom vom ersten weiter weg:

$$CH_3.CHCl.OC_2H_5 + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5 + HCl.$$

Verschieden von der Wirkungsweise des freien Chlors ist jene des Chlors bei Gegenwart von Jod, d. h. des Chlorjods oder des $SbCl_5$. So geht Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$, beim Behandeln mit Chlor, in Acetonchlorid $CH_3.CCl_2.CH_3$ über, bei der Einwirkung von Chlorjod entsteht aber Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$.

Die isomeren Chlorderivate werden durch die Buchstaben α, β etc. unterschieden, indem man hierbei von rechts nach links zählt:

$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$	$CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$
α-Chlorbuttersäure	β-Chlorbuttersäure	γ-Chlorbuttersäure.

Bei den aromatischen Verbindungen bezeichnet man das letzte Kohlenstoffatom der Seitenkette mit ω und fängt von diesem Atome an zu zählen (Baeyer, *B.* 17, 961).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	$C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$
ω-Chlorpropylbenzol	α-Chlorpropylbenzol.

5. Brom. Das Brom verhält sich, organischen Substanzen gegenüber, genau wie Chlor, nur wirkt es schwächer ein, und deshalb ist, zur erfolgreichen Bromirung, bei höherer Temperatur und höherem Druck zu arbeiten. Die zu bromirenden Substanzen werden mit dem Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Um den hierbei entstehenden Druck (durch das Auftreten von HBr bedingt) zu vermindern, setzt man dem Gemenge von Substanz und Brom etwas Wasser hinzu. Ein Zusatz von viel Wasser könnte indessen veranlassen, dass das Brom nebenbei auch oxydirend auf die Substanz einwirkt.

Um das Einschmelzen in Röhren zu umgehen, empfiehlt Damoiseau (*Bl.* 27, 114) das Gemenge von Brom und Substanz auf, bis zu 250—400° erhitzte, Thierkohle zu tröpfeln. Häufig ist es von Vortheil, die Substanz (1 Thl.) in (4 Thln.) konz. HCl zu lösen und dann Brom einzutröpfeln (Wolff, *A.* 264, 233).

Krafft (*B.* 8, 1044) fand es, für die Darstellung von gebromtem Benzol C_6H_5Br, zweckmäfsig, dem Gemenge von Brom und Benzol Bromsäure (d. h. ein Gemenge von Kaliumbromat und verdünnter Schwefelsäure) zuzusetzen, ähnlich wie man beim Jodiren (s. Jod) verfährt: $5C_6H_6 + BrHO_3 + 4Br = 5C_6H_5Br + 3H_2O$. Er räth, etwas mehr Bromat und etwas weniger freies Brom anzuwenden, als theoretisch erforderlich ist. Als „Bromüberträger" kann auch $FeBr_3$ (am einfachsten Eisendraht) dienen, oder auch Eisenchlorid, das hierbei HCl entwickelt und in $FeBr_3$ übergeht (Scheufelen, *A.* 231, 164).

Das Verhalten der gebromten Derivate entspricht vollkommen jenem der correspondirenden Chlorderivate, nur haben die Bromderivate einen höheren Siedepunkt, sind also weniger flüchtig und leichter zersetzbar. Sie gehen leichter doppelte Zersetzungen ein, wie die Chlorderivate.

Die Vertretung des Wasserstoffs durch Brom erfolgt, wie jene durch Chlor. In Körpern der aromatischen Reihe wird also, bei höherer Temperatur, der Wasserstoff in der Seitenkette, — bei niederer Temperatur oder bei Gegenwart von Jod — im Kern vertreten. Gustavson (*Ж.* 9, 213) beobachtete, dass, in Gegenwart von Bromaluminium, das Brom allen Wasserstoff im Kern der Carbüre C_nH_{2n-6} ersetzt, und zwar schon bei 0°. Aus Benzol entsteht sofort Perbrombenzol C_6Br_6, aus Toluol Pentabromtoluol $C_6Br_5.CH_3$, aus Mesitylen Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$.

Vermittelst Bromaluminium können einige Chlorkohlenstoffe in Bromkohlenstoff umgewandelt werden, so CCl_4 in CBr_4. Wendet man nicht fertig gebildetes Bromaluminium an, sondern vermischt man die Chlorkohlenstoffe mit Brom und trägt dann Aluminium ein, so entsteht merkwürdiger Weise aus CCl_4, C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 immer nur C_2Br_6 (Gustavson, *Ж.* 13, 286).

6. Jod. Das Jod verbindet sich direkt mit ungesättigten Substanzen: die Vereinigung erfolgt aber viel träger als bei Brom oder Chlor. Jod wirkt für gewöhnlich nicht substituirend auf organische Körper ein. Es erklärt sich dies aus der Thatsache, dass die Jodderivate, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, ihr Jod gegen Wasserstoff austauschen (Kekulé, *A.* 131, 221):

$$CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2.$$

Eine Jodirung ist also nur dann möglich, wenn der beim Jodiren freiwerdende Jodwasserstoff sofort gebunden wird. Daher lässt sich Anilin direkt jodiren. $C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2.HJ$. Man entfernt den freiwerdenden Jodwasserstoff dadurch, dass man dem Gemenge von Substanz und Jod Jodsäure zusetzt (Kekulé, *A.* 131, 231):

$$5C_6H_6 + HJO_3 + 4J = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

Speciell für Körper der aromatischen Reihe ist es bequemer, statt der Jodsäure, Quecksilberoxyd anzuwenden (Hlasiwetz, Weselsky, *A.* 154, 132). Die Reaktion gelingt leicht mit Phenolen und Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$; sie bleibt ganz aus bei Körpern der Fettreihe (Weselsky, *A.* 174, 99). Zur Ausführung der Jodirung löst man die Substanz in Alkohol von 90 % und setzt abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd zu. Die Reaktion erfolgt nicht nach einer einfachen Gleichung wie: $2C_6H_6O + 4J + HgO = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$. Beim Kochen von Alkohol mit Quecksilberoxyd und Jod entsteht Quecksilberjodat, und Letzteres wirkt, im Verein mit Jod, auf die organischen Substanzen jodirend ein (Lippmann, *B.* 7, 1773). Jodbenzol kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Benzol mit Jod, in Gegenwart von Eisenchlorid (Loth. Meyer, *A.* 231, 195).

Auf manche Körper wirkt Jod, in Gegenwart von Kali, derart ein, dass Jodoform CHJ_3 abgespalten wird, und man kann sich in gewissen Fällen der Bildung des (unter dem Mikroskop) leicht erkennbaren Jodoforms als einer empfindlichen Reaktion bedienen zum Nachweise von: Alkohol (in Wasser, Aether), Aceton (in Holgeist, Essigsäure), Aldehyd u. s. w. Ein allgemeines Gesetz, welche Körper mit Jod Jodoform liefern, lässt sich noch nicht aufstellen, doch darf als feststehend betrachtet werden, dass alle Körper, welche die Gruppe $CH_3.CO.C-$ oder $CH_3.CH(OH).C-$ enthalten, oder welche unter dem Einflusse von Kali und Jod dergleichen Gruppen zu bilden im Stande sind, die Jodoformreaktion geben (Lieben, *A. Spl.* 7, 218).

Jodderivate können aus Chlorderivaten dargestellt werden durch Erhitzen derselben mit Jodkalium. Statt des Letzteren kann oft erfolgreicher Jodwasserstoffsäure angewandt werden, doch hat man dabei zu berücksichtigen, dass bei überschüssigem Jodwasserstoff und zu hoher Temperatur beim Erhitzen das eingetretene Jod weiter gegen Wasserstoff ausgewechselt wird (Lieben, *Z.* 1868, 712). Noch leichter als HJ wirkt (z. B. auf Chlorkohlenstoffe) Jodaluminium. Man stellt dieses dar durch Vermischen von (1 Atom) Aluminium mit (3 Atomen) Jod und der dreifachen Menge CS_2. Das Gemenge bleibt einige Tage in Kolben stehen, welche man in Wasser von gewöhnlicher Temperatur hält (Gustavson, *Ж.* 13, 288). Statt Jodaluminium wendet man zweckmäfsiger Jod-

calcium an (ROMBURGH, *R.* 1, 151), namentlich krystallisirtes (SPINDLER, *A.* 231, 258). Auch Borjodid kann zur Auswechselung von J gegen Cl benutzt werden (MOISSAN, *Bl.* 24 [2] 732). $3CCl_4 + 4BJ_3 = 3CJ_4 + 4BCl_3$.

Das Umgekehrte — Ueberführung einer Jodverbindung in eine Chlorverbindung — gelingt am häufigsten durch Erhitzen mit Sublimat $HgCl_2$, in wässeriger oder ätherischer Lösung (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576) oder in alkoholischer Lösung (OPPENHEIM, *A.* 140, 207). Die Jodide von Basen wandelt man gewöhnlich in Choride um, durch Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Chlorsilber. Ebenso entstehen Bromide durch Behandeln der Jodide mit Bromsilber.

Die Umwandlung einer Jodverbindung in die entsprechende Bromverbindung gelingt durch Kochen der Jodverbindung mit Alkohol und dem in Alkohol löslichen Kupferbromid (OPPENHEIM, *B.* 3, 442). Quecksilberbromid wirkt nur bei Gegenwart von Aceton auf Jodverbindungen ein, weil es in Aceton löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Reaktion mit Kupferbromid erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_3H_5J + 2CuBr_2 = 2C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2.$$

Es wird also Brom frei, welches sekundäre Reaktionen bewirken kann.

BRIX (*A.* 225, 146) und besonders KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) haben das Verhalten organischer Chloride, Bromide, Jodide (Aethyljodid, Propyljodid, Isobutylchlorid, Chloressigsäureäthylester) gegen verschiedene Chloride, Bromide und Jodide von Metallen untersucht, um zu erforschen, in welcher Weise der Austausch von Cl, Br und J zwischen organischen und unorganischen Verbindungen erfolgt. Aus diesen Versuchen folgert KÖHNLEIN:

1. Chlor wird vor Brom und Jod bevorzugt und Brom vor Jod von: K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co — doch können Ba, Sr und Co, unter Umständen, auch eine geringe Umsetzung im entgegengesetzten Sinne geben.

2. Jod wird vor Chlor und Brom bevorzugt, und Brom vor Chlor von: Hg, Pb, Sn, As, Sb, Cu, Ag.

3. Schwankend verhalten sich: Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni — gar keine Umsetzung wird erzielt bei P und Ti.

4. Man kann also allgemein sagen: die schwer reducirbaren, leichten Metalle (K, Na, Ca, Ba, Sr, Mg) bevorzugen durchweg das Chlor — die leicht reducirbaren, schweren Metalle ziehen meistens das Jod vor.

Den Jodderivaten kann zuweilen das Jod direkt entzogen werden, und zwar durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber oder mit Natrium;

$$2C_3H_5JO_2 + 2Ag = 2AgJ + C_6H_{10}O_4$$

Das Jod wirkt unter Umständen oxydirend. Es eignet sich besonders, um denjenigen Schwefelkörpern, welche den Rest HS enthalten, Wasserstoff zu entziehen: aus Thiohydraten entstehen dann Disulfide. Man wendet zu diesem Zweck die (Natrium-)Salze der Thiokörper an. $2C_2H_5.SNa + 2J = 2NaJ + C_2H_5S.S.C_2H_5$. Die Reaktion entspricht also vollständig der bekannten Einwirkung von Jod auf Natriumhyposulfit (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 277).

Aehnlich ist die Wirkung von Jod auf alkylirte thiocarbaminsaure Salze, wobei das Jod 1 Mol. H_2S abspaltet. $NH(CH_3).CS_2.NH_3(CH_3) + J_2 = N(CH_3)CS + H_2S + J_2 + NH_2(CH_3) = N(CH_3).CS + S + HJ + NH_2(CH_3).HJ$.

Eine ähnliche Reaktion erfolgt beim Erwärmen der Silbersalze zweibasischer Säuren mit trocknem Jod. Es tritt dann Spaltung in AgJ, Anhydrid und Sauerstoff ein; der freiwerdende Sauerstoff bewirkt sofort eine Oxydation des Anhydrids (BIRNBAUM, GAIER, *B.* 13, 1271). I. $Ag_2.C_4H_2O_4$ (fumarsaures Silber) $+ J_2 = 2AgJ + C_4H_2O_3 + O$ und II. $C_4H_2O_3 + O_5 = 3CO_2 + CO + H_2O$.

IV. Wirkung der Metalle.

1. Natrium. Das Natrium wird benutzt, um organischen Verbindungen Haloïde oder Sauerstoff zu entziehen, Haloïde gegen Wasserstoff auszuwechseln, oder den Substanzen direkt Wasserstoff zuzuführen.

Das metallische Natrium wendet man hauptsächlich an:

1. um Haloïdverbindungen das Haloïd zu entziehen: $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$. Die Reaktion gelingt sowohl mit einfachen wie mit gemischten Haloïdverbindungen. $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ$.

2. Zum Nachweise der Hydroxylgruppe. Alle Körper, welche die Gruppe HO enthalten, entwickeln auf Zusatz von Natrium Wasserstoff. In Säuren, welche aufser dem

Carboxyl CO.OH, noch ein Hydroxyl enthalten, wird selbst durch Alkalien meist nur der Wasserstoff des Carboxyls gegen Metall ausgewechselt. Ein solches Salz [z. B. Natriumlaktat $CH_3.CH(OH).CO_2.Na$] entwickelt aber mit Natrium Wasserstoff [unter Bildung von $CH_3.CH(ONa).CO_2Na$].

Organische Körper, welche den Schwefelwasserstoffrest HS enthalten, entwickeln mit Natrium ebenfalls Wasserstoff.

3. Säurenitrile werden durch Erhitzen mit Natrium polymerisirt.

4. Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Ester der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Es wird dadurch ein Säureradikal in das Molekül des Esters eingeschoben (s. S. 58).

Auffallend ist das Verhalten der Oxalsäureester gegen Natrium und Natriumalkoholat. Dieselben werden dadurch in CO und Kohlensäureester gespalten. $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$.

Organische Verbindungen, welche, wie Malonsäure $OH.CO.CH_2.CO.OH$, Acetylessigäther, die Gruppe $CO.CH_2.CO$ enthalten, entwickeln mit Natrium Wasserstoff und bilden Natriumsalze, welche auch durch Zusatz von Natriumalkoholat zu der betreffenden Verbindung erhalten werden. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + H$. — $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + Na = C_6H_5.CO.CHNa.CO.C_6H_5 + H$. Das Natrium kann durch Behandeln mit Alkyljodiden u. s. w gegen Alkyle ausgetauscht werden, und in der entstehenden Verbindung kann der Wasserstoff wieder durch Natrium verdrängt werden.

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NaJ \text{ und}$$
$$CH_3.CO.CH(C_2H_5)CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CNa(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H.$$

Es sind also beide Wasserstoffatome in der Gruppe $CO.CH_2.CO$ durch Natrium (und Alkyle) vertreten worden; es gelingt aber nur je ein Atom Natrium auf einmal einzuführen.

Genau das gleiche Verhalten zeigen primäre ($R.CH_2.NO_2$) oder sekundäre ($R_2.CH.NO_2$) Nitroderivate. Auch hier wird, durch die Nähe der Nitrogruppe, der Wasserstoff gegen Metalle ausgewechselt, aber auch hier immer nur jedesmal ein Atom Wasserstoff $CH_3.CH_2.NO_2 + C_2H_5O.Na = CH_3.CH(NO_2)Na + C_2H_5OH$; — $CH_3.CH.(NO_2)Na + Br_2 = CH_3.CH(NO_2)Br + NaBr$; — $CH_3.CH(NO_2)Br + C_2H_5O.Na = CH_3.C(NO_2)BrNa + C_2H_5.OH$.

In den meisten Fällen ist es gerathener, statt Natrium, Natriumamalgam (100 Thle. Quecksilber, 4—5 Thle. Natrium) anzuwenden. Zu seiner Bereitung erwärmt man in einem eisernen Tiegel Quecksilber und trägt das Natrium in kleinen Stücken ein. Nach jedem Zusatz von Natrium wird gut umgerührt und die Masse aus dem Tiegel genommen, so lange sie noch warm ist.

Das Natriumamalgam entzieht den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe direkt Sauerstoff und bildet Azoxy- und Azoderivate:

$2C_6H_5(NO_2)$	$(C_6H_5)_2N_2O$	$(C_6H_5)_2N_2$
Nitrobenzol	Azoxybenzol	Azobenzol.

Ganz besonders häufig wird Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser (oder von wässerigem Alkohol), angewendet, um mit Wasserstoff in statu nascendi zu operiren. Der aus Natriumamalgam und Wasser entwickelte Wasserstoff bewirkt:

1. Direkte Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde R.COH, Ketone $R.CO.R_1$, und viele ungesättigte Säuren.

Die Aldehyde gehen in primäre, die Ketone in sekundäre Alkohole über: daneben entstehen oft tertiäre Glykole (Pinakone):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + 2H = \underset{\text{Weingeist}}{CH_3.CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + 2H = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH(OH).CH_3}$$

$$\underset{\text{Aceton}}{2CH_3.CO.CH_3} + 2H = \underset{\text{Pinakon}}{\begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ |\\ (CH_3)_2.C(OH)\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + 2H = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4}$$

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ nehmen zwar Brom leicht auf, nicht immer aber Wasserstoff. Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$ und β-Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ verbinden sich z. B. nicht mit Wasserstoff, wohl aber die isomere Metakrylsäure $\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.CO_2H$. Auch die meisten Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, blofs zwei, statt vier, Atome Wasserstoff auf.

Durch Natrium, in Gegenwart von absol. Alkohol, kann Wasserstoff an aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitrile und Basen angelagert werden (Wyschnegradsky, *B.* 13. 2401;

LADENBURG, *B.* 17, 156, 388). So entsteht aus Pyridin C_5H_5N: Piperidin $C_5H_{11}N$. Nitrile der Fettreihe (LADENBURG, *B.* 19, 783) und jene der aromatischen Reihe (BAMBERGER, *B.* 20, 170) nehmen, beim Behandeln mit Alkohol und Natrium, zunächst 4 Atome Wasserstoff auf. $CH_3.CN + H_4 = CH_3.CH_2.NH_2$. Bei den aromatischen Nitrilen ist dann aber noch eine weitere Hydrogenisation des Alkyls möglich. $C_{10}H_7.CN + H_8 = C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$. Ebenso können aromatische Kohlenwasserstoffe hydrogenisirt werden, doch ist es in diesem Falle häufig besser, die siedende Lösung des Körpers in Isoamylalkohol (Fuselöl) auf das Natrium (das $1^1/_2$—2fache der theoretischen Menge und 10 Thle. Fuselöl auf 1 Thl. Natrium) zu gießen und das Gemisch zu kochen, bis alles Natrium gelöst ist (BAMBERGER, *B.* 20, 2916). Es gelingt aber trotzdem nicht, das Maximum an Wasserstoff an den Kohlenwasserstoff anzulagern, was nur mit HJ möglich ist (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 3074). So nehmen, durch Natrium und Fuselöl, Naphtalin und Anthracen nur 2 Atome Wasserstoff auf; Diphenyl, Phenanthren, Acenaphten und Reten vier Atome.

2. Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Wasserstoff.

$$CCl_3.CH_2H + 6H = CH_3.CO_2H + 3HCl.$$

Die Haloïde in einem Substitutionsprodukte lassen sich zwar zuweilen auch durch Behandeln mit Zink und Salzsäure oder durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff gegen Wasserstoff auswechseln, die Reaktion erfolgt aber selten so glatt und bequem wie mit Natriumamalgam. Dasselbe gilt von der Einwirkung des Jodwasserstoffes in hoher Temperatur (S. 78).

2. Zink. Die Wirkungsweise des Zinkes ist vielfach eine dem Natrium analoge. Es entzieht den Haloïdadditionsprodukten direkt das Haloïd (ZININ, *Z.* 1871, 284; vgl. SABANEJEW, *B.* 9, 1810): $C_{14}H_{12}.Br_2 + Zn = C_{14}H_{12} + ZnBr_2$. Die Abtrennung des Haloïds scheint nur dann leicht zu erfolgen, wenn die Haloïde benachbart gelagert sind. Gewöhnliches Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ giebt an Zink leicht sein Brom ab, während normales Propylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ von Zink nicht angegriffen wird. Die Einwirkung des Zink auf die Additionsprodukte wird sehr erleichtert, wenn man in alkoholischer Lösung operirt und statt Zink, Zinkkupfer anwendet (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 27, 406). (Darstellung des Zinkkupfers: siehe Methan).

Ein Gemenge von Zink (Zinkstaub) und Natronlauge wirkt zuweilen sauerstoffentziehend oder wasserstoffanlagernd, wie Natriumamalgam.

Ein Gemenge von Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt Wasserstoffadditionen und vermag auch zuweilen, in Substitutionsprodukten, die Haloïde gegen Wasserstoff auszutauschen.

In allen angeführten Fällen ist das Zink um so wirksamer, je feiner vertheilt es ist. Zinkfeile reagiren daher viel schneller als granulirtes Zink, und Zinkstaub wieder lebhafter als Zinkfeile.

Der Zinkstaub (Gemenge von Zink mit 10—20 % Zinkoxyd) wirkt auf Phenole und Chinone bei Rothgluth sauerstoffentziehend (S. 51).

Die Reduktion mit Zinkstaub wird so ausgeführt, dass man die möglichst reine (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327) Substanz mit 30—50 Thln. Zinkstaub mischt, das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und noch Zinkstaub (einige Zoll weit) darauf giebt. Man erzeugt durch Aufklopfen der Röhre eine nicht zu enge Rinne, erhitzt erst den reinen Zinkstaub zum schwachen Rothglühen und dann nach und nach das Gemisch (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297).

Den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ (s. d.) entzieht Zinkstaub bloß Wasser, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}. Vielen Sulfiden entzieht der Zinkstaub, in der Hitze, direkt Schwefel. So entsteht aus Senföl Allylcyanid. $C_3H_5.SCN + Zn = C_3H_5.CN + ZnS$. Der Zinkstaub kann, in Verbindung mit Kalilauge oder Säuren, vortheilhaft zu Reduktionen benutzt werden: so namentlich mit Essigsäure. Gewisse Reduktionen gelingen nur in saurer Lösung. Wirkt das Gemenge von Zinn oder Zink und Salzsäure zu heftig ein, oder kann die Mineralsäure sekundäre Reaktionen veranlassen, so empfiehlt es sich, Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure zu benutzen (Darstellung der Hydrazine $R_2.N.NH_2$ aus Nitrosoderivaten).

Zinkstaub führt die Chloride der Sulfonsäuren (in alkoholischer Lösung) in sulfinsaures Salz über. $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$.

Unter Vermittelung von Zinkstaub können Synthesen von Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden. Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub entsteht Diphenylmethan. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + CH_2(C_6H_5)_2$.

Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure). Obgleich das Gemenge von Zink und Salzsäure so gut Wasserstoff entwickelt, wie Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser, ist die Wirkungsweise beider Reagenzien doch häufig eine verschiedene. In

Substitutionsprodukten (gechlorten Säuren etc.) kann das Haloïd meist viel leichter durch Natriumamalgam gegen Wasserstoff ausgewechselt werden, als durch Zink und Salzsäure. Umgekehrt nehmen Säurenitrile R.CN, bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über: $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$, eine Reaktion, die mit Natriumamalgam nicht gelingt. Die Verschiedenheit des Verhaltens erklärt sich daraus, dass einmal (mit Natrium) die Reaktion in alkalischer, das andere Mal (Zink und Salzsäure) in saurer Lösung vor sich geht. Da nun aus dem Säurenitril ein basischer Körper entsteht, so erfolgt die Wasserstoffaddition eben leicht in saurer Lösung, weil die entstehende Base sich mit der Säure verbinden kann, aber nicht mit dem Natron. Wo es sich aber um Herausnahme eines Haloïds handelt, ist das Metall Natrium wirksamer als das saure Gemisch von Zink und Salzsäure.

Das Gemenge von Zink und Schwefelsäure: 1. ersetzt in Thioamiden — $CS.NH_2$ — den Schwefel durch Wasserstoff:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2\ NH_2 + H_2S;$$

2. reducirt die Oxyde der Sulfide R_2SO zu Sulfiden:

$$(C_6H_5)_2SO + 2H = (C_6H_5)_2S + H_2O;$$

3. reducirt Sulfinsäuren $R.SO_2H$ und die Chloride der Sulfonsäuren $R.SO_2Cl$ zu Sulfhydraten:

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5(SH) + HCl + 2H_2O.$$

α-Dibrompropionsäure $CH_3.CBr_2.CO_2H$ wird von Zink und Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt; aus α-β-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ entsteht aber Akrylsäure $CH_2:CH.CO_2H$. Daraus scheint zu folgen, dass das Gemisch von Zink und Schwefelsäure nur dann substituirend einwirkt, wenn die beiden Haloïde mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind (TOLLENS, *A.* 171, 325). Hiermit stimmt das Verhalten der Dichlor- und Dibromderivate gegen Jodkalium überein (S. 50).

3. Eisen. Ein Gemisch von Eisenfeile und Essigsäure dient zur Reduktion von Nitrokörpern (s. diese), sowie zum Anlagern von Wasserstoff. Eisen als Ueberträger von Chlor und Brom s. S. 65 u. 67.

4. Zinn. Ein Gemenge von Zinn und Salzsäure braucht man zur Reduktion von Nitroverbindungen (s. d.), sowie zum Anlagern von Wasserstoff.

5. Kupfer. Entzieht, in hoher Temperatur, einigen Schwefelverbindungen den Schwefel. Auf diese Weise kann z. B. Phenylsenföl in Benzonitril umgewandelt werden:

$$C_6H_5.NCS + Cu = CuS + C_6H_5.CN.$$

Manchen Chlorderivaten wird, durch Erhitzen mit Kupferpulver, Chlor entzogen:

$$2C_6H_5.CCl_3 + Cu = C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5 + CuCl_2.$$
$$2C_6H_5.CCl_3 + 2Cu = C_6H_5.CCl:CCl.C_6H_5 + 2CuCl_2$$
$$2C_6H_5.CH_2Cl + Cu = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + CuCl_2.$$

Diazosalze werden von Kupferpulver unter Stickstoffentwickelung zerlegt. $C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$. Ein dazu geeignetes Präparat erhält man durch Eintragen von (nicht überschüssigem) Zinkstaub in eine kalt gesättigte, wässerige Kupfervitriollösung. Man wäscht das ausgefällte Kupfer mit Wasser und dann mit salzsäurehaltigem Wasser. Es wird in feuchtem Zustande, gut verstöpselt, aufbewahrt.

6. Silber. Entzieht, in hoher Temperatur, einigen Jodverbindungen das Jod: Bildung von Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ aus Jodpropionsäure s. S. 50 u. 68.

V. Wirkung der Oxyde und Basen.

1. Wasser. Das Wasser verbindet sich mit organischen Verbindungen direkt, oder — und das ist am häufigsten der Fall — es bewirkt Spaltungen.

Addition von Wasser an organische Verbindungen s. S. 53. Durch Wasser werden zerlegt: zusammengesetzte Aether (Glykoside) und Haloïdverbindungen. Die zusammengesetzten Aether zerfallen mehr oder weniger leicht, beim Kochen mit Wasser, in Alkohol und Säuren. $C_2H_3O_2.CH_3 + H_2O = C_2H_3O.OH + CH_3.OH$. Die Spaltung wird durch Erhitzen unter Druck wesentlich beschleunigt. In der Praxis zieht man es aber doch meistens vor, nicht reines Wasser anzuwenden, sondern Alkalien, durch welche — auch unter gewöhnlichem Druck — rasch Zerlegung (Verseifung) erfolgt.

Die Haloïdverbindungen tauschen, bei anhaltendem Kochen mit viel Wasser, das Haloïd gegen Hydroxyl aus (s. S. 50 u. 65). $CH_2Cl.CO_2H + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + HCl$.

2. Wasserstoffsuperoxyd. Wirkt auf Benzol C_6H_6 und Naphtalin $C_{10}H_8$ langsam ein und erzeugt Phenol C_6H_6O, resp. Naphtol $C_{10}H_8O$; Anthracen $C_{14}H_{10}$ wird davon zu Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ oxydirt. Anilin C_6H_7N und p-Toluidin C_7H_9N werden von H_2O_2 in Azobenzol $(C_6H_5N)_2$, resp. Azotoluol $(C_7H_7N)_2$ übergeführt. Alkohole werden von H_2O_2 noch langsamer angegriffen, als von Ozon (Renard, *A. ch.* [5] 17, 332). Säurenitrile werden durch kalihaltiges Wasserstoffsuperoxyd, schon in der Kälte, glatt in Amide übergeführt (Radziszewski, *B.* 18, 355). $C_6H_5.CN + H_2O_2 = C_6H_5.CO.NH_2 + O$.

3. Kali, Natron. Die Alkalien verbinden sich, direkt und unter Wasseraustritt, mit Säuren, Alkoholen und Phenolen. Von den gebildeten Salzen sind jene der Säuren die beständigsten. Beim Glühen mit überschüssigem Alkali (oder praktischer mit Natronkalk, dargestellt aus 1 Thl. Natron und 3 Thln. CaO) verlieren die Säuren Kohlensäure.

$$CH_3.CO_2K + KOH = CH_4 + K_2CO_3 \qquad C_2O_4.K_2 + 2KOH = 2K_2CO_3 + H_2$$
$$C_6H_5.CO_2K + KOH = C_6H_6 + K_2CO_3 \qquad C_6(CO_2K)_6 + 6KOH = C_6H_6 + 6K_2CO_3.$$

In manchen Fällen (z. B. bei Diamidosäuren) eignet sich übrigens Baryumoxyd besser zum Entziehen von CO_2.

$$(NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H + BaO = (NH_2)_2C_6.H_4 + BaCO_3.$$

Den aromatischen Säuren (ein- und mehratomigen) wird, beim Schmelzen mit Aetznatron, glatt CO_2 entzogen (Barth, *B.* 12, 1255).

$$\underset{\text{Protokatechusäure}}{C_6H_3(OH)_2.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Brenzkatechin.}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Feste Alkalien verbinden sich mit Alkoholen und noch leichter mit Phenolen zu Salzen, die aber durch viel Wasser zerlegt werden und daher unter Anwendung von verdünnter Alkalilauge nicht erhalten werden können:

$$C_6H_5.OH + KOH = C_6H_5.OK + H_2O \text{ und } C_6H_5.OK + H_2O = C_6H_5.OH + KOH.$$

In hoher Temperatur wirken Alkalien oxydirend auf primäre Alkohole und Phenole ein und erzeugen, unter Entwickelung von Wasserstoff, Säuren:

$$C_2H_5.OH + KOH = C_2H_3O_2.K + H_4$$
$$OH.C_6H_4.CH_3 + 2KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + H_6.$$

Bei Anwendung von Natronkalk werden namentlich primäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (besonders die kohlenstoffreicheren) sehr glatt oxydirt.

Bei sehr starkem Erhitzen mit Kali werden übrigens auch Phenole oxydirt, welche sonst von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nicht angegriffen werden. So entsteht z. B. aus Phenol C_6H_6O, beim Schmelzen mit Kali, Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$; aus Resorcin — Diresorcin (s. S. 61).

Aldehyde erleiden, unter der Einwirkung von Kalilauge, mehr oder minder weitgehende Kondensationen.

Wässerige Kalilauge oder Natronlauge spalten Säureamide, Aminsäuren und Säurenitrile in Ammoniak und Säure. Bei Anwendung von Nitrilen bleibt die Reaktion zuweilen, zum Theil, bei der Bildung von Säureamiden stehen. Meistens gelingt die völlige Spaltung von Säurenitrilen leichter mit Salzsäure als mit Alkalien.

Ester werden von Alkalien „verseift", d. h. in Alkohole und Säure gespalten. Sind die Ester in Wasser unlöslich, so nimmt man besser alkoholische Kalilauge:

$$\underset{\text{Gaultheriaöl}}{C_7H_5O_3.CH_3} + KOH = \underset{\text{Holzgeist}}{CH_3(OH)} + \underset{\text{Salicylsaures Kalium.}}{C_7H_5O_3.K}$$

Haloïdderivate der Fettreihe reagiren mit wässeriger Kalilauge derart, dass entweder das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:

$$CH_2Cl.CO_2H + 2KOH = CH_2(OH).CO_2K + KCl + H_2O,$$

oder dass das Chlor als Salzsäure austritt. Im letzteren Falle entstehen ungesättigte Verbindungen:

$$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl - HCl = CH_2Cl.CCl{:}CH_2.$$

Auf Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe wirkt wässerige Kalilauge meistens schwer ein. Man benutzt entweder festes, gepulvertes Aetzkali oder alkoholische Kalilauge. Mit letzterer kann aber, aufser den beiden angeführten Reaktionen, noch eine dritte eintreten, nämlich Austausch von Chlor gegen Aethoxyl C_2H_5O:

$$CH_2Cl.CO_2H + 2KOH + C_2H_5.OH = CH_2(OC_2H_5).CO_2K + KCl + 2H_2O$$
Chloressigsäure Glykoläthyläthersaures Kalium.

Je stärker der Alkohol in der alkoholischen Kalilauge oder Natronlauge ist, um so leichter wird Chlor gegen OC_2H_5 ausgewechselt, am leichtesten also mit Natriumalkoholat $C_2H_5O.Na$.

Auf Haloïdderivate der aromatischen Reihe wirkt wässerige oder alkoholische Kalilauge, wenn das Haloïd in der Seitenkette ist. Befindet sich das Haloïd im Kern, so tritt es mit der Kalilauge nur dann in Wechselwirkung, wenn es neben einer Nitrogruppe befindlich ist. Durch Schmelzen mit festem Aetzkali kann man übrigens fast immer das Chlor aus dem Kerne herausnehmen und gegen OH auswechseln.

Um — besonders in der aromatischen Reihe — Haloïde und den Schwefelsäurerest HSO_3 gegen OH auszuwechseln, schmilzt man die betreffenden Substanzen mit Aetzkali:

$$C_6H_5.SO_3H + 2KOH = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O.$$

Dabei finden aber vielfach Umlagerungen statt, d. h. das Hydroxyl tritt nicht immer an die Stelle, welche das Haloïd oder der Rest HSO_3 inne hatte. Man beobachtet dies namentlich beim Schmelzen mit Kali; weniger häufig mit Natron. So entsteht beim Schmelzen von p-Bromphenol $C_6H_4Br(OH)$ mit Aetzkali nicht p-Oxyphenol $C_6H_4(OH)_2$, sondern m-Oxyphenol.

Wie verschieden Kali und Natron zuweilen einwirken, beweist Folgendes. Beim Schmelzen von Phenol C_6H_6O mit Natron entstehen Brenzkatechin $C_6H_6O_2$, Resorcin $C_6H_6O_2$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$; beim Schmelzen mit Kali werden aber gebildet Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$, Salicylsäure $C_7H_6O_3$ und m-Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$. Beim Ueberleiten von CO_2 über ein erhitztes Gemenge von Phenol und Natron entsteht Salicylsäure, während aus CO_2, Phenol und Kali p-Oxybenzoësäure entsteht. Die Reaktion beruht, in diesem Falle, übrigens darauf, dass p-oxybenzoësaures Kalium, in der Hitze, sich zum Theil in Salicylsäuresalz umsetzt, zum Theil in CO_2 und Phenol zerfällt.

Aromatische Aethersäuren $RO.R_1.CO_2H$ verlieren, beim Schmelzen mit Aetzkali, das Alkoholradikal (R.); es entsteht die entsprechende Oxysäure:

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 3KOH = OH.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + 6H.$$

Sauerstoffreiche Säuren werden, beim Schmelzen mit Kali, gespalten. So zerfallen Wein-, Aepfel- und Citronensäure, in der Kalischmelze, in Essigsäure und Oxalsäure.

Ungesättigte Säuren zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt:

$$CH_3.CH:CH.CO_2H + 2KOH = 2C_2H_3KO_2 + H_2$$
Crotonsäure Kaliumacetat

$$C_6H_5.C_2H_2.CO_2H + 2KOH = C_7H_5O_2K + C_2H_3O_2K + 2H$$
Zimmtsäure Kaliumbenzoat.

Amidosäuren werden beim Schmelzen mit Kali, unter Abspaltung von CO_2, zerlegt. In der aromatischen Reihe findet dabei keine Umlagerung des Stickstoffes statt. Befindet sich derselbe in der Seitenkette, so resultirt in der Kalischmelze kein aromatischer Stickstoffkörper:

$$C_6H_4(NH_2).CO_2H + 2KOH = C_6H_5.NH_2 + K_2CO_3 + H_2O$$
Amidobenzoësäure Anilin

$$(OH)C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H + 2KOH = (OH).C_6H_4.CO_2K + C_2H_3KO_2 + NH_3 + 2H$$
Tyrosin p-oxybenzoësaures Kalium.

Harze zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in einfachere Produkte [wie Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ ....].

Alkoholische Kalilauge entzieht den Nitrokörpern Sauerstoff; sie wirkt in diesem Falle ähnlich wie Natriumamalgam. Die Reaktion erfolgt dadurch, dass sich der Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe oxydirt (vgl. S. 81).

Ein Gemisch von Natronlauge (oder Kalilauge) und Chloroform dient zur Darstellung von Aldehyden aus Phenolen (s. S. 56). Ebenso entstehen aus Chlorkohlenstoff CCl_4, Natronlauge und Phenolen Säuren (s. S. 56).

Kalilauge vermag, unter Umständen, wasserentziehend zu wirken, wie bei den Kondensationen aus Aldehyden und Ketonen. S. 59.

Bemerkenswerth ist die umlagernde Wirkung der Kalilauge auf Milchzucker. Bei längerem Erwärmen dieses Körpers mit wässeriger Kalilauge (von 5 %) auf 40° entsteht Milchsäure: $C_{12}H_{22}O_{11} + 4KOH = 4C_3H_5O_3.K + 3H_2O$.

Natronlauge und Eisenvitriol s. Eisenoxydul.
Natronlauge und Zinkstaub s. Zink.
Natronlauge und Blutlaugensalz s. rothes Blutlaugensalz.

4. **Ammoniak**. Dient zur Darstellung von Alkoholbasen (Aminen) und Säureamiden. Die Alkoholbasen entstehen beim Erhitzen der Ester der unorganischen Säuren mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr:

$$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.NHO_3$$
Salpeteräther Aethylaminnitrat.

Säureamide entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden, Säureimiden oder von Estern organischer Säuren mit Ammoniak:

$$C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5(OH)$$
Essigäther Acetamid.

Die Reaktion zwischen NH_3 und Säurechloriden erfolgt unverhältnissmäfsig rascher und glatter als jene zwischen NH_3 und den Estern.

Die Auswechselung von Cl gegen NH_2 gelingt auch bei den substituirten Säuren der Fettreihe: $CH_2Cl.CO_2H + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4Cl$. Es ist hierbei gerathen, alkoholisches Ammoniak und — um den Einfluss der Carboxylgruppe zu paralysieren — Ester statt der freien Säure anzuwenden:

$$CH_2Cl.CO_2C_2H_5 + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Ammoniak verbindet sich direkt mit Alkylcarbimiden (Isocyansäureestern) zu alkylirten Harnstoffen, mit Senfölen zu alkylirten Thioharnstoffen.

$$C_2H_5.N.CO + NH_3 = NH_2.CO.NH.C_2H_5. \quad C_2H_5.N.CS + NH_3 = NH_2.CS.NH.C_2H_5.$$

Aldehyde verbinden sich direkt mit Ammoniak, meist unter Wasseraustritt, zu indifferenten Verbindungen, die, beim Erwärmen mit Säuren, wieder in ihre Bestandtheile (NH_3 und Aldehyd) zerfallen. — Auch Chinone verbinden sich mit Ammoniak und ebenso Aceton C_3H_6O.

5. **Hydroxylamin** wirkt auf Aldehyde und Ketone derart ein, dass die Gruppe CO in C:N(OH) umgewandelt wird. $CH_3.CO.CH_3 + NH_3O = (CH_3)_2C:N(HO) + H_2O$. Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ liefert mit NH_3O Isonitrosopropionsäure $CH_3.CH(NO).CO_2H$. Da Hydroxylamin auf Aethylenoxyd und Glykol nicht einwirkt, so scheint es, dass nur dann Reaktion erfolgt, wenn der Sauerstoff der organischen Verbindungen mit zwei Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (Janny, *B.* 15, 2783; V. Meyer, *B.* 16, 167). Auf Phenol, Resorcin, organische Säuren und Harnstoff ist Hydroxylamin ohne Wirkung (Janny); ebenso auf Laktone und ungesättigte Säuren (Lach, *B.* 16, 1781). Thioaldehyde verhalten sich gegen NH_3O wie Aldehyde. $C_6H_5.CHS + NH_2(OH) = C_6H_5.CH:N.OH + H_2S$. Hydroxylamin verbindet sich direkt mit Nitrilen zu Amidoximen; z. B. mit Benzonitril zu $C_6H_5.C(NH_2).N.OH$ — mit Mandelsäurenitril zu $C_6H_5.CH(OH).C(NH_2):N.OH$. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone entstehen Nitrosophenole. $C_6H_4O_2 + NH_3O.HCl = C_6H_4(NO)(OH) + HCl + H_2O$.

6. **Kalk**. Ein Gemisch aus 1 Thl. Natron und 3 Thln. Kalk, der sogen. Natronkalk, dient dazu, um den Säuren CO_2 zu entziehen (vgl. S. 72).

Der Kalk wirkt, dem Kali analog, auf einige Zuckerarten umlagernd ein. Kocht man Glykose $C_6H_{12}O_6$ oder Lävulose mit Kalkmilch, so entsteht die isomere Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ geht, beim Stehen mit Kalkmilch, in Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ über.

Der Kalk CaO vermag auch wasserentziehend zu wirken. Beim Stehen von Aceton C_3H_6O mit CaO werden Phoron $C_9H_{14}O$ und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ gebildet.

7. **Baryt**. Das Baryumoxyd BaO ist in vielen Fällen geeigneter als Natronkalk, um Säuren unter Abspaltung von CO_2 zu zerlegen (S. 72).

8. **Quecksilberoxyd**. Das Quecksilberoxyd wirkt auf manche organische Verbindungen gelinde oxydirend ein. Es oxydirt z. B. Isoacetonitril $CH_3.NC$ zu Methylcarbimid $CH_3.NCO$, das Kakodyl $(CH_3)_2As$ zu Kakodylsäure $As(CH_3)_2O.OH$. Sekundäre Hydrazine werden in Tetrazone übergerührt:

$$2C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + O_2 = C_6H_5.N(CH_3)N:N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O.$$

Mit Sulfhydraten, d. h. Verbindungen, welche den Rest SH enthalten, verbindet sich HgO direkt, unter Bildung von wenig löslichen Salzen:

$$2C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5S)_2Hg + H_2O.$$

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich Thioalkohole mit HgO verbinden, führen jene Körper sogar den Namen Merkaptane.

Quecksilberoxyd entzieht häufig Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff. So entsteht z. B. aus Thioharnstoff und Quecksilberoxyd Cyanamid. $CS(NH_2)_2 + HgO = CN.NH_2 + HgS + H_2O$.

Quecksilberoxyd wird ferner benutzt beim Jodiren, zur Bindung des freiwerdenden Jodwasserstoffes (S. 67).

9. Bleioxyde. Das Bleisuperoxyd wirkt dem Braunstein ähnlich. In höherer Temperatur und trocken angewandt, bewirkt es Verbrennungen (Abspaltung von Kohlenstoff). Bleioxyd entzieht in höherer Temperatur den (aromatischen) Kohlenwasserstoffen Wasserstoff. So entsteht beim Ueberleiten von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ über glühendes Bleioxyd Anthracen $C_{14}H_{10}$; aus Benzol C_6H_6 entsteht Diphenyl $C_{12}H_{10}$, — aus Toluol C_7H_8: Stilben $C_{14}H_{12}$ etc. (Behr. van Dorp, *B.* 6, 753). Aus Phenol C_6H_6O entsteht Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$.

Eine ähnliche Wasserstoffentziehung bewirkte Smith (*B.* 9, 467; 12, 720) dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff dampfförmig mit Zinnchlorid $SnCl_4$ oder Antimonchlorür $SbCl_3$ durch ein glühendes Rohr leitete. Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ entstand auf diese Weise Dinaphtyl $C_{20}H_{14}$. Gegen Schwefelverbindungen verhält sich das Bleioxyd meist wie Quecksilberoxyd (s. d.).

10. Eisenoxydul. Dient als Reduktionsmittel. Meist benutzt man ein Gemenge von Eisenvitriol und Natronlauge oder besser von Eisenvitriol und Ammoniak. Durch ein solches Gemenge wird z. B. Azobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_4$ in Hydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ umgewandelt. Das Gemenge ist wesentlich da von Bedeutung, wo saure Reduktionsmittel ($Sn + HCl$) nicht anwendbar sind, oder wo kräftige Reduktionsmittel eine weitere Reduktion bewirken würden. So kann man z. B. Nitrozimmtsäure nur durch Eisenvitriol und Ammoniak glatt in Amidozimmtsäure umwandeln. Durch Eisenoxydul wird Indigblau zu Indigweifs reducirt (Indigküpe).

11. Braunstein MnO_2. Der Braunstein wirkt nur bei Glühhitze auf organische Substanzen ein und bewirkt dann leicht totale Verbrennung. Mit verdünnter Schwefelsäure gemengt, dient er zur Oxydation der primären Alkohole, d. h. also zur Darstellung von Aldehyden und Säuren. — In der aromatischen Reihe gehen die p-Diderivate des Benzols, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in Chinone über.

12. Kupferoxyd. Man verwendet eine alkalische Kupferoxydlösung als gelindes Oxydationsmittel, und zwar bereitet man dieselbe durch Vermischen von Kupfervitriol mit Weinsäure und Natronlauge (Fehling'sche Lösung). Aus alkalischer Kupferlösung scheiden manche Zuckerarten, z. B. Glykose, beim Erwärmen, Kupferoxydul aus (quantitative Bestimmungen von Zucker). Primäre Hydrazine reduciren ebenfalls, sogar in der Kälte, Fehling'sche Lösung.

13. Silberoxyd. Aldehyde reduciren ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Auf Sulfide wirkt Silberoxyd schwefelentziehend. So entsteht aus Thioharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung Harnstoff. $CS(NH_2)_2 + Ag_2O = CO(NH_2)_2 + Ag_2S$. In Gegenwart von Wasser bewirkt Silberoxyd Austausch von Haloïden gegen Hydroxyl. $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O = OH.CH_2.CO_2Ag + AgCl$. Die Reaktion ist insofern von Vortheil, als hierbei die gebildete Haloïdwasserstoffsäure sofort aus der Lösung fortgeschafft wird. Körper, welche die Gruppe $CH \vdots C-$ enthalten, geben mit ammoniakalischer Silberlösung (und auch mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung) Niederschläge von Verbindungen $CAg \vdots C-$, die in der Hitze explodiren.

VI. Wirkung der Säuren und Säureanhydride.

Gewisse Reaktionen können durch beliebige, kräftige Mineralsäuren ausgeführt werden. Für gewöhnlich schwankt die Wahl zwischen Salzsäure und Schwefelsäure. So zerfallen z. B. Säureamide, Säureimide, Säurenitrile und Aminsäuren, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in NH_3 und eine organische Säure.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + NH_3 \qquad \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2} + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

Substituirte Säureamide, die von schwachen Basen deriviren [z. B. Dinitroacetanilid $C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$], werden beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam zersetzt. Weit rascher erfolgt die Spaltung in Säure und Base, wenn man das Amid

mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Lösung Wasser hinzufügt.

Die meisten Glykoside zerfallen, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung von Glykose:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_{15}H_{14}O_5}$$

Das Merkwürdige an der Zerlegung der Glykoside ist, dass die Schwefelsäure mit keinem der Spaltungsprodukte in Verbindung tritt. In gewissen Fällen erfolgt übrigens die Spaltung mit Salzsäure leichter als mit Schwefelsäure.

1. Chlorwasserstoff. Die Salzsäure lagert sich, meist aber sehr schwer, an ungesättigte Verbindungen an.

Die Salzsäure verbindet sich mit Alkoholen unter Wasseraustritt, doch pflegt, selbst bei Ueberschuss an Säure, bei mehratomigen Alkoholen zunächst nur 1 Mol. der Säure einzuwirken. Aus Alkohol $C_2H_5.OH$ und HCl entsteht Aethylchlorid $C_2H_5.Cl$. Glykol $C_2H_4(OH)_2$ liefert mit HCl zunächst nur den einfach-salzsauren Ester (Monochlorhydrin):

$$C_2H_4(OH)_2 + HCl = C_2H_4Cl(OH) + H_2O.$$

Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ liefert, selbst mit überschüssiger Salzsäure, nur ein Dichlorhydrin. $C_3H_5(OH)_3 + 2HCl = C_3H_5Cl_2(OH) + 2H_2O$. Die Salzsäure verbindet sich mit einigen Aldehyden unter Wasseraustritt. $2CH_3.CHO + 2HCl = (CH_3.CHCl)_2O + H_2O$.

Leitet man Salzsäuregas in ein Gemenge einer Säure und eines Alkohols, so entsteht sehr bald ein zusammengesetzter Aether (s. d.).

Salzsäure bewirkt Kondensationen. In Gegenwart von wenig konzentrirter Salzsäure polymerisirt sich z. B. Acetaldehyd zu Oxybutyraldehyd. $2CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. Kleine Mengen gasförmiger Salzsäure wandeln aber den Aldehyd in Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ um. Die Salzsäure, namentlich die koncentrirte, wirkt bei Kondensationen meist wasserentziehend ein. Doch vermag sie auch manchen Körpern direkt die Elemente des Wassers zu entziehen. So entstehen aus Aceton C_3H_6O, beim Einleiten von Salzsäuregas, Mesityloxyd $C_6H_{10}O (= 2C_3H_6O - H_2O)$ und Phoron $C_9H_{14}O (= 3C_3H_6O - 2H_2O)$.

Die Salzsäure vermag, analog dem Jodwasserstoff, Nitroverbindungen zu reduciren, nur erfolgt die Einwirkung bei viel höherer Temperatur. Während Nitrobenzol durch HJ schon bei 104° reducirt wird, erfolgt die gleiche Reaktion mit HBr bei 185° und mit HCl bei 245° (H. Baumhauer, *A. Spl.* 7, 212). Die Salzsäure wirkt hierbei durch ihren Wasserstoffgehalt. Es wird also Chlor frei, und dieses bewirkt sekundäre Reaktionen:

$$C_6H_5(NO_2) + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + Cl_6 \quad \text{und}$$
$$C_6H_5.NH_2 + Cl_4 = C_6H_3Cl_2.NH_2 + 2HCl \text{ u. s. w.}$$

Hieraus erklärt sich auch, warum man bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Zinn und Salzsäure zuweilen gechlorte Nebenprodukte erhält. Beilstein und Kuhlberg (*A.* 156, 81) beobachteten bei der Darstellung von o-Toluidin, aus o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure, die Bildung von Chlortoluidin. In diesem Falle erfolgt also die Wirkung der Salzsäure schon unter gewöhnlichem Druck und bei niederer Temperatur.

Hierher gehört auch die Bildung von Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2$ aus Chinon $C_6H_4O_2$ und Salzsäure:

$$C_6H_4\Big\langle{}^{O}_{O} + 2HCl = C_6H_4\Big\langle{}^{OH}_{OH} + Cl_2 = C_6H_3Cl\Big\langle{}^{OH}_{OH} + HCl.$$

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher p-Amidoazobenzol beim Kochen mit konzentrirter HCl zerfällt:

$$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + 4HCl = C_6H_5.NH_2 + NH_2.C_6H_4.NH_2 + Cl_4.$$

Das freiwerdende Chlor bewirkt sofort weitere Zersetzungen:

$$NH_2.C_6H_4.NH_2 + Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4.O_2 + 2NH_3 + 2HCl$$
$$C_6H_4.O_2 + HCl + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2 + HCl \text{ u. s. w.}$$

2. Bromwasserstoff. Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Chlorwasserstoff, nur lagert er sich leichter als dieser an ungesättigte Verbindungen an. Auch mit Hydroxylderivaten scheint er sich leichter zu verbinden als HCl. So kann man durch Erhitzen von Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$ mit HBr Brompropionsäure $CH_3.CHBr.CO_2H$ darstellen, eine Reaktion, die bis jetzt mit HCl nicht ausgeführt ist (vgl. Kekulé, *A.* 130, 14).

Auf Diazokörper wirkt HBr bei Siedehitze ein, was bei Salzsäure nicht stattfindet. $OH.N_2.C_6H_4.CO_2H + HBr = C_6H_4Br.CO_2H + N_2 + H_2O$. — Verhalten von HBr gegen Nitrokörper: s. Chlorwasserstoff (oben).

3. Jodwasserstoff. Vereinigt sich weit leichter als HCl oder HBr direkt mit ungesättigten Verbindungen.

Jodwasserstoff verbindet sich sehr leicht mit einatomigen Alkoholen, namentlich wenn man die Alkohole bei 0° mit Jodwasserstoffgas sättigt und dann erhitzt.

Beim Kochen von mehratomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O_x$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure entsteht stets das Jodid eines sekundären Alkohols $C_nH_{2n+2}O$.

I. $C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 4J$
Glycerin — Isopropyljodid.

II. $C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 6J + 4H_2O$
Erythrit — Sekund. Butyljodid.

Zunächst verbindet sich auch hier der Alkohol mit HJ zu dem entsprechenden Jodid, das Letztere wird aber, im Momente der Bildung, gleich weiter zerlegt, und nur das am CH haftende Jodatom wird von der Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen:

I. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 3HJ = CH_2J.CHJ.CH_2J + 3H_2O$
Glycerin — Trijodhydrin

II. $CH_2J.CHJ.CH_2J + 2HJ = CH_3.CHJ.CH_3 + 4J$.

Bei vier- bis sechsatomigen Alkoholen wird nur ein, und zwar das Jodatom der vorletzten Gruppe CHJ, nicht gegen Wasserstoff ausgewechselt:

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 7HJ = CH_3.CH_2.CHJ.CH_3 + 6J + 4H_2O$
Erythrit — Sekund. Butyljodid.

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH + 11HJ$
Mannit

$= CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 + 10J + 6H_2O$
Sekund. Hexyljodid.

Statt der wässerigen Jodwasserstoffsäure ist es zuweilen bequemer, ein Gemenge von Jodphosphor und Wasser anzuwenden.

Chlor- und Bromderivate setzen sich mit HJ um in Jodderivate und HCl, resp. HBr. Zusammengesetzte Aether werden durch HJ leicht gespalten unter Bildung von Alkyljodid (Berthelot, *Bl.* 7, 58). $C_2H_3O_2.C_2H_5$ (Essigäther) + HJ = $C_2H_4O_2$ (Essigsäure) + C_2H_5J (Aethyljodid). Sogar die einfachen und gemischten Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$, welche sich sehr indifferent verhalten, werden beim Einleiten von Jodwasserstoffgas (in niederer Temperatur) gespalten (Silva, *J.* 1875, 250):

$$(C_2H_5)_2O + HJ = C_2H_5.OH + C_2H_5J$$
$$C_3H_7.O.CH_3 + HJ = CH_3J + C_3H_7.OH.$$

(Bei einem gemischten Aether verbindet sich das Jod mit dem kohlenstoffärmsten Alkoholradikal.)

Der Jodwasserstoff reducirt Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen, und zwar werden hierbei sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt:

$$C_6H_3(NO_2)_3O + 18HJ = C_6H_3(NH_2)_3O + 6H_2O + 18J.$$

Diazoverbindungen werden von HJ, schon in der Kälte, zerlegt:

$$C_6H_5.N_2.OH + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2O.$$

Durch Jodwasserstoffsäure wird den Körpern, welche Hydroxyl enthalten, direkt der Sauerstoff des Hydroxyls entzogen. Die Reaktion beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod und das Jod dann weiter gegen Wasserstoff ausgetauscht wird:

I. $CH_2(OH).CO_2H + HJ = CH_2J.CO_2H + H_2O$
Glykolsäure — Jodessigsäure

II. $CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + 2J$.

Zur Ausführung der Reaktion benutzt man überschüssige gesättigte Jodwasserstoffsäure. Je stärker diese Säure ist, um so leichter erfolgt die Reduktion. Die Wirkung des Reagenzes wird gesteigert, wenn man der Säure noch (rothen) Phosphor zusetzt. Das frei werdende Jod geht dann wieder in HJ über, und man kann daher mit einer und derselben Menge Säure viel mehr Substanz reduciren.

Durch Jodwasserstoff kann eine direkte Anlagerung von Wasserstoff bewirkt werden. Unter Anwendung eines grofsen Ueberschusses (80—100 Thle. auf 1 Thl. Substanz) an höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,026 bei 14°; 10 ccm dieser Säuren halten 13,6 g HJ) und hoher Temperatur (275—280°) hat BERTHELOT (*Bl.* 10, 436) nicht nur gesättigte Alkohole, Basen, sondern auch Säuren schliefslich in Kohlenwasserstoffe übergeführt (*Bl.* 9, 8, 91, 104, 178, 265, 455; 11, 3, 98). Das Gleiche gelang mit ungesättigten Körpern und solchen aus der aromatischen Reihe:

$$C_6H_6 + 6\,HJ = C_6H_{12} + J_6.$$

Während durch andere Reduktionsmittel (z. B. Natrium) nur eine theilweise Sättigung (z. B. der aromatischen Kohlenwasserstoffe) mit Wasserstoff bewirkt wird, gelingt mit HJ die totale Sättigung. Die Jodwasserstoffsäure wird dadurch zu einem allgemeinen Mittel, um von einem Körper mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenstoffatomen zu einem Kohlenwasserstoff mit gleichviel Kohlenstoffatomen überzugehen.

4. Unterchlorige Säure. Die unterchlorige Säure lagert sich direkt an ungesättigte Körper an (CARIUS, *A.* 126, 195). $C_2H_4 + HClO = CH_2Cl.CH_2(OH)$. Hierbei geht das Hydroxyl meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom (MARKOWNIKOW, *Ж.* 8, 23):

$$CH_3.CH{:}CH_2 + ClOH = CH_3.CH(OH).CH_2Cl.$$

Doch findet auch das Entgegengesetzte statt:

$$(CH_3)_2.C{:}CH_2 + ClOH = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH).$$

und HENRY (*B.* 9, 1033) glaubt daher, den Satz aufstellen zu können: die Gruppe $-CH{:}CH_2$ verbindet sich mit HClO zu $-CHCl.CH_2(OH)$.

Zur Darstellung von unterchloriger Säure versetzt man eine wässerige Lösung von Chlorkalk mit überschüssiger Borsäure (LAUCH, *B.* 18, 2287).

Eine Anlagerung von HClO an ungesättigte Säuren ist auch derart ausgeführt worden, dass man die Säuren in überschüssiger Soda löste und dann Chlor einleitete.

Mit Isonitrosokörpern (Oximidoverbindungen) liefert unterchlorige Säure Ester (MÖHLAU, *B.* 19, 283) $(CH_3)_2.N.OH + HClO = (CH_3)_2.N{:}OCl + H_2O$.

5. Jodsäure. Dient beim Jodiren von organischen Verbindungen als Mittel, den gleichzeitig entstandenen Jodwasserstoff zu zerstören (S 67).

6. Salpetrige Säure. Dient als specifisches Reagens zur Zerlegung von Amidokörpern. Man bereitet die Säure durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,30 bis 1,35). Körper, welche die NH_2-Gruppe enthalten, werden (in wässeriger Lösung) von salpetriger Säure derart zersetzt, dass die NH_2-Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird: $C_2H_5.NH_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + NH_3$. Das frei werdende Ammoniak zerfällt dann weiter, mit der salpetrigen Säure, in Stickstoff und Wasser. Auch die neuauftretende Substanz unterliegt oft einer weiteren Einwirkung der salpetrigen Säure. Im obigen Beispiel z. B.:

$$C_2H_5.OH + NHO_2 = C_2H_5.NO_2 \text{ (Salpetrigäther)} + H_2O.$$

Abweichend verhalten sich die Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als bei ihnen, unter gewissen Umständen, die salpetrige Säure substituirend einwirkt. Lässt man salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung eines (aromatischen) Amidokörpers einwirken, so entsteht ein Diazoamidoderivat (GRIESS):

$$2\,C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5.N{:}N.NH.C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Leitet man salpetrige Säure über das, in Wasser vertheilte, salpetersaure Salz eines Amidokörpers, so entsteht ein Diazoderivat (GRIESS):

$$C_6H_5.NH_2.NHO_3 + HNO_2 = C_6H_5.N{:}N.NO_3 + 2\,H_2O.$$

Auf tertiäre Amine NR_3 [z. B. Trimethylamin $N(CH_3)_3$] ist salpetrige Säure ohne Einwirkung (HEINTZ, *A.* 138, 300).

Mit Imidkörpern (NH = Imid) NR_2H (d. h. solchen, welche nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten) verbindet sich salpetrige Säure zu Nitrosokörpern: $NHR_2 + HNO_2 = N(NO)R_2 + H_2O$.

Die Nitrosokörper [z. B. $(C_2H_5)_2N(NO)$ — Nitrosodiäthylamin] lassen sich nur aus Imiden von basischem Charakter darstellen (BAEYER, *B.* 2, 682): Succinimid $C_4H_4O_2.NH$ und Benzanilid $C_7H_5O.NH(C_6H_5)$, Körper von mehr saurem Charakter, liefern keine Nitrosoderivate. Je stärker basisch das Imid ist, aus welchem der Nitrosokörper entstanden, um so beständiger ist auch letzterer. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Nitrosokörper in Hydrazine $R_2.N.NH_2$ über.

Salpetrige Säure verbindet sich auch mit solchen organischen Verbindungen, welche die Gruppe $x.CH_2\,y$ enthalten, wo x und y negative Radikale bedeuten. Hierbei entstehen aber Isonitrosoverbindungen (Oximidoverbindungen), d. h. solche, welche nicht die Gruppe $\equiv CH(NO)$ enthalten, sondern $\equiv C:N.OH$. So liefert Malonsäure:

$$CH_2(CO_2H)_2 + HNO_2 = OH.N:C(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Solche Isonitrosoverbindungen werden auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin gebildet. $(OH)_2.C(CO_2H)_2 + NH_2.OH = OH.N:C(CO_2H)_2 + 2H_2O$.

Auch mit organischen Verbindungen vom Typus $:CH$ verbindet sich salpetrige Säure. Ist dabei die Gruppe CH mit einem leicht verdrängbaren Radikal (etwa CO_2H) verbunden, so entsteht ebenfalls eine Isonitrosoverbindung:

$$\underset{\text{Methylacetessigsäureäthylester}}{CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5} + NHO_2 = CO_2 + C_2H_5(OH) + CH_3.CO.C(CH_3):N.OH.$$

Ist aber mit der Gruppe CH kein leicht verdrängbares Radikal verbunden, so entstehen wahre Nitrosokörper: $(CH_3)_2.CH(NO_2) + HNO_2 = (CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + H_2O$. — $C_6H_5.NH(CH_3) + HNO_2 = C_6H_5.N(NO)(CH_3) + H_2O$ (V. Meyer, *B.* 15, 3067; 16, 610).

Sehr leicht lassen sich Nitrosoketone $C_nH_m.CO.Cn_1Cm_1(NO)$ darstellen, in denen aber nicht die Gegenwart von NO anzunehmen ist. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester entsteht ein Nitrosoderivat: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CO_2.C_2H_5$ [oder $CH_3.CO.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5$] $+ H_2O$. Aus Methylacetessigester entsteht aber keine homologe Verbindung $CH_3.CO.C(CH_3)(NO).CO_2.C_2H_5$, weil eben die salpetrige Säure zwei Atome Wasserstoff zu verdrängen scheint. Es erfolgt also Zerfall des Moleküls, und man erhält ein Nitrosoketon $CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$ (s. oben). Auf Dimethylacetessigester $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ ist salpetrige Säure ohne alle Wirkung.

Aus Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ und salpetriger Säure resultirt ein Nitrosobenzylaceton $CH_3.CO.CH(C_7H_7)(NO)$, das aber verschieden ist von der Verbindung, die man aus Nitrosoaceton $CH_3.CO.CH_2(NO)$ durch Einführen von Benzyl erhält und ebenfalls $CH_3.CO.CH(C_7H_7)(NO)$ zusammengesetzt ist. Dieser Widerspruch lässt sich nur lösen, wenn man annimmt, dass aus Benzylacetessigester die Verbindung $CH_3.CO.C(C_7H_7):N.OH$ resultirt. Das Nitrosoaceton ist dann $CH_3.CO.CH:N.OH$, und behandelt man dasselbe mit Natron und dann mit Benzylchlorid, so erhält man ein isomeres Nitrosobenzylaceton. $CH_3.CO.CH:N.OH + NaOH + C_7H_7Cl = CH_3.CO.CH:N.ONa + C_7H_7Cl + H_2O = CH_3.CO.CH:N.OC_7H_7 + NaCl + H_2O$.

Die Isonitrosokörper (Oximidoverbindungen) verbinden sich mit Basen und lösen sich in Alkalien. Man kann diese Eigenschaft auch durch die Gegenwart von Hydroxyl in denselben erklären. Allein in einem Körper $R_2C:N.OH = R_2CH.NO$ kann die Vertretbarkeit des Wasserstoffes auch durch die Nachbarschaft des negativen Radikals NO veranlasst sein. Die Isonitrosokörper geben nicht die Liebermann'sche Reaktion der Nitrosokörper (s. S. 80).

Diejenigen Isonitrososäuren, welche die Gruppe NOH in der α-Stellung enthalten, gehen durch Reduktion in Amidoverbindungen über. $OH.N:C(CO_2H)_2 + H_4 = NH_2.CH(CO_2H)_2 + H_2O$. Befindet sich aber die Gruppe NOH in einer Verbindung $C_nH_m.CO.C(N.OH)\ldots$, so wird durch die Reduktion ein „Aldin" gebildet. Aus $CH_3.CO.CH(N.OH)$ entsteht das Aldin $C_6H_8N_2$. (Dergleichen Nitrosoverbindungen lösen sich in Natronlauge mit gelber Farbe. Nitrosoverbindungen von anderer Konstitution lösen sich in Natronlauge farblos auf.) Isonitrosoverbindungen, welche weder CO, noch CO_2H enthalten, und in denen die Gruppe N.OH sich nicht in α-Stellung befindet, sind keiner glatten Reduktion fähig (Ceresole, Köckert, *B.* 17, 819).

Mit Phenol C_6H_6O und Oxyphenolen $C_6H_6O_2$ verbindet sich (wässerige) salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosoderivaten, in welchen aber die NO-Gruppe im Kern enthalten ist: Nitrosophenol $C_6H_4(NO)(OH)$. Diese Nitrosophenole sind intermediäre Produkte zwischen den Phenolen und ihren Nitroderivaten. Nitrosophenol geht durch Oxydation in Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ über, und bei der Reduktion giebt es, wie Nitrophenol, Amidophenol. Nitrosophenole entstehen auch aus Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin (s. S. 74).

Für die Darstellung der Nitrosophenole empfehlen Stenhouse und Groves (*A.* 188, 354) eine Lösung von N_2O_3 in koncentrirter Schwefelsäure. (200 g Salpetersäure [spec. Gew. = 1,31] werden mit As_2O_3 erwärmt und die Gase in 250 g H_2SO_4 aufgefangen. Man wägt die Nitritlösung und setzt so viel H_2SO_4 hinzu, dass in 100 Thln. Lösung 15 Thle. N_2O_3 enthalten sind.)

In ätherischer Lösung verbinden sich Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Orcin $C_7H_6(OH)_2$ mit salpetriger Säure zu komplicirten Azoverbindungen.

Reaktion auf Nitrosokörper. Man löst die Substanz in überschüssigem Phenol und giebt wenig koncentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Masse färbt sich und nimmt, auf Zusatz von Wasser und Kalilauge, eine intensive blaue Farbe an (Liebermann, *B.* 7, 248; Baeyer, *B.* 7, 966). Die Reaktion gelingt nur bei Nitrosoderivaten der aromatischen Reihe; sie bleibt aus bei Nitrosokörpern der Fettreihe mit Ausnahme der Nitrosamine (V. Meyer, Janny, *B.* 15. 1529). Auch Isonitrosoverbindungen geben diese Reaktion nicht.

7. Salpetersäure. Die Salpetersäure eignet sich hauptsächlich in *verdünntem* Zustande (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,38 und 2 Vol. Wasser) zu Oxydationen, bei denen keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen erfolgen soll. Die koncentrirte Säure wirkt auf (aromatische) Substanzen nitrirend ein, und den Körpern der Fettreihe entzieht sie leicht einen Theil des Kohlenstoffs in der Form von CO_2 oder Oxalsäure.

Die verdünnte Salpetersäure wirkt weniger heftig oxydirend ein, wie Chromsäure. p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ wird von Chromsäuremischung zu Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt, giebt aber, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ (Beilstein, *A.* 133, 40; 137, 302). Auch gelang es, Substanzen der Orthoreihe zu oxydiren, welche vom Chromsäuregemisch total verbrannt werden.

Koncentrirte Salpetersäure oxydirt stark sauerstoffhaltige Körper der Fettreihe (Zuckerarten, Kohlehydrate u. s. w.) unter Bildung von Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Eine glatte Oxydation erfolgt nur bei schwefelhaltigen Substanzen, welche zweiwerthigen Schwefel enthalten. Merkaptane werden von starker Salpetersäure in Sulfonsäuren übergeführt und Sulfide in Sulfone. In beiden Fällen geht der zweiwerthige Schwefel in sechswerthigen über:

$$\underset{\text{Merkaptan}}{CH_3.CH_2.\overset{II}{S}H} + O_3 = \underset{\text{Aethansulfonsäure}}{CH_3.CH_2.\overset{VI}{S}O_2(OH)}$$

$$\underset{\text{Aethylsulfid}}{(C_2H_5)_2\overset{II}{S}} + O_2 = \underset{\text{Diäthylsulfon.}}{(C_2H_5)_2\overset{VI}{S}O_2}$$

Die Sulfide R_2S werden von einer schwächeren Säure erst in Oxyde übergeführt: R_2SO.

Körper mit stark negativen Elementen, z. B. Chloral, werden übrigens von konzentrirter Salpetersäure glatt oxydirt:

$$CCl_3.CHO + HNO_3 = CCl_3.CHO_2 + HNO_2.$$

Nitrokörper der aromatischen Reihe. Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper aus der aromatischen Reihe, durch Salpetersäure, in Nitroverbindungen übergeführt zu werden. Je wasserstoffärmer, im Verhältniss zum Kohlenstoff, die Substanz ist, um so leichter wird sie nitrirt. Während Benzol C_6H_6 (der Reihe C_nH_{2n-6} angehörig) von rauchender Salpetersäure, selbst beim Kochen, nur in Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ übergeführt wird, giebt Naphtalin $C_{10}H_8$ (aus der Reihe C_nH_{2n-12}), unter diesen Umständen, Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$. Wie es scheint, werden die höheren Glieder einer homologen Reihe leichter nitrirt als die niederen. Dieselbe rauchende Salpetersäure, welche, in der Kälte, Toluol $C_6H_5.CH_3$ nur in Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ umwandelt, erzeugt, unter denselben Verhältnissen, aus Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ viel Dinitroxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. So grofs ist die Fähigkeit der aromatischen Körper, Nitroderivate zu bilden, dass selbst stark oxydirbare Körper, wie Bittermandelöl (ein Aldehyd), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, zunächst nur **nitrirt** werden.

Einfluss der Koncentration der Salpetersäure auf den Verlauf der Nitrirung: s. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Die Nitrirung, d. h. die Ersetzung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe NO_2, erfolgt fast stets im Kern, und nur sehr selten in der Seitenkette. [Z. B. Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ liefert das Nitroderivat $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$. Aus Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ entsteht $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ liefert mit Salpetersäure den Körper $C_6H_5.CH:CH.NO_2$].

Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder weniger leicht in rauchender Salpetersäure, und eine allgemeine Darstellungsweise der Nitrokörper besteht daher einfach darin, den zu nitrirenden Körper in koncentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung nöthigenfalls zu erwärmen und dann mit Wasser zu versetzen. Die Nitrokörper sind in Wasser meist schwer löslich und fallen, auf Zusatz von Wasser, aus der salpetersauren Lösung aus.

Gewöhnlich benutzt man zum Nitriren rauchende Salpetersäure. Einige Körperklassen (Phenole, Oxysäuren) nitriren sich aber so leicht, dass rauchende Salpetersäure sofort ein Di- oder Trinitroderivat liefert. (Phenol C_6H_6O entzündet sich beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure.) In solchen Fällen wendet man verdünnte Salpetersäure an,

oder man löst den zu nitrirenden Körper in Eisessig (auch Vitriolöl) oder Alkohol und giebt die theoretische Menge starker Salpetersäure hinzu.

Um Di- oder Trinitroderivate zu erhalten, muss man die zu nitrirenden Substanzen längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen oder besser, man trägt sie in ein Gemisch von (1 Thl.) rauchender Salpetersäure und (1—2 Thln.) koncentrirter (resp. rauchender) Schwefelsäure ein. Nöthigenfalls sind die Substanzen mit der Salpeter-Schwefelsäure zu kochen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser. Die Schwefelsäure hat hierbei den Zweck, das beim Nitriren gebildete Wasser zu binden. Bei jeder Nitrirung wird, für jede eintretende Nitrogruppe, ein Molekül Wasser ausgeschieden:

$$C_7H_8 + HNO_3 = C_7H_7(NO_2) + H_2O; \quad C_7H_8 + 3HNO_3 = C_7H_5(NO_2)_3 + 3H_2O.$$

Durch dieses Wasser wird natürlich die nitrirende Wirkung der Salpetersäure abgeschwächt. Setzt man nun starke Schwefelsäure zu, so zieht letztere alles Wasser an sich. Die Körper der aromatischen Reihe verbinden sich leicht mit rauchender Schwefelsäure, trotzdem überwiegt in dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure doch die Wirkungsweise der ersteren Säure. Berthelot (*Bl.* 31, 354) erklärt diese Thatsache aus dem Umstande, dass beim Nitriren viel mehr Wärme frei wird, als bei der Vereinigung desselben Körpers mit Schwefelsäure. Ein Mol. Benzol C_6H_6 entwickelt bei der Bildung von Nitrobenzol 36,6 Calor., bei der Vereinigung mit Schwefelsäure aber weniger als 14,4 Calor.

Eine andere Methode zur Darstellung der höher nitrirten Produkte besteht darin, dass man die Substanzen kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Lange darf diese Einwirkung nicht fortgesetzt werden, weil sonst eine Verbrennung der Substanz erfolgt. (Carius' Methode zur Bestimmung der Haloïde etc. in organischen Substanzen.)

Es ist nicht gelungen, mehr als vier Atome Wasserstoff in einer Substanz durch Nitrogruppen zu ersetzen.

Chlor-, brom- oder jodhaltige Substitutionsprodukte aus der aromatischen Reihe lassen sich leicht nitriren, häufig leichter als die Stammsubstanz. Dafür ist aber das Chloriren u. s. w. eines Nitrokörpers sehr schwer und gelingt nur unter Anwendung eines Hülfsmittels (Zusatz von Jod oder Antimonchlorür). In den Chlornitro-, Bromnitroderivaten u. s. w. kann das Haloïd (Cl, Br, J) mehr oder weniger leicht durch Alkalien und Basen herausgenommen werden. $C_6H_4Cl.NO_2 + KHO = C_6H_4(OH).NO_2 + KCl$. Je mehr Nitrogruppen sich im Kerne befinden, um so leichter erfolgt ein solcher Austausch.

Von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Nitrokörper (z. B. Nitrobenzol) nur in sehr hoher Temperatur (190—230°) angegriffen. Es erfolgt Reduktion und Substitution (s. S. 76). $C_6H_5.NO_2 + 6HBr = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 6Br$; — $C_6H_5.NH_2 + Br_6 = C_6H_2Br_3.NH_2 + 3HBr$ . . . .

Die Nitroderivate zeichnen sich durch einige allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind gelb oder röthlich gefärbt, schwer oder nicht flüchtig. Nur Mononitroderivate destilliren zuweilen unzersetzt oder lassen sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Jedenfalls sieden die Nitroderivate erheblich höher als die entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jod-Substitutionsprodukte. Dinitroderivate sind weder für sich, noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die höher nitrirten Körper verpuffen bei raschem Erhitzen.

Bei der Destillation mit Chlorkalklösung liefern Nitrokörper Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$, leicht kenntlich am heftigen Geruch.

Reduktionsmittel wirken sehr leicht auf Nitrokörper ein. Eine direkte (totale oder theilweise) Entziehung des Sauerstoffs aus der Nitrogruppe wird durch Natriumamalgam bewirkt. Aehnlich wirkt alkoholische Kalilauge. Zuweilen bewirkt aber das Kali einen Austausch der Nitrogruppen. So entsteht beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit wässeriger Natronlauge o-Nitrophenol. $C_6H_4(NO_2)_2 + 2NaHO = C_6H_4(NO_2).ONa + NaNO_2 + H_2O$. Alkoholisches Kali wirkt sogar, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein und erzeugt Nitrophenoläthyläther. $C_6H_4(NO_2)_2 + KOH + C_2H_6O = C_6H_4(NO_2).OC_2H_5 + KNO_2 + H_2O$. In ähnlicher Weise verhält sich das Nitril der o-Nitrosalicyläthyläthersäure gegen Kali und Alkohole:

$$C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CN + KHO + CH_3.OH = C_2H_5O.C_6H_3(OCH_3).CN + KNO_2 + H_2O.$$

Allgemeiner ist die Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe. Die Reaktion wurde zuerst von Zinin (*A.* 44, 283) entdeckt und vermittelst Schwefelammonium ausgeführt: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O + 3S$. Meist wendet man alkoholisches Schwefelammonium an. Auf Di- oder Trinitrokörper wirkt es stufenweise ein, indem es eine Nitrogruppe nach der anderen zu Amido (NH_2) reducirt.

Auf Nitrokörper, welche aufserdem Haloïde (Chlor, Brom, Jod) im Kern enthalten, wirkt der Schwefelwasserstoff nur dann reducirend ein, wenn die Nitrogruppe nicht neben

dem Haloïd gelagert ist. Ist letzteres der Fall, so tritt eine Umsetzung des Haloïds gegen den Rest HS ein (Beilstein, Kurbatow, *A.* 197, 76):

$$C_6H_2Cl(NO_2)H(NO_2) + H_2S = C_6H_2(SH)(NO_2)H(NO_2) + HCl$$
Chlor-m-Dinitrobenzol — Dinitrothiophenol

$$C_6H(NO_2)HClHCl + 3H_2S = C_6H(NH_2)HClHCl + 2H_2O + 3S$$
s-Nitro-m-Dichlorbenzol — (s)-m-Dichloranilin.

Freier Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Nitrokörper ein; erst bei Zusatz von etwas Ammoniak beginnt die Reaktion. Merz und Weith (*Z.* 1869, 242) haben gefunden, dass bei Gegenwart von Kupferpulver oder von platinirtem Kupfer der freie Schwefelwasserstoff reducirend wirkt.

Das eleganteste Reduktionsmittel ist ein Gemenge von Zinn und koncentrirter Salzsäure oder besser eine salzsaure Zinnchlorürlösung (Limpricht, *B.* 11, 35). Noch wirksamer ist häufig eine alkoholische Lösung von $SnCl_2$ (Dittrich, V. Meyer, *A.* 264, 131). Wie Beilstein (*A.* 130, 242) zeigte, werden durch Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt. Es rührt dies daher, dass ein Dinitrokörper in Salzsäure nicht löslich ist, wohl aber ein Nitroamidokörper, auf welchen dann das Gemenge von Zinn und Salzsäure gleich weiter wirkt. Ist aber der Dinitrokörper von Anfang an gelöst (etwa in Alkohol), so gelingt es, unter Anwendung der theoretischen Menge Zinn, die Reduktion auf halbem Wege stehen zu lassen und einen intermediären Nitroamidokörper zu erhalten (Kekulé, *Z.* 1866, 695).

Da die Amidokörper basische Eigenschaften haben, so pflegt, bei der Reduktion mit Zinnchlorür, eine völlige Lösung einzutreten. Das in Lösung gegangene Zinn wird (aus der stark verdünnten oder durch Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreiten Flüssigkeit) durch H_2S ausgefallt. — Die Reduktion mit Zinnchlorür ist besonders in jenen Fällen anzuwenden, wo das Reduktionsprodukt, in Gegenwart von NH_3, unbeständig ist (Darstellung von Amidosalicylsäure etc.).

Aehnlich wie Zinnchlorür, aber viel schwächer, wirkt ein Gemenge von Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure.

Aehnlich wie Zinnchlorür wirkt das von Béchamp (*A. ch.* [3], 42, 186) empfohlene Gemisch von Essigsäure und Eisenfeile; es reducirt ebenfalls alle Nitrogruppen. Dasselbe gilt für Jodwasserstoffsäure, die man für sich oder gemengt mit (rothem) Phosphor verwendet. Statt dieser Säure kann man auch die Substanz mit Jodphosphor (PJ_2) und Wasser versetzen.

Cyankalium wirkt nur auf Di- und Trinitroderivate reducirend ein. Soweit die bis jetzt gesammelten Erfahrungen erkennen lassen (s. Di- und Trinitrophenol), ersetzt das Cyankalium den Sauerstoff der Nitrogruppe durch (zwei Atome) Cyan.

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ reducirt das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$.

Nitrokörper der Fettreihe. In der Fettreihe werden Nitrokörper nicht so allgemein mit Salpetersäure gebildet, wie in der aromatischen Reihe. Meist dienen dazu Nitrite (KNO_2, $AgNO_2$), welche man auf Brom- oder Jodderivate einwirken lässt. $CH_3.J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$. Aus Amylen C_5H_{10} und rauchender Salpetersäure entsteht $C_5H_{10}(NO_2)_2$; aus Trimethylcarbinol $(CH_3)_3.C.OH$ und Salpetersäure wird Nitrobutylen $C_4H_7(NO_2)$ gebildet. Die Ketone $C_nH_{2n}O$ liefern mit koncentrirter Salpetersäure Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Mononitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} unterscheiden sich von den isomeren Salpetrigsäureestern durch eine höhere Dichte und einen bedeutend höheren Siedepunkt. Von Reduktionsmitteln (Essigsäure und Eisen) werden sie in Amidoderivate (Alkoholbasen) übergeführt.

Diejenigen Dinitroderivate, in welchen beide Nitrogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, geben, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, beide Stickstoffatome als Hydroxylamin NH_3O aus. (V. Meyer, *B.* 9, 701). $(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + 8H = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O$.

Bei der Bildung von Nitrokörpern wird viel mehr Wärme frei, als bei der Bildung von Salpetersäureestern und selbst von Salpetersäuresalzen (wie KNO_3) (Berthelot, *A. ch.* [5] 9, 316).

Bei der Bildung von

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	werden	36,6 Calor.
Salpeteräther	$C_2H_5.NO_3$	,,	6,2 ,,
Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_3)_3$	,,	14,7 ,,

entwickelt. Daraus erklärt sich, warum Nitrokörper von (wässerigen) Alkalien nicht angegriffen werden, Salpeteräther $C_2H_5.O.NO_2$ aber leicht davon verseift wird (Berthelot, *Bl.* 28, 533).

Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern (der aromatischen Reihe): LIMPRICHT, *B.* 11, 35, 40.

a. Nicht flüchtige Körper. 0,2 g Substanz werden in einem 100 ccm Fläschchen mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn in koncentrirter HCl gelöst und die Lösung, nach dem Zusatz von 50 ccm koncentrirter Salzsäure, auf ein Liter verdünnt) einige Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und nimmt 10 ccm zur Analyse heraus. Diese werden mit Wasser verdünnt, mit Weinsäurelösung (180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz zu einem Liter gelöst) versetzt, bis der Niederschlag sich gelöst hat, und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod in Jodkalium zu einem Liter gelöst) und Stärke bis zur Blaufärbung titrirt.

b. Flüchtige Substanzen. Die Substanz wird in einem Röhrchen von 8 mm Weite und 3 cm Länge abgewogen und in ein 13—15 mm weites und 20 cm langes Rohr eingeführt. Man giebt 10 ccm titrirte Zinnchlorürlösung hinzu, schmilzt das äufsere Rohr zu und erhitzt im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in das 100 ccm-Fläschchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und pipettirt 10 ccm zur Analyse heraus.

SPINDLER (*A.* 224, 289) erhielt beim Bestimmen der Nitrogruppe mit $SnCl_2$ wenig übereinstimmende Resultate. Dieselben erwiesen sich abhängig von der Menge der angewandten Soda und Seignettesalzes. SPINDLER erhielt bessere Resultate als er die Normallösung nicht durch Auflösen von Zinn bereitete, sondern durch Auflösen von krystallisirtem Zinnchlorür in nicht zu wenig Salzsäure.

8. Schweflige Säure. Wirkt nur auf wenige Körper reducirend ein: Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ geht in Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$ über, — Chinon $C_6H_4O_2$ in Hydrochinon $C_6H_6O_2$.

9. Schwefelsäure. Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure vergleiche man das S. 76 Gesagte. Bei der Zerlegung von Glykosiden, Amiden u. s. w. durch verdünnte H_2SO_4 wird stets Wasser aufgenommen. Bisweilen bewirkt aber die verdünnte Schwefelsäure Spaltungen, ohne dass gleichzeitig Wasser in Reaktion tritt. So zerfällt z. B. die Milchsäure, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Aldehyd und Ameisensäure: $CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO.OH$.

Die gewöhnliche koncentrirte Schwefelsäure (Vitriolöl) wirkt — im Ueberschuss in der Hitze angewandt — auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wasserentziehend ein: es entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Mit wenig Schwefelsäure behandelt, liefern primäre Alkohole Aetherschwefelsäuren:

$$\underset{\text{Holzgeist}}{CH_3.OH} + H_2SO_4 = \underset{\text{Methylschwefelsäure}}{CH_3.HSO_4} + H_2O.$$

Auch anderen Körpern entzieht Vitriolöl Wasser. So entsteht aus Aceton $CH_3.CO.CH_3$ und Vitriolöl Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$; Kohlenoxyd CO aus Ameisensäure (oder Blausäure) und H_2SO_4. Dass Vitriolöl Kondensationen, unter Wasserentziehung, bewirkt, ist bereits S. 59 u. 60 angeführt worden (Bildung von Diphenylmethan $CH_2(C_6H_5)_2$ aus Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$, Benzol und H_2SO_4; Bildung von α-Diphenyläthan $CH_3.CH(C_6H_5)_2$ aus Aldehyd $CH_3.CHO$, Benzol C_6H_6 und H_2SO_4).

Koncentrierte Schwefelsäure wirkt auf ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Terpene $C_{10}H_{16}$ ...) und auf Aldehyde (auch gesättigte) polymerisirend ein: C_4H_8 geht in C_8H_{16}, $C_{12}H_{24}$ über etc. Oft ist es genügend, die Körper mit der Säure zu schütteln, um sie in polymere Verbindungen überzuführen. Die koncentrirte Schwefelsäure verbindet sich übrigens auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Leitet man z. B. Aethylen in erhitztes Vitriolöl, so entsteht Aethylschwefelsäure und aus dieser, durch Kochen mit Wasser, Alkohol. $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$ und $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$.

Die Spaltung von Senfölen durch Vitriolöl, wobei COS und Alkoholbasen entstehen, ist eigentlich nur ein specieller Fall des allgemeinen Verhaltens der Säureimide gegen Mineralsäuren:

$$C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CSO.$$

Auch die Spaltung der, mit den Senfölen isomeren, Alkylrhodanide durch Vitriolöl, wobei der Stickstoff als NH_3 entweicht, kann unter denselben Gesichtspunkt gebracht werden:

$$\text{I. } C_2H_5.S.CN + 2H_2O = NH_3 + C_2H_5S.CO.OH \text{ und}$$

$$\text{II. } 2C_2H_5S.CO.OH = (C_2H_5S)_2.CO + H_2O + CO_2.$$

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Chloriden gegen koncentrirte Schwefelsäure (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 371). Beim Erwärmen gewisser Chloride mit koncentrirter

H_2SO_4 entweicht Salzsäure; destillirt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man einen Körper, hervorgegangen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Chlor:

$$C_3H_5Cl + H_2SO_4 = C_3H_5.HSO_4 + HCl \text{ und } C_3H_5.HSO_4 + H_2O = C_3H_6O + H_2SO_4$$
Allylchlorid — Propylenoxyd

$$C_2H_3OCl + H_2SO_4 = C_2H_3O.HSO_4 + HCl \text{ und } C_2H_3O.HSO_4 + H_2O = C_2H_4O_2 + H_2SO_4$$
Acetylchlorid — Essigsäure.

Am leichtesten erfolgt diese Reaktion, wenn das Chlorid sauerstoffhaltig ist oder auch, wenn zwei Chloratome neben einander liegen:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2H_2SO_4 = C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + 2HCl \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2H_2SO_4.$$

Auf Chloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ ist indessen die Schwefelsäure ohne Wirkung; auch Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, scheiden beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure ab, sondern verbinden sich direkt mit der Schwefelsäure:

$$C_6H_4Cl.CH_3 + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_3Cl.CH_3 + H_2O.$$

Auf Sulfhydrate wirkt koncentrirte Schwefelsäure oxydirend ein: es entstehen Disulfide:

$$2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$$
Thiophenol — Phenyldisulfid.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit fast allen organischen Substanzen; es scheidet ein Atom Wasserstoff aus und erzeugt eine Sulfonsäure:

$$CH_3.OH + SO_3 = (SO_3H).CH_2.OH$$
$$CH_3.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.CO_2H.$$

In niederer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bildet sich zunächst eine Monosulfonsäure, in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck entstehen Di- und sogar Trisulfonsäuren. Trisulfonsäuren bilden sich besonders leicht, wenn ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und P_2O_5 benutzt wird.

Bei aromatischen Substanzen erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrides ausschliefslich im Kern:

$$C_6H_5.CH_3 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.CH_3 \quad C_6H_4(CH_3)_2 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_3(CH_3)_2.$$

Die Anlagerung der SO_3-Gruppe an Kohlenstoff erfolgt so leicht, dass man nur selten gezwungen ist, Schwefelsäureanhydrid anzuwenden. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, **rauchende Schwefelsäure** anzuwenden:

$$C_2H_5.OH + H_2S_2O_7 = (SO_3H).C_2H_4(OH) + H_2SO_4.$$

Für die Zwecke der Technik kann statt der rauchenden Schwefelsäure, Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ allein oder gemengt mit Vitriolöl benutzt werden. Nur muss dann das Gemisch der Körper auf 200—250° erhitzt werden (Girard, *Bl.* 25, 333).

Auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} wirkt SO_3 sehr schwer ein. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe verbinden sich sehr lebhaft mit SO_3 (und sogar mit H_2SO_4). Bei der Vereinigung mit Alkoholen und Säuren (der Fettreihe) lagert sich SO_3 neben das hydroxylhaltige Kohlenstoffatom an. $CH_3.CH_2.OH + SO_3 = SO_3H.CH_2.CH_2.OH$. — $CH_3.CH_2.CO_2H + SO_3 = CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$. Die Basen der Fettreihe lagern Schwefelsäureanhydrid an das Stickstoffatom und nicht an das Kohlenstoffatom an (Beilstein, Wiegand, *B.* 16, 1264). $C_2H_5.NH_2 + SO_3 = NH(C_2H_5).SO_2.OH$.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich die relativ wasserstoffärmeren (Naphtalin $C_{10}H_8$ . .), und besonders Phenole, verbinden sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu Sulfonsäuren:

$$C_6H_5(OH) + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_4(OH) + H_2O$$
Phenol — Phenolsulfonsäure.

(Primäre Alkohole der Fettreihe geben nur mit rauchender Schwefelsäure oder mit SO_3 Sulfonsäuren.)

Mit Schwefelsäureanhydrid liefern die aromatischen Kohlenwasserstoffe Sulfone:

$$2C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + H_2O.$$

Sulfonsäuren werden aufserdem gebildet: 1. durch Oxydation der Sulfhydrate mit Salpetersäure:

$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_3H$$
Merkaptan — Aethansulfonsäure.

2. Beim Kochen von Chloriden, Bromiden oder Jodiden mit Alkalisulfitlösung (STRECKER, *A.* 148, 90):

$$C_2H_5J + K_2SO_3 = C_2H_5.SO_3K + KJ$$
Aethyljodid Aethansulfonsaures Kalium

$$ClCH_2.CO_2H + K_2SO_3 = KSO_3.CH_2.CO_2H + KCl$$
Chloressigsäure Sulfoessigsaures Kalium.

Praktisch ist es, die Reaktion mit Ammoniumsulfit auszuführen (HEMILIAN, *A.* 168, 145), weil dann das Nebenprodukt (NH_4Cl) leicht, durch Kochen mit Bleiglätte, weggeschafft werden kann.

In der aromatischen Reihe gelingt diese Bildungsweise der Sulfonsäuren nur, wenn die Haloïde sich in der Seitenkette befinden:

$$C_6H_5\,CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$$
Benzylchlorid Benzylsulfonsäure.

Die Sulfonsäuren sind kräftige, sehr beständige Säuren, die, beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, unverändert bleiben und, nur beim Schmelzen mit Aetzkali, den Sulfonrest SO_3H gegen HO austauschen:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5(OH) + K_2SO_3.$$

Die Salze der Sulfonsäuren sind meist in Wasser leicht löslich; sie geben daher mit $BaCl_2$ oder Bleisalzen keine Niederschläge, wie die löslichen Sulfate der Mineralchemie. Um der Sulfongruppe SO_3H allen Sauerstoff zu entziehen, führt man die Säuren (durch Behandeln mit PCl_5) in Chloride über und kocht dann letztere mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure:

$$C_6H_5.SO_3H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + POCl_3 \text{ und}$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5.SH + HCl + 2H_2O.$$

Behandelt man die Chloride der Sulfonsäuren mit Natrium oder Zinkstaub, so entstehen Salze der Sulfinsäuren:

$$C_6H_5.SO_2Cl + 2Na = C_6H_5.SO_2Na + NaCl.$$

Die Sulfinsäuren sind viel weniger beständig als die Sulfonsäuren. Zwar trennt sich auch in ihnen der Schwefel nicht leicht vom Kohlenstoff los, aber sie werden von Salpetersäure leicht oxydirt und in Sulfonsäuren übergeführt. Das Gemenge von Zink und Salzsäure reducirt die Sulfinsäuren direkt zu Sulfhydraten.

Lässt man ein Sulfonsäurechlorid auf Kaliumsulfid einwirken, so erhält man ein thiosulfonsaures Salz:

$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.SK + KCl.$$

Die Thiosulfonsäuren $R.SO_2.SH$ sind wenig beständig.

10. Phosphorsäureanhydrid. Dient ganz besonders dazu, organischen Verbindungen oder Gemischen von Körpern, die Elemente des Wassers zu entziehen (vgl. S. 52). Es wirkt, in dieser Hinsicht, kräftiger als Vitriolöl, ohne dabei, wie dieses, Nebenreaktionen zu veranlassen. Es ist daher ein ganz vorzügliches Mittel, um aus Alkoholen Kohlenwasserstoffe darzustellen. Man benutzt es ferner, um aus Säureamiden Säurenitrile darzustellen. Es wird aber auch verwendet, um aus alkylirten Harnstoffen, Thioharnstoffen und Carbaminsäureestern Alkylcarbimide und Senföle darzustellen. Hierbei spaltet das Phosphorsäureanhydrid NH_3, eine Base oder einen Alkohol ab:

$$CO(NH.C_6H_5)_2 = CO.NC_6H_5 + NH_2.C_6H_5 \qquad NH_2.CS.NH(C_6H_5) = CS.NC_6H_5 + NH_3$$
$$NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5 = CO.NC_7H_7 + C_2H_5.OH.$$

Kondensationen von organischen Verbindungen, unter Abscheidung von Wasser, durch Vermittelung von P_2O_5 s. S. 59.

11. Chromsäure. Ein Oxydationsmittel von allgemeinster Anwendbarkeit. Es dient zur Oxydation von Alkoholen (Darstellung von Aldehyden und Säuren aus primären Alkoholen, von Ketonen aus sekundären Alkoholen), Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Homologen des Benzols, Darstellung von Chinonen) etc.

Die Chromsäure wird in zweierlei Formen angewendet: entweder benutzt man ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäureanhydrid und Essigsäure. Beide Mischungen wirken nicht gleichartig ein: das freie Chromsäureanhydrid reagirt gewöhnlich heftiger als das Gemisch aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4.

Arbeitet man mit dem Kaliumsalz, so hat man es in seiner Gewalt, durch stärkeres oder schwächeres Verdünnen der Schwefelsäure die Wirkung des Gemisches beliebig zu reguliren. Auch scheint die Menge der Schwefelsäure von Einfluss zu sein. Wendet man mehr (verdünnte) Schwefelsäure, als theoretisch zur Zerlegung des Dichromates erforderlich ist, an, so wird die Oxydation beschleunigt.

Für die Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} hat sich als am zweckmäſsigsten folgendes Verhältniss ergeben: 10 Thle. Kohlenwasserstoff, 40 Thle. $K_2Cr_2O_7$ und 55 Thle. Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (Beilstein, *A.* 133, 41). Als Oxydationsmischung für Ketone empfiehlt Popow (*A.* 161, 291): 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4, 10 Thle. H_2O.

Chapmann versuchte, die Konstitution von Säuren und anderen Verbindungen durch partielle Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch zu ermitteln. Er benutzte Lösungen mit 3, 5, 8 % $K_2Cr_2O_7$ (*J.* 1866, 278; *Z.* 1867, 308).

Bei der Darstellung von Chinonen aus Kohlenwasserstoffen löst man letztere in Eisessig und trägt Chromsäureanhydrid ein (Fritzsche, *J.* 1868, 407; vgl. Graebe, Liebermamn, *A. Spl.* 7, 285).

12. Kohlensäure. Direkte Einführungen von CO_2 in organische Verbindungen: 1. Bildung von Natriumacetat aus Natriummethyl und CO_2; 2. Bildung von Salicylsäure aus Phenol, Natron und CO_2 s. S. 54; 3. Bildung von Benzoësäure aus Brombenzol, Natrium und CO_2 s. S. 55).

13. Blausäure. Das Verhalten der Blausäure und der Cyanide gegen organische Verbindungen ist im speciellen Theil beschrieben.

VII. Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide.

1. Fluorbor. Wandelt Campher $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ um und verbindet sich direkt mit Aldehyden und Ketonen (Landolph, *B.* 12, 1578).

2. Chlorjod. Verbindet sich direkt mit ungesättigten Körpern. $CH_2:CH_2 + ClJ = CH_2Cl.CH_2J$. Dabei tritt aber zuweilen gleich eine weitere Zersetzung ein. $CH_2Cl.CH_2J + ClJ = CH_2Cl.CH_2Cl + J_2$. Es gelingt, in diesem Falle, nur dann eine Addition von ClJ zu bewirken, wenn sich dieses in wässeriger Lösung befindet. Das freie Chlorjod wirkt auf gesättigte Körper vorzugsweise chlorirend ein. $CH_3.CO_2H + ClJ = CH_2Cl.CO_2H + HJ$. Anwendung des Chlorjods beim Chloriren s. S. 65.

3. Stickstoffoxychlorid (Nitrosylchlorid) NOCl. Verbindet sich direkt mit einigen ungesättigten Körpern, z. B. mit Amylen zu $C_5H_{10}.NOCl$; mit einigen Terpenen $C_{10}H_{16}$ zu $C_{10}H_{16}.NOCl$. Mit Quecksilberphenyl entsteht Nitrosobenzol. $Hg(C_6H_5)_2 + NOCl = C_6H_5.HgCl + C_6H_5.NO$.

4. Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt auf organische Säuren dem PCl_5 (oder $SO_2.Cl_2$) analog ein, d. h. es liefert Säurechloride. $C_4H_7O.OH + SOCl_2 = C_4H_7O.Cl + SO_2 + HCl$. Mit Alkohol liefert es Schwefligsäureester. Die Reaktionen erfolgen als ob Thionylchlorid sich zunächst in Chlorschwefel und Sulfuryl zerlege. $2SOCl_2 = SCl_2 + SO_2.Cl_2$. Acetessigester liefert mit $SOCl_2$ dasselbe Produkt wie mit SCl_2. Mit Metallradikalen entstehen Chloride (Heumann, Köchlin, *B.* 16, 1626). $Hg(C_6H_5)_2 + SOCl_2 = C_6H_5.HgCl + \ldots$. Aromatische (tertiäre) Basen liefern Amidothiobasen und Sulfonsäuren. $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2SOCl_2 = S(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2 + N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2Cl + 3HCl$. Mit Phenylhydrazin entsteht aber ein Thionylderivat $C_6H_5.NH.N.SO$, und mit Benzol (und $AlCl_3$) erhält man den Körper $(C_6H_5)_2SO$.

5. Sulfuryloxychlorid $SO_3HCl = OH.SO_2.Cl$. Zur Darstellung von Sulfuryloxychlorid leitet man Salzsäuregas in krystallisirte, rauchende Schwefelsäure (mit 38—39 % SO_3) und destillirt. Siedepunkt von SO_3HCl: 152° (Beckurts, Otto, *B.* 11, 2058).

Verbindet sich mit primären Alkoholen, in der Kälte, und bildet Aetherschwefelsäuren. Jede Hydroxylgruppe geht hierbei in HSO_4 über (Claesson, *J. pr.* [2] 20, 1):

$$C_2H_5(OH) + SO_3HCl = C_2H_5(HSO_4) + HCl$$
$$C_2H_4(OH)_2 + 2SO_3HCl = C_2H_4(HSO_4)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_8(OH)_6 + 6SO_3HCl = C_6H_8(HSO_4)_6 + 6HCl.$$

Auf Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wirkt Sulfuryloxychlorid ähnlich wie Schwefelsäureanhydrid, aber ruhiger. Das Hauptprodukt sind Sulfonsäuren (Armstrong, *B.* 4, 356):

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + SO_3HCl = \underset{\text{Naphtalinsulfonsäure.}}{C_{10}H_7(SO_3H)} + HCl$$

Daneben entstehen auch häufig Sulfonsäurechloride und etwas Sulfone (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2061), infolge einer sekundären Wirkung des Sulfuryloxychlorids auf die Sulfonsäuren (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 15, 1117). $C_6H_5.SO_3H + SO_3HCl = C_6H_5.SO_2Cl + H_2SO_4$.

6. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wirkt vorzugsweise chlorirend ein. Es erzeugt mit Benzol (oder Phenol) Chlorbenzol (resp. Chlorphenol) (DUBOIS, *Z.* 1866, 705). Aus Aceton entstehen Mono- und Dichloraceton (ALLIHN, *B.* 11, 567), aus Anilin entsteht Trichloranilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). Im Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ wird durch jedes Molekül SO_2Cl_2 je ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322):

$$C_6H_6O_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_5ClO_2 + HCl + SO_2;$$
$$C_6H_6O_2 + 3SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl_3O_2 + 3HCl + 3SO_2.$$

Auf primäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wirkt Sulfurylchlorid ein, unter Bildung von Aetherschwefelsäurechloriden:

$$C_2H_5(OH) + SO_2Cl_2 = C_2H_5O.SO_2.Cl + HCl.$$

7. Siliciumchlorid $SiCl_4$ wirkt auf primäre Basen nach der Gleichung: $SiCl_4 + 4C_6H_5.NH_2 = SiCl_2(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl$. Mit tertiären Basen verbindet es sich direkt: $SiCl_4 + 2C_5H_5N$.

8. Phosphortrichlorid. PCl_3 verhält sich gegen Hydroxylderivate dem PCl_5 ähnlich:

$$3C_2H_5(OH) + PCl_3 = 3C_2H_5.Cl + H_3PO_3.$$

Es kann vortheilhaft zur Darstellung von Säurechloriden verwendet werden:

$$3C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3C_2H_3OCl + PH_3O_3.$$

1 Mol. PCl_3 liefert also 3 Mol. Säurechlorid, während 1 Mol. PCl_5 nur 1 Mol. Säurechlorid erzeugt.

9. Phosphorpentachlorid PCl_5 wird ganz allgemein benutzt, um Hydroxyl gegen Chlor auszutauschen:

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2H_5.OH} + PCl_5 = \underset{\text{Aethylchlorid}}{C_2H_5Cl} + HCl + POCl_3$$

$$\underset{\text{Glykol}}{C_2H_4(OH)_2} + 2PCl_5 = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4.Cl_2} + 2HCl + 2POCl_3$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + HCl + POCl_3$$

$$\underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2(OH).CO_2H} + 2PCl_5 = \underset{\text{Chloracetylchlorid.}}{CH_2Cl.COCl} + 2HCl + 2POCl_3$$

Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale vertreten, so wirkt PCl_5 gar nicht oder nur sehr schwer ein. Auf Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ ist PCl_5, in der Kälte, ohne Wirkung. Anissäure verhält sich, gegen PCl_5, wie eine einbasische Säure:

$$\underset{\text{Anissäure}}{CH_3O.C_6H_4.CO.OH} + PCl_5 = \underset{\text{Anisylchlorid.}}{CH_3O.C_6H_4.COCl} + HCl + POCl_3$$

Anisol $C_6H_5.O.CH_3$ liefert bei der Einwirkung von PCl_5 ein Chlorsubstitutionsprodukt:

$$C_6H_5.OCH_3 + PCl_5 = C_6H_4Cl.OCH_3 + HCl + PCl_3.$$

Die Chloride der aromatischen Sulfonsäuren verlieren, beim Behandeln mit überschüssigem PCl_5 in der Hitze, leicht SO_2; das Chlor der Gruppe SO_2Cl gelangt dadurch an Kohlenstoff, und es entstehen Substitutionsprodukte:

$$\underset{\text{Benzoësulfonsäurechlorid}}{COCl.C_6H_4.SO_2Cl} = SO_2 + \underset{\text{Chlorbenzoylchlorid.}}{COCl.C_6H_4Cl}$$

MICHAELIS (*B.* 5, 929) erklärt diese Reaktion durch ein Zerfallen des Phosphorpentachlorids:

$$\underset{\text{Benzolsulfonchlorid}}{C_6H_5.SO_2Cl} + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + PCl_3 + Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2Cl_2 + PCl_3$$

$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Als Nebenprodukt wird Thionylchlorid $SOCl_2$ (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 876) und nicht Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 gebildet.

In Aldehyden und Ketonen ersetzt PCl_5 den Sauerstoff durch Chlor:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + PCl_5 = \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3.CHCl_2} + PCl_3O \quad \underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2CO} + PCl_5 = \underset{\text{Acetonchlorid.}}{(CH_3)_2CCl_2} + POCl_3$$

In höherer Temperatur zerfällt das Phosphorpentachlorid leicht in Trichlorid und Chlor und wirkt dann chlorirend, z. B. auf Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_6 + PCl_5 = C_6H_5Cl + HCl + Cl_3.$$

PCl_5 wirkt auch wasserentziehend: es wandelt Amide in Nitrile um und bildet aus zweibasischen Säuren Anhydride:

$$C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4(CO)_2O + 2HCl + POCl_3.$$
$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2HCl.$$

10. Phosphoroxychlorid $POCl_3$ erzeugt mit Alkoholen Chloride, ist aber ohne Wirkung auf Säuren:

$$3C_2H_5(OH) + POCl_3 = 3C_2H_5Cl + PH_3O_4.$$

Dagegen wirkt Phosphoroxychlorid auf die (Natrium-) Salze der Säuren ein und erzeugt Säurechloride:

$$2CH_3.CO.ONa + POCl_3 = 2CH_3.COCl + NaCl + NaPO_3.$$

In dieser Reaktion entsteht kein orthophosphorsaures Salz, etwa nach der Gleichung:

$$3C_2H_3O_2Na + POCl_3 = 3C_2H_3O.Cl + Na_3PO_4.$$

weil bekanntlich das Trinatriumsalz sehr unbeständig ist. Im vorliegenden Falle erfolgt sofort eine sekundäre Reaktion (Geuther, *A.* 123, 114):

$$2C_2H_3OCl + Na_3PO_4 = (C_2H_3O)_2O + 2NaCl + NaPO_3.$$

Es ist dies eine vortheilhafte Darstellungsweise von Säurechloriden, namentlich in Verbindung mit der Einwirkung von PCl_5. Man lässt nämlich das PCl_5 nicht auf die freie Säure, sondern auf das Natriumsalz der Säure einwirken:

$$3CH_3.CO_2Na + PCl_5 = 3C_2H_3OCl + 2NaCl + NaPO_3.$$

Man erhält also von einem Molekül PCl_5 drei Moleküle Säurechlorid.

Wendet man auf ein Molekül $POCl_3$ (oder PCl_5) die doppelte Menge Salz an, so erhält man, statt der Chloride, Säureanhydride:

$$4CH_3.CO_2Na + POCl_3 = 2(CH_3.CO)_2O + 3NaCl + NaPO_3.$$

Es entstehen natürlich zuerst Säurechloride; diese wirken aber, im Momente des Freiwerdens, auf die Salze ein und erzeugen Anhydride. $POCl_3$ wirkt auch unter Umständen wasserentziehend. Säureanhydride werden sehr häufig vermittelst $POCl_3$ dargestellt.

11. Antimonchloride. Das Antimontrichlorid dient als Chlorüberträger beim Chloriren (s. S. 65). $SbCl_3$ wirkt, auf Kohlenwasserstoffe, wasserstoffentziehend (s. S. 75).

Antimonpentachlorid spaltet sich leicht, beim Erhitzen, in Chlor und Antimontrichlorid und wirkt dadurch chlorirend:

$$C_6H_5.CO_2H + SbCl_5 = C_6H_4Cl.CO_2H + HCl + SbCl_3.$$

12. Magnesiumchlorid. Anwendung zu Kondensationen unter Wasseraustritt s. S. 52.

13. Calciumchlorid. Ist wie das Chlorzink (aber weniger erfolgreich) zu Kondensationen, unter Wasseraustritt, benutzt worden. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak und $CaCl_2$: Anilin.

$$C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

14. Zinkchlorid. Dient zur Elimination von Wasser und wirkt vielfach wie Vitriolöl. So können durch $ZnCl_2$, aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} dargestellt werden, aus Säureamiden Nitrile u. s. w. Auch darin gleicht das Zinkchlorid dem Vitriolöl, dass es, wie dieses, Aldehyde und ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Terpene ...) leicht polymerisirt.

Man verwendet Zinkchlorid vielfach bei Kondensationen unter Wasseraustritt (s. S. 59).

15. Quecksilberchlorid $HgCl_2$. Dient zur Umwandlung von Jodiden in Chlorid (S. 68). Es bewirkt ferner die Anlagerung von Wasser an Körper, welche die Gruppe $-C:CH$ enthalten (s. S. 53).

16. Aluminiumchlorid. Dient ganz allgemein als Vermittler bei Synthesen in der aromatischen Reihe. Es gestattet das direkte Anlagern von Sauerstoff, Schwefel, Aethylen, u. s. w. an Benzol (s. S. 48). Es dient zur Synthese von Ketonen und Säurechloriden aus Kohlenwasserstoffen und gestattet die Einführung von verschiedenen Radikalen in die aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und S. 54 u. 56). Verbindet sich direkt mit zusammengesetzten Aethern.

17. Zinnchlorid $SnCl_4$. Ist bei Kondensationen als wasserentziehendes Mittel benutzt worden (s. S. 53). Wirkt auf Kohlenwasserstoffe wasserstoffentziehend (s. S. 75).

18. Chromylchlorid $CrO_2.Cl_2$. Wirkt auf organische Substanzen sehr heftig ein; häufig unter Verkohlung und sogar Entzündung. Zweckmäfsig wird das Chromylchlorid mit Eisessig verdünnt. Es wirkt dann gleichzeitig oxydirend und chlorirend ein (Carstanjen, *B.* 2, 632). Benzol C_6H_6 geht dadurch in Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ über, aus Naphtalin entsteht Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$, aber Toluol C_7H_8 wird nur zu Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ oxydirt. — Nach Etard (*A. ch.* [5] 22, 218) wirkt CrO_2Cl_2 besonders leicht auf Kohlenwasserstoffe ein, und zwar — bei vorsichtiger Einwirkung, in Gegenwart von viel CS_2 — unter Bildung von Additionsprodukten $C_nH_{2m}.2CrO_2Cl_2$, die aber beim Erwärmen 2HCl verlieren und in $C_nH_{2m-2}.2CrO_2Cl$ übergehen. Am eingehendsten sind die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} (s. d.) untersucht; diese Verbindungen $C_nH_{2n-6}.2CrO_2Cl_2$ liefern, beim Behandeln mit Wasser, Aldehyde (resp. Chinon). Mit Terpentinöl und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} verbindet sich Chromylchlorid auch direkt und werden die Additionsprodukte ebenfalls von Wasser zerlegt, unter Bildung von Aldehyden und Ketonen. Auf Phenole scheint CrO_2Cl_2 nur oxydirend einzuwirken; Benzoësäure wird davon nur sehr schwer angegriffen, und beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entweicht Chlor. Bemerkungen zu Etard's Reaktion: Bornemann, *B.* 17, 1462; V. Richter, *B.* 17, 1931; 19, 1060.

19. Molybdänchlorid $MoCl_5$. Dient als Chlorüberträger bei Chlorirungen (s. S. 65).

20. Eisenchlorid $FeCl_3$. Dient in wässeriger Lösung als gelindes Oxydationsmittel. Es entzieht den (aromatischen) Diaminen und den Hydrazoderivaten direkt Wasserstoff. Man benutzt es zur Darstellung von Chinonen aus den zugehörigen Hydrochinonen. $C_6H_4(OH)_2$ (Hydrochinon) + $2FeCl_3$ = $C_6H_4O_2$ (Chinon) + 2HCl + $2FeCl_2$. — Merkwürdig ist, dass es Phenolen [z. B. Thymol oder beiden Naphtolen $C_{10}H_7(OH)$] Wasserstoff aus dem Kern entzieht und dadurch Kondensationsprodukte $\left(\begin{matrix}C_{10}H_6.OH\\ C_{10}H_6.OH\end{matrix}\right)$ liefert.

Eisenchlorid ist ein empfindliches Regenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, deren wässerige Lösung es blau, grün, violett oder schwarz färbt. Eine ähnliche Färbung zeigen die Gerbstoffe und diejenigen aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl, im Verhältnis zur Carboxylgruppe, in der Orthostellung enthalten. Daher giebt nur Salicylsäure (Orthooxybenzoësäure) $C_6H_4(OH)CO_2H$) mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die isomeren Para- und Metaoxybenzoësäure aber nicht. Ist in den obigen Oxysäuren und Phenolen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung. Eisenchlorid dient auch zum Nachweise des Hydroxyls in Verbindungen der Fettreihe (s. S. 54).

Die wässerige Lösung der Hydrochloride der o-Diaminbasen und der o-Amidophenole (in denen OH und NH_2 benachbart gelagert sind) wird durch Eisenchlorid roth gefärbt (Nölting, Kohn, *B.* 17, 360).

In der Lösung von Sulfhydraten, d. h. Körpern, welche den Rest (SH) enthalten, bewirkt Eisenchlorid charakteristische Färbungen, ganz wie mit Rhodanmetallen oder Hyposulfiten. Nach einiger Zeit verschwindet die Färbung infolge einer Reduktion des Eisenchlorids. In den Lösungen der Merkaptane (CH_3.SH . .), Thiophenole (C_6H_5.SH) und der Thiacetsäure CH_3.CO.SH erzeugt Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung; mit Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$ oder Thiomilchsäure eine dunkel rothviolette. Sulfide [$(C_2H_5)_2S$, Dithioglykolsäure] und Disulfide geben mit Eisenchlorid keine Färbung (Claesson, *B.* 14, 412).

Eisenchlorid als Chlorüberträger s. S. 65. In gleicher Weise kann Eisenchlorid auch als Haloïdüberträger beim Bromiren oder Jodiren von aromatischen Verbindungen dienen (S. 67 u. 67).

21. Kupferchlorür Cu_2Cl_2. Kann benutzt werden, um in aromatischen Amidokörpern die Amidogruppe gegen Chlor auszutauschen (s. Diazokörper) (Sandmeyer, *B.* 17. 1635). $C_6H_5.NH_2.HCl + HNO_2 = C_6H_5.N{:}N.Cl + 2H_2O$ und $C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$. Man kocht zu diesem Zweck das Diazochlorid mit salzsaurer Kupferchlorürlösung. Diese Lösung bereitet man durch Aufkochen einer Lösung von 25 Thln. krystallisirtem Kupfer-

vitriol und 12 Thln. NaCl in 50 Thln. H_2O, Zusatz von 100 Thln. koncentrirter HCl und 13 Thln. Kupferdrehspänen. Man kocht, bis Entfärbung erfolgt, und gießt dann so viel koncentrirte Salzsäure hinzu, dass die Lösung 203,6 Thle. beträgt.

KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Bromide und Jodide gegen $MgCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, TlCl, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_2$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_5$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ (vgl. unten). — Thalliumchlorür als Chlorüberträger s. S. 65. — Chlorsilber dient zum Umwandeln von Jodiden oder Bromiden in Chloride (s. S. 68).

22. Kupferbromide. Kupferbromür Cu_2Br_2 dient, um in (aromatischen) Amidoverbindungen die Amidogruppe gegen Brom auszutauschen. Man bereitet es zu diesem Zweck durch Kochen von 12,5 g krystallisirtem Kupfervitriol mit 36 g KBr, 80 g H_2O, 11 g H_2SO_4 (spec. G. = 1,8) und 20 g Kupferdrehspänen, bis Entfärbung der Lösung erfolgt (SANDMEYER, *B.* 17, 2652).

Kupferbromid $CuBr_2$ wird benutzt zur Umwandlung von Jodiden in Bromide (s. S. 68).

23. Aluminiumbromid. Ist zur Umwandlung von Chloriden in Bromide benutzt worden (s. S. 67). In Gegenwart von $AlBr_3$ lassen sich manche organische Verbindungen viel leichter bromiren, als ohne diesen Zusatz. $AlBr_3$ wandelt Normalpropylbromid in Isopropylbromid um. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} verbindet sich Aluminiumbromid direkt; ebenso mit verschiedenen Estern. Mit Phenol entsteht $Al(OC_6H_5)_3.AlBr_3$.

KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Chloride und Jodide gegen $AsBr_3$ und $SbBr_3$.

24. Borjodid eignet sich zur Darstellung von Jodverbindungen aus Chlorderivaten. $CHCl_3 + BJ_3 = CHJ_3 + BCl_3$.

25. Kaliumjodid. Dient zur Umwandlung von Chloriden (oder Bromiden) in Jodide (s. S. 67) und zur direkten Elimination von Chlor und Brom (s. S. 50).

26. Calciumjodid. Dient zur Darstellung von Jodiden aus Chloriden. Es können aber nur Chloride der Fettreihe, auf diese Weise, in Jodide umgewandelt werden. Wasserfreies Jodcalcium wirkt unverhältnismäßig langsamer ein als krystallwasserhaltiges (SPINDLER, *A.* 231, 280). Auf $CH_2Cl.CHCl_2$, $CHCl_2.CHCl_2$, C_2HCl_5, C_2Cl_6 wirkt übrigens das krystallisirte Jodcalcium sehr schwer ein. Aus Chloral tritt alles Chlor als $CaCl_2$ aus.

27. Aluminiumjodid. Eignet sich zur Umwandlung von Chloriden in Jodide (S. 67).

28. Phosphoniumjodid PH_4J. Verbindet sich mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-8}O$ (s. Aldehyde $C_nH_{2n}O$), doch werden dabei die Aldehyde theilweise polymerisirt. Verbindet sich direkt mit Aceton C_3H_6O.

KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Chloride und Bromide gegen CaJ_2, SrJ_2, SnJ_2, PbJ_2, PJ_3, AsJ_3, SbJ_3, MnJ_2, FeJ_2, CoJ_2, NiJ_2.

VIII. Wirkung der Sulfide.

1. Schwefelwasserstoff. Dient ganz allgemein zur Reduktion von Nitrokörpern. Es wirkt aber auf Letztere nur bei Gegenwart eines Alkalis (meistens NH_3) ein. Enthält ein Körper mehrere Nitrogruppen, so wird durch den Schwefelwasserstoff erst eine, dann eine zweite Nitrogruppe in NH_2 übergeführt.

Schwefelwasserstoff wirkt auf einige andere Körper reducirend ein. Alloxan wird von H_2S zu Alloxantin übergeführt. Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ wird von Alkalisulfiden in Indigweiß $C_{16}H_{12}N_2O_2$ übergeführt. Aus Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ und Schwefelammonium entsteht Hydrazobenzol.

Schwefelwasserstoff addirt sich direkt an die Nitrile der aromatischen Säuren und erzeugt Thioamide:

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5.CN} + H_2S = \underset{\text{Thiobenzamid.}}{C_6H_5.CS.NH_2}$$

Zur Darstellung solcher Thioamide löst man das Nitril in Alkohol, giebt etwas (alkoholisches) Ammoniak hinzu und leitet H_2S hindurch. Beim Behandeln der Thioamide mit Zink und Schwefelsäure wird der Schwefel gegen Wasserstoff ausgetauscht: es entstehen

Alkoholbasen. Durch diese Reaktion gelingt es also, Säuren in Derivate der zugehörigen Alkohole überzuführen:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

Die Ester der Rhodanwasserstoffsäure nehmen direkt Schwefelwasserstoff auf und bilden Dithiocarbaminsäureester.

$$C_2H_5.SCN + H_2S = NH_2.CS.S.C_2H_5.$$

Die Aldehyde tauschen, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff gegen Schwefel aus:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + H_2S = \underset{\text{Benzylidensulfid.}}{C_7H_6S} + H_2O$$

Einige Aldehyde liefern daneben Additionsprodukte mit H_2S.

Um in einen organischen Körper (zweiwerthigen) Schwefel einzuführen, behandelt man seine Haloïdderivate mit Alkalisulfiden. Wendet man Schwefelkalium an, so entsteht ein Sulfid:

$$2C_2H_5Cl + K_2S = 2KCl + (C_2H_5)_2S$$

mit Kaliumsulfhydrat erhält man ein Sulfhydrat:

$$C_2H_5.Cl + KHS = KCl + C_2H_5(SH).$$

Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erfolgt bei den Aldehyden durch H_2S, bei Körpern, welche Hydroxyl enthalten, durch P_2S_3 oder P_2S_5:

$$\underset{\text{Alkohol}}{3C_2H_5(OH)} + P_2S_3 = \underset{\text{Merkaptan.}}{3C_2H_5(SH)} + P_2O_3$$

Um aus Säuren Thiosäuren zu erzeugen, d. h. die Carboxylgruppe CO.OH in CO.SH umzuwandeln, bindet man die Säuren an Phenol $C_6H_5.OH$ und zerlegt den Phenolester durch Kaliumsulfhydrat:

$$\underset{\text{Phenylacetat}}{C_2H_3O_2.C_6H_5} + KHS = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{Thiacets. Kalium.}}{C_2H_3O.SK}$$

Die Sulfide besitzen sämmtlich einen unangenehmen Geruch. Alle Sulfide und Sulfhydrate werden durch Salpetersäure oxydirt. Die Sulfide R_2S gehen hierbei in indifferente Oxyde und endlich in Sulfone über:

$$\underset{\text{Aethylsulfid}}{(C_2H_5)_2S} \qquad \underset{\text{Aethylsulfoxyd}}{(C_2H_5)_2SO} \qquad \underset{\text{Diäthylsulfon.}}{(C_2H_5)_2SO_2}$$

Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Oxyde wieder in Sulfide übergeführt.

Die Sulfhydrate gehen (durch Behandeln mit Salpetersäure) sofort in Sulfonsäuren über:

$$\underset{\text{Merkaptan}}{C_2H_5.SH} + 3O = \underset{\text{Aethansulfonsäure.}}{C_2H_5.SO_2(OH)}$$

Dabei lagern sich an jeden Schwefelwasserstoffrest SH drei Atome Sauerstoff an:

$$\underset{\text{Thioglykol}}{C_2H_4(SH)_2} + 6O = \underset{\text{Aethandisulfonsäure.}}{C_2H_4(SO_3H)_2}$$

Die Sulfonsäuren können nicht durch das Gemenge von Zink und Schwefelsäure wieder in Sulfhydrate übergeführt werden. Dies gelingt nur, wenn man aus der Sulfonsäure das Chlorid darstellt und Letzteres reducirt:

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

In den Sulfiden RSR_1 ist zweiwerthiger Schwefel enthalten, und deshalb verbinden sich dieselben direkt mit Brom, Jod, Metallsalzen und zuweilen mit Alkoholjodiden.

In den Sulfhydraten wird der Wasserstoff des HS-Restes leicht durch Metalle vertreten. Lässt man auf die Natriumverbindung eines Sulfhydrates Jod einwirken, so erhält man Disulfide (s. S. 68): $2CH_3.CO.SNa + 2J = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3 + 2NaJ$.

Reaktion auf Sulfhydrate mit Eisenchlorid: s. S. 89.

Den Senfölen R.SCN und Thioharnstoffen $CS(NH.R)_2$ kann durch Zinkstaub direkt Schwefel entzogen werden.

2. Chlorschwefel. Der Chlorschwefel ClS verbindet sich direkt mit einigen ungesättigten Körpern. $2C_5H_{10} + 2ClS = C_{10}H_{20}Cl_2S_2$.

Chlorschwefel wirkt leicht auf Alkohole ein; die Reaktion scheint aber, je nach der Werthigkeit des Alkohols, verschieden zu verlaufen. So entsteht mit Aethylalkohol ein Schwefligsäureester, mit Glycerin aber ein Salzsäureester.

$$\text{I. } 3C_2H_5.OH + 2SCl = SO(OC_2H_5)_2 + HCl + C_2H_5Cl + H_2S.$$
$$\text{II. } C_3H_5(OH)_3 + 4ClS = C_3H_5(OH)Cl_2 + 2HCl + SO_2 + S_3.$$

3. Phosphortrisulfid wirkt auf Phenole sauerstoffentziehend: aus P_2S_3 und Phenol C_6H_6O entsteht Benzol C_6H_6, aus Kresol $C_7H_7.OH$ und P_2S_3 — Toluol C_7H_8 (GEUTHER, *A.* 221, 59).

4. Phosphorpentasulfid wirkt auf Säureamide und einige andere Körper wasserentziehend ein und erzeugt Nitrile (s. S. 52). Es dient ferner dazu, um in Körpern, welche Hydroxyl enthalten, das Hydroxyl in SH umzuwandeln.

IX. Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren.

1. Chlorkalk. Wirkt (in wässeriger Lösung) chlorirend, namentlich auf Säuren. Benzoësäure geht, beim Kochen mit Chlorkalklösung, in gechlorte Benzoësäuren über.

Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ gebildet.

2. Nitrite. Alkalinitrite benutzt man in allen Fällen, wo eine bestimmte Menge salpetriger Säure erforderlich ist, die nicht überschritten werden darf. Um z. B. aus Anilin und dessen Homologen Phenole darzustellen, versetzt man die salzsauren Salze jener Basen mit (1 Mol.) Alkalinitrit und kocht:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + KNO_2 = C_6H_5.NH_2.NHO_2 + KCl \text{ und}$$
$$C_6H_5.NH_2.NHO_2 + H_2O = C_6H_5.OH + NH_4NO_2 = C_6H_5.OH + N_2 + 2H_2O.$$

Silbernitrit dient zur Darstellung von Nitroderivaten in der Fettsäurereihe.

3. Nitrate. Bleinitrat liefert mit Säurechloriden Säureanhydride. $2C_2H_3OCl + Pb(NO_3)_2 = (C_2H_3O)_2O + PbCl_2 + N_2O_5$. — $C_8H_4O_2.Cl_2 + Pb(NO_3)_2 = C_8H_4O_2.O + PbCl_2 + N_2O_5$.

4. Sulfite. Ein werthvolles Reagenz auf Aldehyde sind die Alkalidisulfite $KHSO_3$ etc. Die Aldehyde scheiden, beim Schütteln mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Alkalidisulfiten, krystallinische, schwer lösliche Additionsprodukte ab (BERTAGNINI, *A.* 85, 179 u. 268). Man benutzt daher die Alkalidisulfite zum Nachweise, Abscheidung und Reindarstellung der Aldehyde. Erwärmt man die Doppelverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure, so werden die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Die gleiche Zerlegung kann durch Soda bewirkt werden; das Alkalicarbonat wirkt aber leicht verändernd auf den Aldehyd ein.

Alkalidisulfite lagern sich direkt an Körper an, die an zwei Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoff enthalten:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>\!O + KHSO_3 = \begin{matrix} CH_2(OH) \\ \dot{C}H_2.SO_3K \end{matrix}$$

Aethylenoxyd Kaliumisäthionat.

$$C_3H_5ClO + KHSO_3 = C_3H_6Cl.SO_4K$$

Epichlorhydrin Chlorhydrinsulfonsäure.

Ebenso lagern sich Alkalidisulfite leicht an ungesättigte Säuren an, damit Sulfonsäuren bildend:

$$\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \ddot{C}H.CO_2H \end{matrix} + KHSO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H(SO_3K).CO_2H \end{matrix}$$

Fumarsäure Sulfobernsteinsäure.

Wie Aldehyde so verbinden sich einige Ketone (LIMPRICHT, *A.* 93, 238), wie es scheint, aber nur solche, welche eine Methylgruppe enthalten — $CO.CH_3$, mit Alkalidisulfiten zu schwer löslichen Additionsprodukten. Letztere werden, wie die analogen Aldehydderivate, durch Alkalien oder Mineralsäuren in ihre Bestandtheile zerlegt.

Ammoniumsulfit wirkt auf einige Nitrokörper reducirend ein. Es erzeugt aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ zwei isomere Säuren $C_{10}H_9NSO_3$.

Alkalisulfite dienen zur Darstellung von Sulfonsäuren (s. S. 85).

5. Kaliumdisulfat $KHSO_4$. Wird als Entwässerungsmittel benutzt (s. S. 52).

6. Alkalidicarbonate. $NH_4.HCO_3$ und $KH.CO_3$ gestatten die Anlagerung von CO_2 an Phenole und Phenolsäuren (s. S. 54). Ammoniumdicarbonat verwendet man, statt des wässerigen Ammoniaks, zur Darstellung von Säurechloriden.

7. Kaliumpermanganat $KMnO_4$. In saurer Lösung ist das Kaliumpermanganat ein stark oxydirendes Mittel. In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger und wird mit Erfolg zur Oxydation von Orthoderivaten, in der aromatischen Reihe, benutzt. So lässt sich die o-Toluylsäure durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen, während sie von Chromsäure total verbrannt wird. Als Oxydationsgemisch wendet man auf 15 ccm vierprocentiger Natronlauge 50 ccm Chamäleonlösung an (von der 32 ccm = 10 ccm Normaloxalsäure sind. WEITH, *B.* 7, 1057). Das Erhitzen (auf dem Wasserbade) dauert meist längere Zeit.

Ungesättigte Körper werden von $KMnO_4$ derart oxydirt, dass sich Sauerstoff und Wasser anlagern. $C_2H_4 + O + H_2O = C_2H_6O_2$. Dabei nimmt jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom ein OH auf. $C_{18}H_{34}O_2$ (Oelsäure) liefert Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4 = C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$; Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ liefert Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$, Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ liefert Linusinsäure $C_{18}H_{36}O_8$.

Um vermittelst $KMnO_4$ ungesättigte Säuren von gesättigten zu unterscheiden, empfiehlt BAEYER (*A.* 245, 147), Chamäleonlösung in eine Lösung der Säure in verdünnter Sodalösung einzutröpfeln, wodurch die Lösung momentan kaffeebraun wird.

Das Gemisch von Natronlauge und $KMnO_4$ lagert an tertiären Wasserstoff direkt Sauerstoff an (R. MEYER, *A.* 219, 234; 220, 59). (Wenn ein Kohlenstoffatom mit drei verschiedenen Gruppen oder Atomen verbunden ist und nur ein Wasserstoffatom gebunden hält, so kann letzteres als tertiäres Wasserstoffatom bezeichnet werden.) Isobuttersäure geht in Oxyisobuttersäure, — Cuminsäure in Oxypropylbenzoësäure über:

$(CH_3)_2.CH.CO_2H$ — $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$
Isobuttersäure — Oxyisobuttersäure

$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ — $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$
Cuminsäure — Oxypropylbenzoësäure.

Man kann sich diese Erscheinung so erklären, dass sobald der tertiäre Wasserstoff in HO übergegangen ist, das Oxydationsmittel weiter nicht einzuwirken vermag, und die entstandenen Produkte daher sehr beständig sind (R. MEYER). Wird nämlich der Wasserstoff in einem Körper $R.CH_3$ oxydirt, so entsteht $R.CH_2.OH$, eine Verbindung (primärer Alkohol), welche von Oxydationsmitteln stets sehr leicht angegriffen wird. Es lagert sich ein zweites Sauerstoffatom an: $R.CH_2(OH) + O = R.CH(OH)_2$; da aber zwei Hydroxylgruppen, für gewöhnlich, mit einem Kohlenstoffatom nicht in Verbindung bleiben, so zerfällt die Verbindung: $R.CH(OH)_2 = R.CHO + H_2O$. Es resultirt ein Aldehyd, der sehr begierig Sauerstoff aufnimmt: $R.CHO + O = R.CO.OH$. — Ganz ebenso würde aus einem Körper $R_2.CH_2$ zunächst $R_2.CH.OH$ entstehen, ein sekundärer Alkohol, welcher sich leicht weiter oxydirt: $R_2.CH.OH + O = R_2.C(OH)_2 = R_2.CO + H_2O$. — Bei tertiärem Wasserstoff bleibt die Oxydation beim ersten Stadium stehen. $R_3.CH + O = R_3.C.OH$.

Allgemeines Verhalten von Säuren und Kohlenwasserstoffen gegen $KMnO_4$: BERTHELOT, *J.* 1867, 334.

X. Regelmäfsigkeiten beim Anlagern von H_2O, HClO, HCl...

Ungesättigte Körper verbinden sich mit **Haloïdsäuren**, und zwar für gewöhnlich mit HJ am leichtesten, mit HCl am schwersten. Die Anlagerung der Haloïdsäure an Kohlenwasserstoffe erfolgt so, dass — bei Kohlenwasserstoffen von unsymmetrischer Struktur — das Haloïd an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 29) oder mit anderen Worten: das Halogen verbindet sich mit dem relativ positivsten, ungesättigten Kohlenstoffatom (MICHAEL, *J. pr.* [2] 40, 179):

$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

KABLUKOW (*Ж.* 19, 573) erklärt dies daraus, dass beim Anlagern von Haloïd an ein wasserstoffärmeres Kohlenstoffatom mehr Wärme frei wird, als bei der Anlagerung an ein wasserstoffreicheres.

Wenn sich Wasser an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert, so geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H(OH) = (CH_3)_3.C(OH)$$
Isobutylen — Trimethylcarbinol.

Unterchlorige Säure verbindet sich mit Carbüren so, dass das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht:

$$CH_3.CH:CH_2 + HOCl = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$$
Propylen Propylenchlorhydrin.

Isobutylen verbindet sich in anderer Weise mit HClO:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + HClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH).$$

Henry (*B.* 9, 1032) vermuthet, dass diese letztere Art der Anlagerung von ClHO am häufigsten eintreten wird.

Markownikow (*Ж.* 8, 21) behauptet, dass, wenn ein ungesättigter Körper C_nH_mX sich mit einem Körper YZ verbindet, so geht — bei verhältnissmäfsig niederer Temperatur — der negativere Bestandtheil Y an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom oder an dasjenige Kohlenstoffatom, das schon ein negatives Element (oder Gruppe) enthält. In höherer Temperatur erfolgt das Umgekehrte:

$$CH_2:CHJ + HJ = CH_3.CHJ_2$$
Vinyljodid Aethylidenjodid.

$$CH_3.CH:CH_2 + ClJ = CH_3.CHCl.CH_2J.$$

Die beobachteten Reaktionen lassen sich aus der Wärmetönung bei der Bildung der entsprechenden Verbindungen erklären (Kablukow, *Ж.* 19, 574).

Die Reaktionen der direkten Anlagerung erfolgen übrigens glatt nur bei Kohlenwasserstoffen. Sind im ungesättigten Körper negative Gruppen enthalten, so verläuft die Reaktion nach beiden Richtungen:

$$CH_2:CH.CH_2Br + HBr = CH_2Br.CH_2.CH_2Br = CH_3.CHBr.CH_2Br$$
Allylbromid Normalpropylenbromid Gewöhnliches Propylenbromid.

Allylbromid giebt mit HBr, bei niederer Temperatur, vorzugsweise Normalpropylenbromid — entgegen Markownikow's Regel.

Besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine symmetrische Vertheilung der Wasserstoffatome, so geht — beim Anlagern von HJ — das Jod an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem Methyl (wasserstoffreichsten Kohlenstoff) am nächsten ist:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3 + HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3.$$

Bei der Anlagerung von Haloïdwasserstoff an Oxyde geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom (Kablukow, *Ж.* 19, 584). $R.\overset{O-\neg}{CH.CH_2} + HX = R.CH(OH).CH_2X$.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Fettkörper mit mehreren Hydroxylgruppen tritt wesentlich dasjenige Hydroxyl zunächst aus, welches an das relativ positivste Kohlenstoffatom gebunden ist (Michael, *J. pr.* [2] 40, 178).

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Oxyde mehrwerthiger Radikale geht das Halogen an das positivste Kohlenstoffatom (Michael).

Bei Verbindungen mit symmetrisch vertheilten Halogenatomen wird dasjenige, bei Umsetzungen, zunächst ausgewechselt, welches mit dem negativsten Kohlenstoffatom verbunden ist.

Ein Kohlenstoffatom vermag meist nur eine Hydroxylgruppe zu binden. Daher existirt das Hydrat der Kohlensäure $CO(OH)_2$, unter gewöhnlichem Drucke, nicht. Chloralhydrat $CCl_3.CHO + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$ ist eine der seltenen Ausnahmen von dieser Regel.

Dagegen können zwei und noch mehr Alkoholreste (RO) oder zwei Säurereste (R_1O) mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.

$CH_3.CH(OC_2H_5)_2$	$CH_3.CH(OC_2H_3O)_2$	$CH(OC_2H_5)_3$	$C(OC_2H_5)_4$
Acetal	Essigsaurer Aldehyd	Dreibasischer Ameisenäther	Orthokohlensaurer Aether.

Körper, wie das Acetal, sind sehr beständig: Acetal bleibt, beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr, unverändert.

An mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen haftet nur selten die Hydroxylgruppe (S. 11).

Hydroxyl und Halogene können nicht mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein. Ein Körper $R.CR_1(OH)Cl$ würde, im Momente seiner Bildung,

sofort in $R.C.R_1O + HCl$ zerfallen. Dagegen ist es wiederum möglich, einen Alkoholrest und ein Halogen an ein Kohlenstoffatom zu binden:

$$CH_3.CHCl(OC_2H_5)$$
Aldehyd-Chloräthyl.

Abtrennen von Haloïdsäuren (resp. von **Haloïden**). Wenn einem Haloïdderivat — etwa durch alkoholische Kalilauge — das Haloïd in Form von HX entzogen wird, so entnimmt das Haloïd stets den Wasserstoff vom nächsten Kohlenstoffatom:

$$CH_3.CH_2.CH_2J - HJ = CH_3.CH{:}CH_2.$$

Befindet sich das Haloïd zwischen zwei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen, so entnimmt es den Wasserstoff vom wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome (Saytzew, *A.* 179, 209).

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 - HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH.CH_3.$$

Die Haloïdester tertiärer Alkohole verlieren das Haloïd unter den gleichen Bedingungen; das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom giebt ein Atom Wasserstoff ab:

$$(CH_3)_2.CJ.CH_2.CH_3 - HJ = (CH_3)_2.C{:}CH.CH_3.$$

Die Methylgruppe wird überhaupt nur angegriffen, wenn sie allein vorhanden ist:

$$(CH_3)_3.CJ - HJ = (CH_3)_2.C{:}CH_2.$$

Einem ungesättigten Haloïdderivat, das nur Methylgruppen enthält, wird keine Haloïdsäure entzogen. Das gebromte Isobutylen $(CH_3)_2.C{:}CHBr$ wird von höchst koncentrirter Kalilauge bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali tritt wohl eine Reaktion ein, aber es wird kein HBr herausgenommen, sondern das Brom wird gegen Aethoxyl OC_2H_5 ausgetauscht:

$$(CH_3)_2.C{:}CHBr + KOH + C_2H_5(OH) = (CH_3)_2.C{:}CH(OC_2H_5) + KBr + H_2O.$$

XI. Elektrolyse organischer Körper.

Die organischen Verbindungen leiten meist nur sehr schwer die Elektricität und werden nur schwer durch den elektrischen Strom zerlegt. Am leichtesten zerlegbar sind die Säuren und besonders deren Alkalisalze.

Experimentaluntersuchungen über die Elektrolyse von organischen Säuren: Kolbe, *A.* 69, 257.

Die Spaltung der Säuren durch den galvanischen Strom erfolgt derart, dass am negativen Pol der Wasserstoff (resp. das Metall) des Carboxyls auftritt, der Rest am positiven Pol. Dieser Rest zerfällt sofort weiter in CO_2 und Kohlenwasserstoffe etc. (Bourgoin, *A. ch.* [4] 14, 157; Lassar-Cohn, *A.* 251, 335).

$$\left.\begin{array}{l}CH_3.CO_2H\\ \\CH_3.CO_2H\end{array}\right\} = \begin{array}{c}H\\|\\H\end{array} + \begin{array}{c}CH_3\\|\\CH_3\end{array} + 2CO_2 = \begin{array}{c}H\\|\\H\end{array} + CH_3.CO_2.CH_3 + CO_2.$$

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\left.\begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{array}\right\}} = \begin{array}{c}H\\|\\H\end{array} + \begin{array}{c}CH_2\\||\\CH_2\end{array} + 2CO_2 \qquad \underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{array}{l}CH(OH).CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{array}} = \begin{array}{c}H\\|\\H\end{array} + 2CO_2 + \begin{array}{c}CH(OH)\\||\\CH_2\end{array} = \underset{\text{Aldehyd.}}{\left\{\begin{array}{l}CHO\\|\\CH_3\end{array}\right\}}$$

Geht die Elektrolyse, wie gewöhnlich, in wässeriger Lösung vor sich, so erfolgen sekundäre Reaktionen. Dabei wird stets ein Theil der Säure regenerirt. $CH_3.CO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + HO$ und $2CH_3.CO_2 + H_2O = 2CH_3.CO_2H + O$. So beobachtete Kolbe, dass bei der Elektrolyse von Kaliumisovalerianat, aufser Diisobutyl, noch Isobutylen entsteht. Bei der Elektrolyse von propionsaurem Kalium $C_2H_5.CO_2.K$ entsteht viel mehr Aethylen als Butan (Bunge, *Ж.* 21, 551). I. $C_2H_5.CO_2K = C_2H_5.CO_2 + K$; — II. $2C_2H_5.CO_2 = C_2H_4 + CO_2 + C_2H_5.CO_2H$.

Bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen von Alkalisalzen der halogensubstituirten Säuren wird zuerst das Halogen durch Wasserstoff substituirt, und dann, wenn die Flüssigkeit am +Pol sauer geworden ist, tritt freies Halogen auf (Lassar-Cohn). Ausnahmen: Brommaleïnsäure und Dibrombernsteinsäure.

Elektrolyse von Cyanverbindungen: Schlagdenhauffen, *J.* 1863, 305.

MAQUENNE (*Bl.* 39, 306; 40, 60) hat verschiedene organische Verbindungen (Weingeist, Holzgeist, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Methylformiat) der Wirkung von stillen, elektrischen Entladungen unterworfen und dabei dieselben Zersetzungsprodukte erhalten, wie bei der Zerlegung jener Verbindungen durch Rothgluth.

Nomenklatur.

Von den bis jetzt gemachten Vorschlägen zur Reformirung der arg verwirrten Nomenklatur ist nur der HOFMANN's (*J.* 1865, 413) zur allgemeinen Anwendung gelangt. HOFMANN geht von den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} aus, welche er nach der Zahl der Kohlenstoffatome benennt, unter Hinzufügung der Endsilbe *an*. Diese Endung geht über in *en* für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, in *in* für C_nH_{2n-2}, in *on* für C_nH_{2n-4}, in *un* für C_nH_{2n-6}.

Für die Kohlenwasserstoffgruppen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen wird die Endsilbe *yl* angehängt mit Ausnahme der Gruppen C_nH_{2n+1}, bei denen *an* ohne Weiteres in *yl* umgewandelt wird:

$$C_nH_{2n+1} \text{ -yl}, \; C_nH_{2n-1} \text{ -enyl}, \; C_nH_{2n-3} \text{ -inyl etc.}$$

Man hat demnach:

CH_4 Methan	C_2H_6 Aethan	C_3H_8 Propan	C_4H_{10} Quartan	C_5H_{12} Pentan
CH_3 Methyl	C_2H_5 Aethyl	C_3H_7 Propyl	C_4H_9 Quartyl	C_5H_{11} Pentyl
CH_2 Methen	C_2H_4 Aethen	C_3H_6 Propen	C_4H_8 Quarten	C_5H_{10} Penten
CH Methenyl	C_2H_3 Aethenyl	C_3H_5 Propenyl	C_4H_7 Quartenyl	C_5H_9 Pentenyl
	C_2H_2 Aethin	C_3H_4 Propin	C_4H_6 Quartin	C_5H_8 Pentin

Ungeradwerthige Alkoholradikale (Alkyle), Ra(= C_nH_{2m+1}), erhalten die Endung *yl*. Säureradikalen (Acyle) Ra.CO giebt man die Endung *oyl*. Für die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe schlägt ARMSTRONG (*B.* 15, 200) die Endung *en* vor (Fluoren, Anthracen, Benzen statt Benzol).

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird, bei der Benennung, das kohlenstoffärmere stets vorangestellt:

$CH_3.CH(OH).C_2H_5$ = Methyläthylcarbinol, nicht: Aethylmethylcarbinol.

Die Endung *ol* wird meist Hydroxylderivaten von Kohlenwasserstoffen (Alkohole, Phenole) gegeben; die entsprechenden SH-Derivate können dann die Endung thiol erhalten. Für Aldehyde eignet sich die Endung *al*.

Die Endung *on* bezeichnet Ketone. Alkoholbasen erhalten die Endung *in*; Säureamide die Endung *id*.

Die Verbindungen von Säuren mit Alkoholen oder mit Phenolen bezeichnet man als Ester. In diesen ist ein Alkyl (Alkohol- oder Phenolradikal) C_nH_m mit einem Säurerest verbunden, und zwar bei den sauerstoffhaltigen Säuren vermittelst des Sauerstoffes, bei den (unorganischen) Haloïdsäuren mit dem Haloïd:

$CH_3.CO.OH + CH_3.OH = CH_3.CO.OCH_3 + H_2O.$
Essigsäure — Methylalkohol — Essigsäuremethylester

$NO_2.OH + CH_3.OH = NO_2.OCH_3 + H_2O$
Salpetersäuremethylester.

Die Ester der sauerstoffhaltigen Säuren werden durch Alkalien sehr leicht gespalten in das Alkalisalz der Säure und den Alkohol. Die Ester der (unorganischen) Haloïdsäuren erleiden die gleiche Zerlegung, aber schwerer. Die Verbindungen der Blausäure mit Alkoholen und Phenolen werden als Nitrile bezeichnet und weichen in ihrem Verhalten ganz von den Estern ab.

Die Verbindungen von Alkoholen und Phenolen unter sich oder mit einander bezeichnet man als Aether. In diesen sind zwei Alkyle durch Sauerstoff verbunden:

$CH_3.OC_2H_5$ Methyläthyläther — $CH_3.O.C_6H_5$ Methylphenyläther.

Die Aether zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus: sie werden durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten; wohl aber geschieht dies durch HJ:

$$CH_3.OC_2H_5 + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

Ist der Wasserstoff eines Alkyls durch negative Elemente (Cl,Br) oder Gruppen (NO_2) vertreten, so erhält das Alkyl saure Eigenschaften, und dann wird der betreffende Aether durch Alkalien leicht zerlegt; z. B. die Aether der Pikrinsäure:

$$CH_3.OC_6H_2(NO_2)_3 + KHO = CH_3.OH + C_6H_2(NO_2)_3.OK$$

Pikrinsäuremethyläther.

In mehratomigen Säuren, wie z. B. Glykolsäure $OH.CH_2.CO.OH$, kann der Wasserstoff in beiden Hydroxylen durch Alkyle vertreten werden. Man erhält dann Derivate, welche entweder als Aethersäuren oder als Ester zu bezeichnen sind:

$C_2H_5O.CH_2.CO_2H$ — Aethylätherglykolsäure
$OH.CH_2.CO.OC_2H_5$ — Glykolsäureäthylester.

Die Aethylätherglykolsäure ist natürlich eine Säure, die sich mit Basen verbindet, durch Kochen mit Alkalilauge aber nicht zerlegt wird. Der Glykolsäureester wird hingegen von Alkalien leicht gespalten.

Folgende Derivate der Kohlensäure bezeichnet man als:

$C_2H_5.O.CO.OC_2H_5$ — Kohlensäurediäthylester
$C(OC_2H_5)_4$ — Vierbasischer (Ortho-) Kohlensäureäther.

Die letztere Verbindung ist ein Aether, weil sie als Aethylderivat des vieratomigen Alkonols $C(OH)_4$ aufzufassen ist. Ebenso heifsen folgende Derivate der Ameisensäure:

$H.CO.OC_2H_5$ — Ameisensäureäthylester
$HC(OC_2H_5)_3$ — Dreibasischer Ameisenäther.

Von der Cyansäure leitet sich eine Reihe von Alkylderivaten ab, die man als Isocyansäureäther bezeichnet, welche sich aber sehr wesentlich von den Aethern und Estern unterscheiden:

$$C_2H_5.N.CO + 2KHO = C_2H_5.NH_2 + K_2CO_3$$

Aethylisocyanat.

Diese „Aether" zerfallen, weder durch Alkalien, noch durch Säuren, in Alkohole und Cyansäure, sondern liefern hierbei CO_2 und Alkoholbasen. In ihnen ist das Alkyl weder mit dem Kohlenstoff, noch mit dem Sauerstoff der Cyansäure verbunden, sondern mit dem Stickstoff. Man bezeichnet sie deshalb zweckmäfsiger als Alkylderivate des Carbimids H.N.CO.

Bei den Substitutionsprodukten der Säuren u. s. w. bezeichnet man die vom Haloïd eingenommenen Stellen mit α, β, γ etc. Schreibt man das Carboxyl ans Ende der Formel rechts, so wird dabei von rechts nach links gezählt (vgl. S. 66):

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ — Buttersäure; $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$ — α-Brombuttersäure; $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$ — β-Brombuttersäure; $CH_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$ — γ-Brombuttersäure.

Das letzte Kohlenstoffatom (rechts) erhält das Zeichen ω (s. S. 66). Man kann statt dessen auch jedes Kohlenstoffatom (von rechts nach links) einzeln zählen:

$CH_3.CH_2.CH_2Cl$ — 1-Chlorpropan
$CH_3.CH_2.CHCl_2$ — 1-Dichlorpropan
$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ — 1, 2, 3-Trichlorpropan.

Geschlossene, ungesättigte Ringe bezeichnet Perkin (*Soc.* 57, 213) nach der Anzahl Kohlenstoffatome durch die Endung „*en*" (Tetren = C_4H_4; Penten = C_5H_6; Hexen = C_6H_6; Hepten = C_7H_8).

Die Stellen der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome deutet man durch ein Δ an (Baeyer, *A.* 245, 111), wobei man von links nach rechts zählt (wie die Zeiger einer Uhr):

$\Delta^{2,4}$-Tetren $\Delta^{2,4}$-Penten $\Delta^{1,3,5}$-Hexen $\Delta^{2,4,6}$-Hepten Δ^{4}-Dihydrotetren.

Abkürzungen bei aromatischen Verbindungen: *m* = Meta; *o* = Ortho; *p* = Para; *s* = symmetrisch; *a* = unsymmetrisch; *v* = benachbart.

Litteratur.

Ausführliche Werke über organische Chemie.

CH. GERHARDT, *Traité de chimie organique.* 4 Bände. Paris 1853—1856.

L. GMELIN, *Handbuch der organischen Chemie.* 4 Bände (der 4. Band in drei Abtheilungen). Heidelberg 1848—1870. Dazu zwei Supplementbände (Verbindungen mit C_1—C_6). Heidelberg 1867—1868.

H. KOLBE, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.* 3 Bände (der 3. Band in zwei Abtheilungen). Braunschweig 1854—1876. — 2. Auflage: 1. Band 1880. 2. Band 1881—1884.

Unvollendete Werke.

E. ERLENMEYER, *Lehrbuch der organischen Chemie.* I. Theil. Band 1. Heidelberg und Leipzig 1867—1883. Band 2. 1885—1889. Band 3, Lief. 1 (1891). II. Theil (aromatische Verbindungen). Lief. 1—6 (1882—1887).

A. KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie.* Erlangen. Band I (1861). II (1866). III (1867—1882). IV, Lief. 1 (1887).

SPECIELLER THEIL.

FETTREIHE.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Man theilt die Kohlenwasserstoffe ein in primäre oder normale, sekundäre und tertiäre. In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen, in einem sekundären mit drei, in einem tertiären mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.\dot{C}H(CH_3).CH_2.CH_3$	$CH_3.\dot{C}(CH_3)_2.CH_3$
Primäres oder normales Pentan	Sekundäres Pentan	Tertiäres Pentan.

V. Im amerikanischen Steinöl (Pelouze, Cahours, *A. ch.* [4] 1, 5; Warren, *J.* 1865, 516; 1868, 330).

B. Siehe S. 108. 1. Aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$: a) durch Glühen mit Natronkalk oder mit BaO. $CH_3.CO_2H = CH_4 + CO_2$. Sie entstehen auch beim Glühen der Baryumsalze jener Säuren mit Natriummethylat $CH_3.ONa$ (oder $C_2H_5.ONa$) (Mai, *B.* 22, 2133). b) Bei der Elektrolyse: $2C_2H_4O_2 = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2$. c) Die (höheren) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} lassen sich durch Reduktion der Fettsäuren mit HJ darstellen. $C_nH_{2n}O_2 + 6HJ = C_nH_{2n+2} + 2H_2O + J_6$. Man erhitzt zu diesem Zweck, in Röhren, je 2—4 g der Fettsäuren mit der drei- bis vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und $^1/_3$ Thl. rothem Phosphor drei bis fünf Stunden lang auf 210 bis 240°. Dann öffnet man die Röhren, bringt etwas rothen Phosphor hinein, erhitzt wieder auf 210—240° und wiederholt das Einführen von Phosphor und Erhitzen noch zwei- bis dreimal, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, um den gebildeten Jodphosphor zu zerstören. Der gebildete Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und dann mit konzentrirter Kalilauge erhitzt (Krafft, *B.* 15, 1689). — In gleicher Weise können die Ketone $C_nH_{2n}O$ in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} übergeführt werden, nur behandelt man dieselben erst mit PCl_5 und erhitzt dann die erhaltenen Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ mit HJ (und Phosphor).

2. Aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ durch Glühen mit Baryt. $C_8H_{14}O_4 = C_6H_{14} + 2CO_2$.

3. Aus den Jodiden $C_nH_{2n+1}J$: a) durch den Austausch von Jod gegen Wasserstoff. $CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ$ oder $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + 2J$; b) durch Jodentziehung mittelst Silber, Zink oder Natrium. $2C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$; wendet man hierbei verschiedene Jodüre an, so entstehen die sogenannten „gemischten Alkoholradikale". $C_4H_9J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_9.C_2H_5$ (= C_6H_{14} *Aethylbutyl;* Würtz, *A. ch.* [3] 44, 275); c) durch Erhitzen von 3 Mol. der Alkyljodide mit 1 Mol. Aluminiumchlorid $AlCl_3$ auf 120—140° (Köhnlein, *B.* 16, 560).

4. Aus Metallradikalen: a) durch Wasser. $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + ZnO$; b) durch ein Alkyljodid. $Zn(CH_3)_2 + 2C_4H_9J = 2C_4H_9.CH_3 + ZnJ_2$.

5. Bei der trocknen Destillation von Torf, Steinkohlen u. dgl.

Grenzkohlenwasserstoffe entstehen häufig bei Zersetzungen in höherer Temperatur: durch Erhitzen von Paraffin in geschlossenen Röhren (Thorpe, Young, *A.* 165, 1); — Erhitzen roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (Cahours, *B.* 8, 981); — Destillation

des schwammigen Rückstandes von der Darstellung des Oenanthols (AMATO, *J.* 1872, 352); — aus Amylalkohol und Zinkchlorid, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (WÜRTZ, *A.* 128, 225). Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aus Petroleum: CAHOURS, PELOUZE, *A. ch.* [4] 1, 5; — WARREN, *Z.* 1865, 668; *J.* 1868, 330; WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228; — LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aus den Destillationsprodukten der Bogheadkohle: WILLIAMS, *A.* 102, 126; 108, 384; 125, 106; 126, 103; aus Cannelkohle: SCHORLEMMER, *A.* 125, 103. Destillationsprodukte von Fischthran unter Druck: ENGLER, *B.* 22, 595.

6. Beim Auflösen von Gusseisen und Stahl in Säuren entstehen gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (CLOËZ, *Bl.* 30, 174; 32, 405).

7. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aethylen C_2H_4 verbindet sich bei 500° mit Wasserstoff zu Aethan C_2H_6. Allgemeiner dürfte die Reaktion ausführbar sein durch Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure.

Die Grenzkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch grofse Indifferenz aus. Sie gehen direkt keine Verbindungen ein. Von Säuren und Alkalien werden sie, in der Kälte, nicht angegriffen. Selbst koncentrirte Salpetersäure und Vitriolöl sind ohne Wirkung, ebenso rauchende Schwefelsäure. Sie sind unlöslich in Wasser, mischen sich aber mit absolutem Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nur Chlor wirkt — im Sonnenlicht — ein, indem es den Wasserstoff in ihnen substituirt.

Theoretische Schmelz- und Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}: HINRICHS, *Ph. Ch.* 8, 232.

1. Methan (Sumpfgas, Formen, Methylwasserstoff) CH_4. *V.* und *B.* Strömt an mehreren Orten (Nordamerika, Italien) aus der Erde aus, besonders in der Umgebung des kaspischen Meeres (Baku). — Es bildet sich bei der Fäulniss organischer Stoffe (z. B. von Calciumacetat [HOPPE, *H.* 11, 561], das hierbei in $CaCO_3$ und CH_4 zerfällt; vgl. auch Cellulose, s. d.) unter Wasser und entweicht in Blasen, wenn der Schlamm stehender Gewässer aufgerüttelt wird. $C_6H_{10}O_5$(Cellulose) + H_2O = $3CH_4 + 3CO_2$. Ein solches Gas hält aufserdem etwas Stickstoff. Gröfsere Ansammlungen desselben bewirken die Entstehung von Schlammvulkanen (in Modena, Parma, Sicilien). Das Gas eines Schlammvulkans in der Krim bestand nach BUNSEN (*Gas. Meth.* S. 157) aus fast chemisch reinem Sumpfgas. Von derselben Zusammensetzung, wie das Gas aus Schlammvulkanen, ist das brennbare Gas in den Steinkohlengruben (schlagende Wetter). Vielleicht hat auch das Sumpfgas in den Darmgasen des Menschen (RUGE, *J.* 1862, 528) und in den Respirationsgasen der Kälber und Schafe (REISET, *J.* 1863, 638) einen ähnlichen Ursprung. Entsteht bei der Gährung von Milchzucker: BAGINSKY, *H.* 12, 457. — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Petroleum u. dgl. entsteht ein an Methan reiches Gas (gewöhnliches Steinkohlengas hält etwa 40 Volumproc. CH_4). — Das Knistersalz in Wieliczka entwickelt, beim Auflösen in Wasser, nahezu reines Sumpfgas (BUNSEN). PEBAL fand (*A.* 118, 27) in einem Gase, das aus einem Spalte im Steinsalze von Wieliczka entwich, nach Abzug der beigemengten Luft, CH_4 = 53, N = 44 und CO_2 = 3 Volumprocente. Aus den Chlorderivaten des Methans erhält man Sumpfgas durch Austausch des Chlors gegen Wasserstoff. Man kann zu diesem Zweck Chloroform $CHCl_3$ oder Chlorkohlenstoff CCl_4 mit überschüssigem Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr treiben, oder man erhitzt diese Körper mit Kupfer, Jodkalium und Wasser im Rohr (BERTHELOT, *J.* 1857, 267). REGNAULT (*Grh.* 1, 603) erhielt Methan beim Behandeln einer alkoholischen Chloroformlösung mit Kaliumamalgam. — Bei der trocknen Destillation von Baryumformiat entstehen CH_4, C_2H_4, C_3H_6 (BERTHELOT, *J.* 1857, 426). Sumpfgas bildet sich: wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf (oder Schwefelwasserstoff) über rothglühendes Eisen geleitet wird (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 53, 69). Beim Erhitzen von CS_2 mit PH_4J auf 120—140° (JAHN, *B.* 13, 127). Beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (BRODIE, *A.* 169, 270).

Reines Methan erhält man beim Glühen von Acetaten mit Baryt (1 Thl. krystallisirtes Natriumacetat und 3—4 Thle. BaO) (DUMAS, *A.* 33, 181) oder beim Zerlegen der Methylmetallverbindungen ($Na.CH_3$, $Zn(CH_3)_2$, $Hg(CH_3)_2$ ...) durch Wasser oder Säuren. Beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink oder Natrium resultirt ein Gemenge von CH_4 und C_2H_6. — *D.* Essigsaures Natrium und ein Cemenge gleicher Volume calcinirter Soda und pulverigen Kalkhydrates wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.* 29, 7). — Man versieht einen Kolben mit einem senkrechten Steigrohre, füllt Kolben und Steigrohr mit frisch angeätztem, fein granulirtem Zink und giefst den Apparat dreimal mit zweiprocentiger Kupfervitriollösung voll, indem man jedesmal wartet, bis die Kupferlösung entfärbt ist. Dann wird der Apparat wiederholt mit Wasser und dreimal mit Alkohol (spec. Gew. = 0,805) gewaschen und durch das Steigrohr ein Gemisch gleicher Raumtheile Alkohol und Methyljodid ein-

gegossen. Die Entwickelung des Methans erfolgt langsam aber stetig und kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 45, 154). Das entweichende Methan leitet man durch horizontale Röhren, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink befindet (WRIGHT, *Soc.* 47, 200).

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos. Spec. Gew. = 0,559. Verflüssigung des Methans: CAILLETET, *J.* 1877, 221. Siedepunkt des flüssigen Methans: —155 bis —160°; —130,9° bei 6,7 Atm., —113,4° bei 16,4 Atm., —98,2° bei 24,9 Atm., —73,5° bei 56,8 Atm. (S. WROBLEWSKI, *J.* 1884, 197). Spec. Gew. bei —164° (flüssig) = 0,415 (OLSZEWSKI, *J.* 1887, 72). 1 Vol Wasser löst bei $t^0 = 0,05449 - 0,0011807 . t + 0,000010278 . t^2$ Vol. CH_4; 1 Vol. absoluter Alkohol löst bei $t^0 = 0,522586 - 0,0028655 t. + 0,0000142 . t^2$ Vol. CH_4 (BUNSEN). Brennt mit blasser Flamme; Leuchtkraft: WRIGHT, *Soc.* 47, 200. Molekularbrechungsvermögen = 10,36 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) (bei 18°) = 211,930 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 49; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 179). Mit Luft bildet es ein explosives Gemenge. Sehr beständig. Beim Durchleiten durch ein Kaliglasrohr, das bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wird, bleibt das meiste Sumpfgas unverändert, und es entsteht nur eine kleine Menge Naphtalin. Zerfällt, mit Wasserdampf auf 954—1054° erhitzt, z. Th. in CO und H (LANG, *Ph. Ch.* 2, 166). $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$. Daneben treten Kohlenstoff und CO_2 auf. Durch den Funken eines kräftigen Induktionsapparates zerfällt Sumpfgas theilweise in Kohlenstoff und Wasserstoff, nebenbei entsteht Acetylen C_2H_2 (BERTHELOT, *A.* 123, 211). Phosphor- und Antimonpentachlorid, sowie ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, sind ohne Wirkung. Trockenes Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt, nach einiger Zeit, heftige Explosion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes.

2. Aethan (Aethylwasserstoff, Dimethyl) $C_2H_6 = CH_3.CH_3$. *V.* Im rohen Petroleum gelöst. Aus dem Delamater „Gasbrunnen" bei Pittsburg (Pensylvanien) entweicht C_2H_6, gemengt mit wenig CO und CO_2 (L. SMITH, *A. ch.* [5] 8, 566). — *B.* Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze. $2CH_3.CO_2H = (CH_3)_2 + 2CO_2 + H_2$. Hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Aethan (KOLBE, *A.* 69, 279). Durch Erhitzen von Aethylcyanid mit Kalium (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). Aus Methyljodid und Zink (FRANKLAND, *A.* 71, 213) oder Natrium (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* 116, 329). Aus Zinkäthyl und Wasser oder Aethyljodid, Zink und Wasser bei 180° (FRANKLAND, *A.* 71, 203; 85, 360; 95, 53). Durch Erhitzen von 9 Thln. Aethyljodid mit 2,6 Thln. $AlCl_3$ auf 140—150° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562). Aus Quecksilberäthyl und Vitriolöl (SCHORLEMMER, *A.* 132, 234). Durch Erwärmen von überschüssigem Baryumhyperoxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 703). $2(CH_3.CO)_2O + BaO_2 = (CH_3)_2 + 2CO_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$. So wird ein stark verunreinigtes Aethan erhalten (DARLING, *A.* 150, 216).

D. Durch tropfenweises Uebergiefsen von gekühltem Zinkäthyl mit Wasser. Aus Aethyljodid, Zinkkupfer und Alkohol (*B.* 6, 203) s. Sumpfgas. Man leitet das entwickelte Gas nacheinander durch alkoholisches Kali, Bromwasser und Natronlauge (P. FRANKLAND, *Soc.* 47, 236). Wasser, anstatt Alkohol angewendet, bewirkt eine leichtere Zersetzung, liefert aber ein durch etwas Wasserstoff verunreinigtes Aethan. — Aus Aethyljodid, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEW, *B.* 9, 1810).

Farb- und geruchloses Gas, wird bei +4° und 46 Atmosphären Druck flüssig (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 1,036. 100 Vol. Wasser lösen bei $t^0 = 9,4556 - 0,35324 . t + 0,006278 . t^2$ (SCHICKENDANTZ, *A.* 109, 116). BUNSEN fand (Gas. Method.) $= 8,71 - 0,33242 . t + 0,00603 . t^2$. 1 Vol. absoluten Alkohols löst $1^1/_2$ Vol. C_2H_6 (BERTHELOT, *J.* 1867, 344). Brennt mit blasser Flamme. Die Leuchtkraft ist halb so grofs, wie jene des Aethylens (P. FRANKLAND, *Soc.* 47, 237). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 370,440 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 51); bei konstantem Druck = 389,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 180, 229). Chlor liefert Aethylchlorid und gechlortes Aethylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 121, 76; 132, 234; DARLING).

3. Propan (Propylwasserstoff) $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$. *V.* Im rohen Petroleum (RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185). — *B.* Beim Erhitzen von Aceton, Glycerin, Propionitril, Allyljodid u. s. w. mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* 7, 60; 9, 13, 184). Beim Erhitzen von 9,6 Thln. Propyljodid mit 2,5 Thln. $AlCl_3$ auf 130—140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 561).

D. Aus Isopropyljodid $CH_3.CHJ.CH_3$ mit Zink und verdünnter Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.* 150, 209).

Gas, unter —17° flüssig. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 529,210 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 52); bei konstantem Druck = 553,5 Cal. (BERTHELOT). Die Leucht-

kraft ist $1^1/_2$ mal so grofs wie jene des Aethans (P. FRANKLAND, *Soc.* 47, 239). 1 Vol. absoluten Alkohols löst 6 Vol. C_3H_8 (BERTHELOT). Durch direkte Einwirkung von Chlor können nur sechs Atome Wasserstoff darin durch Chlor vertreten werden.

4. Butane (Butylwasserstoff) C_4H_{10}. Durch Einführen von CH_3 an die Stelle von H im Propan C_3H_8 erhält man zwei Butane, je nachdem das Methyl sich an ein äufseres oder an das mittlere Kohlenstoffatom anlagert.

1. ***Primäres (normales) Butan (Diäthyl, Methylpropyl)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* Im rohen Petroleum (PELOUZE, CAHOURS, *J. pr.* 1863, 524; RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185). — *B.* Durch Erhitzen von Aethyljodid mit Zink auf 150° (FRANKLAND, *A.* 71, 173; vgl. SCHÖYEN, *A.* 130, 233). Aus Aethyljodid und Quecksilber an der Sonne (FRANKLAND, *A.* 77, 224). Beim Behandeln von Methylenjodid mit Zinkäthyl (LWOW, *Ж.* 3, 170). $2CH_2J_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_{10} + C_2H_4.J_2 + ZnJ_2$. *D.* Aus Aethyljodid und Natriumamalgam (LÖWIG, *J.* 1860, 397).

Farbloses Gas; bei +1° flüssig (BUTLEROW, *Z.* 1867, 363). Spec. Gew. = 2,046 (Luft = 1), im flüssigen Zustande = 0,60° bei 0° (RONALDS). 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14,2° und 744,8 mm 18,13 Vol. Butan (FRANKLAND). In Wasser unlöslich. Verhalten gegen Chlor: SCHÖYEN. Verhalten gegen Brom: FRANKLAND; CARIUS, *A.* 126, 215. Mit Brom entsteht schliefslich Tetrabromäthylen (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2. ***Sekundäres Butan (2-Methylpropan, Isobutan, Trimethylformen, Trimethylmethan)*** $(CH_3)_3.CH$. *B.* Tertiäres Butyljodid wird allmählich auf, mit Wasser überdecktes, Zink gegossen (BUTLEROW, *A.* 144, 10). Durch Erhitzen von 0,9 Thln. Isobutyljodid mit 2,4 Thln. $AlCl_3$ auf 120° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562). — Wird erst bei —17° flüssig. Verbrennungswärme = 687,190 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 54). Liefert, bei der Einwirkung von Chlor, zunächst tertiäres Butylchlorid. Mit Chlorjod entsteht schliefslich CCl_4 und C_2Cl_6 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1299).

5. Pentane (Amylwasserstoff) C_5H_{12}. Drei Formen möglich; vom normalen Butan lassen sich zwei, vom sekundären Butan ein drittes Pentan ableiten.

1. ***Primäres (normales) Pentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* u. *B.* Im Petroleum (WARREN, *Z.* 1865, 668). Im Theeröl aus Bogheadkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 105) und aus Cannelkohle (WILLIAMS, *A.* 125, 107). Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 225). Beim Erhitzen von Pyridin C_5H_5N mit konc. HJ oberhalb 300° (HOFMANN, *B.* 16, 590). Aus Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ und konc. HJ bei 180° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 233). — Flüssig, siedet bei 36—36,5° (kor.); spec. Gew. = 0,63373 bei 15°; = 0,62503 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 488). Ausdehnung unter Druck: GRIMALDI, *G.* 17, 19. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen: C_2H_4, C_3H_6, Gase C_nH_{2n+2}, neben wenig C_4H_8 (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 7).

2. ***Sekundäres Pentan, 4-Methylbutan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_3$. *V.* Im Petroleum (WARREN, *Z.* 1865, 668). — *B.* Aus Isoamyljodid, Zink und Wasser bei 140° (FRANKLAND, *A.* 74, 53). Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, bei der Einwirkung von Chlorzink auf Fuselöl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ (BAUER, *J.* 1860, 405). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von aktivem Amyljodid mit Zink und Salzsäure, in der Kälte (JUST, *A.* 220, 152). — *D.* Aus dem rohen käuflichen Amylen kann es, durch Zusatz von Brom, abgeschieden werden.

Wird bei —24° nicht fest. Siedep.: 30,5—31,5°; spec. Gew. = 0,6282 bei 13,7°/4°; = 0,6132 bei 30,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 87). Kritische Temperatur: 194,8° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633); 193° (SCHMIDT, *A.* 266, 287).

3. ***Tertiäres Pentan (Tetramethylmethan, 2,2-Dimethylpropan)*** $C(CH_3)_4$. *B.* Aus tertiärem Butyljodid und Zinkmethyl (LWOW, *Z.* 1870, 520). Aus Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ und Zinkmethyl (LWOW, *Z.* 1871, 257).

Flüssig, siedet bei 9,5°; erstarrt bei — 20° zu salmiakähnlichen Krystallen. Verbrennungswärme (bei 18°) = 847,110 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 56).

6. Hexane (Hexylwasserstoff, Caproylwasserstoff) C_6H_{14}. Fünf Formen möglich: eine normale, drei sekundäre, eine tertiäre.

1. ***Normales Hexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (Hauptbestandtheil des flüchtigsten *Petroleumäthers*, *Gasolin*, *Canadol*) (PELOUZE, CAHOURS, *J*, 1862, 410). Im Theeröl aus Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* 102, 127) und aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 107). Im Harzöl (?) (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 226). — *B.* Aus β-Hexyljodid $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ mit Zink und Schwefelsäure oder

mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, *J.* 1863, 521). Aus Propyljodid und Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 161, 277). Bei der Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd (RICHE, *A.* 113, 106; DALE, *A.* 131, 245). $C_8H_{14}O_4 + 2BaO = C_6H_{14} + 2BaCO_3$. Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit Zn und HCl, in der Kälte (LEBEL, WASSERMANN, *J.* 1885, 1211).

Flüssig, siedet bei 68,4—68,8° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 184); spec. Gew. = 0,6630 bei 17°. Siedep.: 69° (i. D.); spec. Gew. = 0,6583 bei 20,9°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 165. Spec. Gew. = 0,6681 bei 10,8°/4°; = 0,61425 bei 68,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 87). Kritische Temperatur: 250,3° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Molekulare Verbrennungswärme = 989,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 9). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,514 (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Beim Durchleiten von Hexan durch ein glühendes Rohr entstehen wesentlich: C_2H_4, C_3H_6, und Gase C_nH_{2n+2}, neben wenig C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 und Benzol (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 3). Chromylchlorid CrO_2Cl_2 erzeugt eine Säure und eine bei 145—150° siedende Flüssigkeit $C_6H_{11}ClO$, die ammoniakalische Silberlösung reducirt, sich aber nicht mit Natriumdisulfit verbindet und durch Kalilauge nicht zerstört wird (ETARD, *A.* 10, 236). — Aus Hexan und Brom entsteht sofort $C_6H_{12}Br_2$ (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Durch überschüssiges Brom erhält man, bei 120—125°, wesentlich krystallisirtes $C_6H_4Br_8$, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° entsteht krystallisirtes C_6Br_8 (WAHL, *B.* 10, 402, 1234). Brom in siedendes Hexan getröpfelt, erzeugt nur sekundäres Hexylbromid $C_6H_{13}Br$ (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 120° entstehen zwei Nitrohexane,

2. ***Diisopropyl (s-Tetramethyläthan, 2,3-Dimethylbutan)*** $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Durch überschüssigen Jodwasserstoff und Pinakon (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). $(CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 4HJ = (CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2 + 2H_2O + J_4$.

Bei einigen Reaktionen, welche die Bildung von Normalhexan voraussehen lassen, scheint — dem Siedepunkte der gebildeten Produkte nach — Diisopropyl zu entstehen: 1. beim Glühen von önanthsaurem Baryt (RICHE, *A. ch.* [3] 59, 432). $C_6H_{14} = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H - CO_2$; — 2. aus Diallyl $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ und Jodwasserstoff [Siedep.: 60—65° (BERTHELOT, *Bl.* 9, 268)]; — 3. aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 124; LEBEL, WASSERMANN, *J.* 1855, 1211); [Siedep.: 58—62°. Mannit giebt mit Jodwasserstoff zunächst normales $C_6H_{13}J$, welches (s. o.) durch Wasserstoff in normales Hexan übergeht.

Diisopropyl ist flüssig. Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,6680 bei 17,5°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 167. Verbrennungswärme (als Gas bei 18°) = 999,200 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 58). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure: Kohlensäure und Essigsäure.

3. ***Aethylisobutyl, 4-Methylpentan*** $CH_3.CH_2CH_2.CH(CH_3)_2$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (WARREN). — *B.* Aus Aethyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 574). — Flüssig, siedet bei 62°; spec. Gew. = 0,7011 bei 0°. Beim Durchleiten von Aethylisobutyl durch ein glühendes Rohr entstehen wesentlich: C_2H_4, C_3H_6 und Gase C_nH_{2n+2}, neben wenig C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 6).

4. ***Methyldiäthylmethan, 3-Aethylbutan*** $(CH_3.CH_2)_2.CH.CH_3$. *B.* Entsteht, neben C_6H_{12}, beim Behandeln einer Lösung von Methyl-β-Butylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$ in 2 Vol. Alkohol und 1 Vol Eisessig, mit Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 312). Nach einigen Stunden fällt man mit Wasser, fraktionirt das gefällte Oel und sättigt den bei 60—70° siedenden Antheil mit Jodwasserstoffgas. Nach mehrtägigem Stehen ist dann alles beigemengte Hexylen in Hexyljodid übergegangen. — Flüssig. Siedep.: 64°. Spec. Gew. = 0,6765 bei 20,5°/4°.

Dasselbe (?) Hexan entsteht aus dem Jodid des aktiven Amylalkohols durch Behandeln mit Methyljodid und Natrium (LE BEL, *Bl.* 25, 546; vgl. dagegen JUST, *A.* 220, 150). — Siedep.: 60°; inaktiv.

5. ***Tertiäres Hexan (Trimethyläthylmethan, 3,3-Dimethylbutan)*** $(CH_3)_3.C.CH_2.CH_3$. *B.* Aus tertiärem Butyljodid und Zinkäthyl (GORIAINOW, *A.* 165, 107). — Flüssig. Siedet bei 43—48°.

7. Heptane (Heptylwasserstoff, Oenanthylwasserstoff) C_7H_{16}.

1. ***Normales Heptan*** $CH_3(CH_2)_5.CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (WARREN). Im Theeröl aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 109). — *B.* Durch Destillation von Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ mit Baryt (DALE, *A.* 132, 247). Bei der Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana (DOUGH, Californien) mit Wasser (THORPE, *A.* 198, 364; SCHORLEMMER, THORPE, *A.* 217, 150).

Flüssig, siedet bei 98° (aus Steinöl); 100,5° (aus Azelaïnsäure); 98,4° (aus Pinus sabin.). Spec. Gew. = 0,7085 bei 0° (WARREN); 0,7006 bei 0° und 0,68856 bei 14,9° (THORPE); 0,6840 bei 20,5° (aus Azelaïnsäure). Brechungsindex, Zähigkeit etc.: THORPE. — Brom, in siedendes Heptan getröpfelt, erzeugt sekundäres Heptylbromid.

2. ***Aethylisoamyl, 5-Methylhexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Aethyljodid und Isoamyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 44, 275) und ebenso aus den resp. Bromiden (GRIMSHAW, *A.* 166, 163). Wird rein erhalten durch Behandeln von Methylisoamylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ mit Zink und Salzsäure (PURDIE, *Soc.* 39, 467). — Flüssig, siedet bei 90,5°; spec. Gew. = 0,6819 bei 17,5° (SCHORLEMMER, *A.* 136, 259). Siedep.: 90,3° (kor.); spec. Gew. = 0,69691 bei 0/4°; Ausdehnungskoëffizient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 216,

Offenbar kommt dasselbe Heptan im Petroleum vor und entsteht auch durch Elektrolyse eines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Kali (WÜRTZ, *A.* 96, 372). Im letzteren Falle hätte Normalheptan gebildet werden müssen.

3. ***Triäthylmethan, 3-Aethylpentan*** $CH(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *B.* 5, 752). $CH(OC_2H_5)_3 - 3O = CH(C_2H_5)_3$.
Flüssig, siedet bei 95—98°; spec. Gew. = 0,689 bei 27°.

4. ***Methyläthylpropylmethan, 4-Aethylpentan*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von aktivem Amyljodid und Aethyljodid mit Natrium (JUST, *A.* 220, 154). — Flüssig. Siedep.: 91°; spec. Gew. = 0,6895 bei 20°. $[\alpha] = +3,93°$.

5. ***Dimethyldiäthylmethan, 3,3-Dimethylpentan*** $(CH_3)_2.C.(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 310). — Flüssig, siedet bei 86—87°; spec. Gew. = 0,7111 bei 0°.

8. Oktane C_8H_{18}. Achtzehn Formen möglich.

1. ***Normales Oktan*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_3$. *V.* Im Petroleum. (Käufliches Ligroïn besteht wesentlich aus C_7H_{16} und C_8H_{18}). — *B.* Beim Glühen von Sebacylsäure $C_{10}H_{18}O_4$ mit Baryt (RICHE, *A.* 117, 265). Aus normalem Butyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 161, 280). Aus dem Jodid $CH_3.CHJ.C_6H_{13}$ des Methylhexylcarbinols mit Zink und Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.* 147, 227 und 152, 152; 161, 281). Aus normalem Oktyljodid mit Natriumamalgam (ZINCKE, *A.* 152, 15). Bei der Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $TiCl_4.2Zn(C_2H_5)_2$ (PATERNÒ, PERATONER, *B.* 22, 467).

Flüssig. Siedep.: 125,46° (kor.); spec. Gew. = 0,71883 bei 0/4°; Ausdehnungskoëffizient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 217.

2. ***Diisobutyl, 2,5-Dimethylhexan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyljodid und Natrium (WÜRTZ, *A.* 96, 365). Aus Isoamyljodid und Isopropyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 144, 188). Durch Elektrolyse von isovaleriansaurem Kali (KOLBE, *A.* 69, 261).

Flüssig, siedet bei 108,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 336); 0,7088 bei 0° (WILLIAMS, *Soc.* 35, 125). Siedep.: 108,53° (kor.); spec. Gew. = 0,71110 bei 0/4°; Ausdehnungskoëffizient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 219. Siedep.: 107,8—107,9° bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,7001 bei 12,1°/4°; = 0,61665 bei 107,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 88). Kritische Temperatur: 270,8° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 3,909$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und Kohlensäure. Beim Chloriren entstehen ein primäres und ein sekundäres Chlorid $C_8H_{17}Cl$ (CARLETON, *B.* 10, 908).

In den höheren Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2} wächst die Zahl der Isomeren sehr bedeutend. Für C_9H_{20} sind 20, für $C_{10}H_{22}$ 75, für $C_{12}H_{26}$ 355 und für $C_{13}H_{28}$ 802 Formen möglich (CAYLEY, *B.* 8, 1056; SCHIFF, *B.* 8, 1542; F. HERMANN, *B.* 13, 702).

9. Nonane C_9H_{20}.

1. ***Normalnonan*** $CH_3.(CH_2)_7.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ mit HJ (und Phosphor) auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1692).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —51°. Siedep.: 39,5° bei 11 mm; 59° bei 30 mm; 86° bei 100 mm, 149,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,733 bei 0°; 0,7228 bei 13,5°; 0,7177 bei 20°; 0,6541 bei 99,1°. — Das im Petroleum vorkommende Nonan ist wahrscheinlich das normale. Siedep.: 150,8°. (Käufliches Petroleumbrennöl, Kerosene, hält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$.)

Nach LEMOINE (*Bl.* 41, 164) finden sich im Petroleum zwei Nonane:

α-Nonan. Siedep.: 135—137°; spec. Gew. = 0,742 bei 12,4°.

β-Nonan. Siedep.: 129,5—131,5° bei 751 mm; 59—60° bei 65 mm; 37,2—40° bei 22 mm. Spec. Gew. = 0,743 bei 0°; = 0,734 bei 12,7°; = 0,725 bei 24,7°.

2. ***Isobutylisoamyl, 2, 6-Dimethylheptan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 575). — Siedep.: 132°; spec. Gew. = 0,7247 bei 0°.

3. ***Dimethyldiisopropylmethan*** (?) $(CH_3)_2.C[CH(CH_3)_2]_2$ erhielt SILVA (*B.* 5, 984) aus Isopropyljodid und Natriumamalgam bei 140°. — Siedep.: 130°.

10. Dekane $C_{10}H_{22}$. 1. ***Normaldekan*** $CH_3(CH_2)_8.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ oder des Chlorids $C_{10}H_{20}Cl_2$ (dargestellt aus dem Keton $C_8H_{17}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, *B.* 15, 1695). Beim Behandeln eines Gemenges von Normaloktylbromid und Aethyljodid mit Natrium (LACHOWICZ, *A.* 220, 179).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —30 bis —32°. Siedep.: 63° bei 15 mm; 90° bei 50 mm; 107° bei 100 mm; 173° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,7454 bei 0°; = 0,7342 bei 15°; = 0,7304 bei 20°; = 0,6690 bei 99,3° (K.).

Das im Petroleum vorkommende Dekan (PELOUZE, CAHOURS) ist wahrscheinlich Normaldekan. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,757 bei 16°. (P., C.) Siedep.: 67,5° bei 36 mm. Spec. Gew. = 0,764 bei 0°; = 0,753 bei 15,6°; = 0,739 bei 33,5° (LEMOINE, *Bl.* 41, 105).

2. ***Diisoamyl, 2, 7-Dimethyloktan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Entsteht aus Isoamyljodid (WÜRTZ) oder $C_5H_{11}Br$ (GRIMSHAW, *B.* 10, 1602) und Natrium bei 140—150° oder durch Elektrolyse von capronsaurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 265).

Siedep.: 159,5° bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,7358 bei 9,8°/4°; = 0,6126 bei 159,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 200, 88). Siedep.: 157,1° bei 732,8 mm; spec. Gew. = 0,72156 bei 22° (LACHOWICZ, *A.* 220, 172). Löslich in 12 Thln. kaltem Eisessig und in 5 Thln. Eisessig bei 65° (L.). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 3,579 (R. SCHIFF, *A.* 223, 104).

3. ***3, 6-Dimethyloktan, Aktives Diamyl*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von aktivem Amyljodid mit Natrium (JUST, *A.* 220, 155). — Flüssig. Siedep.: 159—162°; spec. Gew. = 0,7463 bei 22°. $[\alpha] = + 8,69°$.

4. ***Isobutylhexyl, 8-Methylnonan*** $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_6.CH_3$. Durch Elektrolyse eines Gemenges von isovalerian- und önanthsaurem Alkali (WÜRTZ, *J.* 1855, 575). — Siedep.: 150—160°.

5. ***Ein Dekan***, bei 155—162° siedend, soll aus Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$) und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 275° entstehen (?) (BERTHELOT, *J.* 1869, 332).

6. ***Im Steinkohlentheeröl***, neben Cumol u. s. w. (JACOBSEN, *A.* 184, 202). — Siedep.: 171°; spec. Gew. = 0,7562 bei bei 15°

11. Normalundekan $C_{11}H_{24} = CH_3(CH_2)_9.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Undecylsäure oder des Chlorids $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl und PCl_5) mit HJ (und Phosphor) auf 210 bis 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1697).

Schmelzp.: —26,5°. Siedep.: 81° bei 15 mm; 96,5° bei 30 mm; 127° bei 100 mm; 194,5° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,7559 bei 0°; = 0,7448 bei 15°; = 0,7411 bei 20°; 0,6816 bei 99° (gegen Wasser von 4°).

12. Normaldodekan $C_{12}H_{26} = CH_3.(CH_2)_{10}.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Laurinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, *B.* 15, 1698).

Schmelzp.: —12°. Siedep.: 98° bei 15 mm; 113,8° bei 30 mm; 145,5° bei 100 mm; 214,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7655 bei 0°; = 0,7548 bei 15°; = 0,7511 bei 20°; = 0,6930 bei 99,1°.

Offenbar ist mit Normaldodekan identisch das Dihexyl aus β-Hexyljodid mit Zink und Salzsäure (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali (SCHORLEMMER, *A.* 161, 277). — Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,7738 bei 17°.

13. Normaltridekan $C_{13}H_{28} = CH_3(CH_2)_{11}.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ oder des Chlorides $C_{13}H_{26}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ und PCl_5 dargestellt) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, *B.* 15, 1699). Bei der Destillation im Vakuum von myristinsaurem Baryum mit $CH_3O.Na$ (MAI, *B.* 22, 2134).

Schmilzt bei —6,2°. Siedep.: 114° bei 15 mm; 130° bei 30 mm; 142,5° bei 50 mm; 162,5° bei 100 mm; 234° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7715 bei 0°; = 0,7608 bei 15°; = 0,7571 bei 20°; = 0,7008 bei 99°.

Karbür $C_{13}H_{28}$ (oder wohl eher $C_{13}H_{26}$?). *B.* Beim Erhitzen von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510). — Siedep.: 240°.

14. Normaltetradekan $C_{14}H_{30} = CH_3(CH_2)_{12}.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäure mit HJ und Phosphor (KRAFFT, *B.* 15, 1700). Bei längerem Kochen einer ätherischen Lösung von Normalheptyljodid mit Natrium (SORABJI, *Soc.* 47, 41).

Schmelzp.: +5,5° (KRAFFT, *B.* 19, 2223). Siedep.: 129,5° bei 15 mm; 145,5° bei 30 mm; 158° bei 50 mm; 178,5° bei 100 mm; 252,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7738 bei 5,4°; = 0,7715 bei 10°; = 0,7645 bei 20°; = 0,7078 bei 99,2°.

Karbür $C_{14}H_{30}$ (oder richtiger $C_{14}H_{28}$?). *B.* Beim Erhitzen von Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit (100 Thln.) höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 240° (BERTHELOT, *Bl.* 8, 239). — Siedep.: 240°.

15. Normalpentadekan $C_{15}H_{32} = CH_3(CH_2)_{13}.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ oder des Chlorides $C_{15}H_{30}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1700). Bei der Destillation im Vakuum von palmitinsaurem Baryum mit $CH_3O.Na$ (MAI, *B.* 22, 2134).

Schmelzp.: 10°. Siedep.: 144° bei 15 mm; 160° bei 30 mm; 173° bei 50 mm; 194° bei 100 mm; 270,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7758 bei 10°; = 0,7724 bei 15°; = 0,7689 bei 20°; = 0,7136 bei 99,3°.

16. Hexadekane $C_{16}H_{34}$. 1. ***Normal-Hexadekan (Dioktyl, Cetan)*** $CH_3(CH_2)_{14}.CH_3$. *B.* Aus normalem Oktyljodid mit Natrium (ZINCKE, *A.* 152, 15). Bei der Destillation von Quecksilberdioktyl (EICHLER, *B.* 12, 1882). $Hg(C_8H_{17})_2 = (C_8H_{17})_2 + Hg$. Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1702). Bei anhaltendem Kochen einer alkoholischen Lösung von Cetyljodid mit Zink und Salzsäure (SORABJI, *Soc.* 47, 38).

Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 19—20° (LACHOWICZ, *A.* 220, 181). Schmelzp.: 18°; Siedep.: 157,5° bei 15 mm; 174° bei 30 mm; 187,5° bei 50 mm; 208,5° bei 100 mm; 287,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7754 bei 18°; = 0,7707 bei 25°; = 0,7197 bei 99° (K.). Mischt sich mit Alkohol und Aether.

2. ***Diisooktyl, 7,8-Dimethyltetradekon*** $C_6H_{13}.CH(CH_3).CH(CH_3).C_6H_{13}$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus sekundärem Oktylbromid oder -jodid $C_6H_{13}.CHJ.CH_3$ mit Natrium (ALECHIN, *Ж.* 15, 175). — Bleibt bei —30° flüssig. Siedep.: 267,5—269,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8022 bei 0°; = 0,7923 bei 14° (A.). Siedep.: 263—265°; spec. Gew. = 0,80011 bei 18° (LACHOWICZ, *A.* 220, 187).

17. Normalheptadekan $C_{17}H_{36} = CH_3(CH_2)_{15}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Beim Erhitzen von Margarinsäure (aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$ dargestellt) oder des Chlorides $C_{17}H_{34}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor (KRAFFT, *B.* 15, 1702). Bei der Destillation im Vakuum von stearinsaurem Baryum mit $CH_3O.Na$ (MAI, *B.* 22, 2133). — Schmelzp.: 22,5°. Erstarrt, nach dem Schmelzen, grofsblätterig oder zu hexagonalen Tafeln. Siedep.: 187,5° bei 30 mm; 201,5° bei 50 mm; 223° bei 100 mm; 303° bei 760 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7766 bei 22,5° (flüssig); = 0,7714 bei 30°; = 0,7245 bei 99°.

18. Normaloktadekan $C_{18}H_{38} = CH_3(CH_2)_{16}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1703). Beim Behandeln von Normalnonyljodid mit Natrium (KRAFFT, *B.* 19, 2221). — Schmelzp.: 28°. Siedep.: 181,5° bei 15 mm; 200° bei 30 mm; 214,5° bei 50 mm; 236° bei 100 m; 317° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7768 bei 28° (flüssig); = 0,7754 bei 30°; = 0,7685 bei 40°; = 0,7288 bei 99°.

19. Normalnonadekan $C_{19}H_{40} = CH_3(CH_2)_{17}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{19}H_{38}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1704). — Schmelzp.: 32°. Siedep.: 193° bei 15 mm; 212° bei 30 mm; 226,5° bei 50 mm; 248° bei 100 mm; 330° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7774 bei 32° (flüssig); = 0,7720 bei 40°; = 0,7323 bei 99,3°.

20. Normaleikosan $C_{20}H_{42} = CH_3(CH_2)_{18}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{20}H_{40}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{27}.CO.C_6H_{13}$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1717). Beim Behandeln von Normaldekyljodid mit Natrium (KRAFFT, *B.* 19, 2220). — Schmelzp.: 36,7°. Siedep.: 205° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7779 bei 36,7° (flüssig); = 0,7487 bei 80,2°; = 0,7363 bei 99,2°.

21. Normalheneikosan $C_{21}H_{44} = CH_3(CH_2)_{19}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{21}H_{42}Cl_2$ [dargestellt aus dem Keton $CO(C_{10}H_{21})_2$ mit PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718). Bei der Destillation im Vakuum von erukasaurem Baryum mit $CH_3O.Na$ (MAI, *B.* 22, 2135). — Schmelzp.: 40,4°. Siedep.: 215° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7783 bei 40,4° (flüssig); = 0,7557 bei 74,7°; = 0,7400 bei 98,9°. (KR.). Siedep.: 201—202° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,8048 bei 15°; 0,8015 bei 20°; 0,7981 bei 25° (M.).

22. Normaldokosan $C_{22}H_{46} = CH_3(CH_2)_{20}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{22}H_{44}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_{13}$ und PCl_5 dargestellt) mit HJ und Phosphor auf 210° (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Schmelzp.: 44,4°. Siedep.: 224,5° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7782 bei 44,4° (flüssig); = 0,7549 bei 79,6°; = 0,7422 bei 99,2°.

23. Normaltrikosan $C_{23}H_{48} = CH_3(CH_2)_{21}.CH_3$. *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{23}H_{46}Cl_2$ [aus Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$ und PCl_5 dargestellt] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1712). — Glänzende Blättchen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 47,7°. Siedep.: 234° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7785 bei 47,7° (flüssig); = 0,7570 bei 80,8°; = 0,7456 bei 98,8°.

24. Normaltetrakosan $C_{24}H_{50} = CH_3(CH_2)_{22}.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{24}H_{48}Cl_2$ (dargestellt aus dem Keton $C_{17}H_{35}.C_6H_{13}$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Schmelzp.: 51,1°. Siedep.: 243° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7786 bei 51,1° (flüssig); = 0,7628 bei 76°; = 0,7481 bei 98,9°.

25. Hexakosan $C_{26}H_{54}$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Cerotinsäure (NAFZGER, *A.* 224, 236). — Paraffinartige, ziemlich weiche Masse. Schmelzp.: 44°.

26. Normalheptakosan $C_{27}H_{56} = CH_3(CH_2)_{25}.CH_3$. *V.* Im Bienenwachse (SCHWALB, *A.* 235, 117). — *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{27}H_{54}Cl_2$ [aus Myriston $(C_{13}H_{27})_2.CO$ und PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1713). — Schmelzp.: 59,5°. Siedep.: 270° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7796 bei 59,5° (flüssig); = 0,7659 bei 80,8°; = 0,7545 bei 99°. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

27. Normalhentriakontan $C_{31}H_{64} = CH_3(CH_2)_{29}.CH_3$. *V.* Im Bienenwachse (SCHWALB, *A.* 235, 117). — *B.* Durch Erhitzen des Chlorids $C_{31}H_{62}Cl_2$ [dargestellt aus Palmiton $(C_{15}H_{31})_2CO$ und PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1714). — Schmelzp.: 68,1°. Siedep.: 302° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7808 bei 68,1° (flüssig); = 0,7730 bei 80,8°: = 0,7619 bei 98,8°. Ziemlich schwer löslich in Aether.

28. Dotriakontan (Dicetyl) $C_{32}H_{66}$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$ in Aetheralkohol mit Natriumamalgam (LEBEDEW, *Ж.* 16 [2], 299; SORABJI, *Soc.* 47, 39; KRAFFT, *B.* 19, 2219). — Krystallisirt. Schmelzp.: 70,5°. Siedep.: 310° (i. D.) bei 15 mm (KRAFFT). Destillirt unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn; löslich in kochendem Aether. Leicht löslich in kochendem Eisessig.

29. Normalpentatriakontan $C_{35}H_{72} = CH_3(CH_2)_{33}.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{35}H_{70}Cl_2$ [aus Stearon $(C_{17}H_{35})_2CO$ und PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1715). — Schmelzp.: 74,7°. Siedep.: 331° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7816 bei 74,7° (flüssig); = 0,7775 bei 80,8°; = 0,7664 bei 99,2°. Schwer löslich in kochendem Aether.

30. Kohlenwasserstoff $C_{60}H_{122}$. *B.* Beim Erhitzen von (10 Thln.) Myricyljodid mit (1 Thl.) Kalium auf 130—140° (HELL, HÄGELE, *B.* 22, 504). — Pulver (aus Benzol). Schmelzp.:

101—102°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether, etwas leichter in Ligroïn und Eisessig, am meisten in $CHCl_3$ und Benzol.

Petroleum (Erdöl, Naphta). Das Petroleum von Nordamerika besteht fast ausschliefslich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} (s. d.). Es enthält daneben Sulfide $(C_nH_{2n+1})_2S$. Spec. Gewicht, Siedepunkt, kritische Temperatur, Ausdehnungskoëfficienten, Kapillaritätskoëfficienten, spec. Zähigkeit, Brechungsvermögen, spec. Wärme der Kohlenwasserstoffe C_5H_{12}—$C_{16}H_{34}$ des amerikanischen Petroleums: BARTOLI, STRACCIATI, *G.* 14, 548; 15, 417.

Das Petroleum von Baku (Kaukasus) enthält die hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 1818, 2028). — Eigenschaften und Bestandtheile des kaukasischen Rohpetroleums: MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 237, 307.

Das Petroleum von Boryslaw (Galizien) hält Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n-6} (FREUND, *A.* 115, 91) und die hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (LACHOWICZ, *A.* 220, 188).

Der Ozokerit in Galizien, Rumänien, auf der Insel Tscheleken an der Ostküste des Kaspimeeres und auf der Insel Swjatoi bei Baku (hier Nefte-gil genannt) ist ein fast reines Paraffin. Es wird destillirt und hierbei noch einiges Oel erhalten, oder man bleicht es direkt (Ceresin).

Einige natürliche Erdöle halten ansehnliche Mengen Paraffin, wie z. B. das amerikanische. Das Rangoonöl (Birma) hält 6% Paraffin und 41% Leuchtöle.

Ein **Kohlenwasserstoff** C_nH_{2n+2} von den Eigenschaften des Paraffins findet sich in den Blüthen von Chrysanthemum cinerariaefolium (ZUCO, *G.* 19, 210). — Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 64°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Leken C_nH_{2n} (?). *V.* Im Ozokerit von der Insel Tscheleken (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1548). — *D.* Man destillirt den Ozokerit im Vakuum, entfernt das erste ölige Destillat und krystallisirt die folgenden, festen Antheile wiederholt aus einem Gemisch von 10 Vol. Benzol und 3 Vol. absolutem Alkohol um.

Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 79°. Spec. Gew. = 0,9392. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. 1 Thl. löst sich bei 15° in 254,8 Thln. CS_2 und in 124,3 Thln. Benzol C_6H_6; bei 16° in 9534 Thln. Alkohol von 96%. Wird von verdünnter Salpetersäure und Chromsäuregemisch kaum angegriffen. Auch Chamäleonlösung wirkt kaum ein; durch angesäuerte Chamäleonlösung erfolgt aber totale Verbrennung. Brom wirkt auf Lekenlösungen nur langsam ein; beim Erhitzen mit Brom und Wasser, im Rohr, auf 100° erfolgt Substitution.

Beziehungen des Petroleums zu den Theerölen: KRÄMER, BÖTTCHER, *B.* 20, 595.

Paraffin, Solaröl, werden durch Destillation von Braunkohle (auch Torf, Bogheadkohle u. a.) gewonnen. Der rohe Theer wird rektifizirt, wobei zunächst Oele übergehen und dann Paraffin. Die Oele werden durch Aetznatron von Kreosot befreit, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und hierauf rektifizirt. Es geht zunächst Benzin über (spec. Gew. = 0,77—0,79), dann Solaröl (Brennöl, spec. Gew. = 0,825—0,830), hierauf schweres Oel (Schmieröl) und zuletzt Paraffin. Das Rohparaffin wird mit koncentrirter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und dann destillirt, um noch flüchtiges Oel abzuscheiden. Das in der Kälte erstarrte Destillat wird gepresst, dann wiederholt mit Benzin zusammengeschmolzen, gepresst und endlich durch Thierkohle entfärbt. Das in den schweren Oelen enthaltene Paraffin kann daraus durch starkes Abkühlen gewonnen werden. In grofser Menge wird gegenwärtig Paraffin aus (amerikanischem) Petroleum gewonnen. Es findet sich in den höher siedenden Antheilen, die als Rückstand bei der Bereitung von Leuchtölen erhalten werden. Als Vaselin bezeichnet man ein Gemenge von Paraffin und schwerem Paraffinöl.

Paraffin besteht aus einem Gemisch sehr kohlenstoffreicher Homologen des Methans. Es zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz aus: selbst rauchende Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf (parum affinis). Chlor wirkt erst in höherer Temperatur ein. Im Braunkohlenparaffin wies KRAFFT (*B.* 21, 2256) dieselben normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$ und $C_{27}H_{58}$ nach, die auch aus den Ketonen $C_{22}H_{44}O$ u. s. w. (s. S. 106) dargestellt werden können.

Das Paraffin des Handels enthält zuweilen bis zu 1% Sauerstoff, der ihm aber durch Erhitzen mit Natrium, im Rohr, entzogen werden kann. Spec. Gew. des Paraffins (Schmelzp.: 38°) bei 21° = 0,874 (BEILBY, *Soc.* 43, 388). Eine Sorte des besten Handels-Paraffins (C = 84,9; H = 15,0) schmolz bei 64—65° und hatte ein spec. Gew. = 0,917 bei 20° (PAWLEWSKI, *B.* 23, 327). Der im Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins schmilzt bei 37° und enthält $C_{20}H_{42}$, neben anderen Kohlenwasserstoffen. Durch

Erhitzen mit PCl_5 kann daraus ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ dargestellt werden (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69).

PAWLEWSKI und FILEMONOWICZ (*B.* 21, 2973) bestimmten die Löslichkeit von käuflichem Paraffin in verschiedenen Lösungsmitteln. 1 Thl. Paraffin löst sich in 7,6 Thln. CS_2, in 8,5 Thln. Ligroïn (Siedep.: 75°; spec. Gew. = 0,7233), in 50,3 Thln. Benzol, in 50,8 Thln. Aether, in 1686 Thln. Eisessig und so gut wie gar nicht in Alkohol von 75%. Um Paraffin im Petroleum u. s. w. zu bestimmen, vermischt man 5—20 ccm Petroleum mit 100—200 ccm Eisessig.

Durch Behandeln von erhitztem Paraffin mit Chlor erhielt BOLLEY (*A.* 106, 230) Körper, welche etwa den Formeln $C_{25}H_{46}Cl_6$ bis $C_{25}H_{37}Cl_{15}$ entsprechen. — GILL und MEUSEL (*Z.* 1869, 65) oxydirten Paraffin mit Chromsäure und mit verdünnter Salpetersäure und erhielten *Cerotinsäure* $C_{27}H_{54}O_2$, Essigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — Durch Salpeterschwefelsäure entsteht aus Paraffin die **Paraffinsäure** $C_{13}H_{26}NO_5$ (?) ein bei —10° erstarrendes Oel vom spec. Gew. = 1,14 bei 14°, deren Salze amorph sind (CHAMPION, PELLET, *J.* 1872, 352). Mit rauchender Salpetersäure liefert Paraffin Bernsteinsäure, Paraffinsäure $C_{24}H_{48}O_2$, aber keine Cerotinsäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111).

Durch längeres Erhitzen auf 150°, an der Luft, färbt sich Paraffin braun, unter Sauerstoffabsorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, *Z.* 1868, 500). In verschlossenen Gefäfsen einer hohen Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}(C_5H_{10} bis $C_{11}H_{22}$) und C_nH_{2n+2}(C_5H_{12} bis $C_{11}H_{24}$) und noch höhere, feste, nicht unzersetzt flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1). — Verhalten des Paraffins: FILIPPUZZI, *J.* 1855, 630. — Steinöl und Paraffin in Lava: SILVESTRI, *B.* 10, 293.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

(Alkylene.)

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} gehören zu den sogenannten „ungesättigten Verbindungen“. In den ungesättigten Verbindungen erster Ordnung, d. h. solcher, welche sich von den entsprechenden gesättigten Verbindungen nur um ein Minus von H_2 unterscheiden, sind zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten. In den folgenden, wasserstoffärmeren Reihen kommt die doppelte Bindung mehrfach vor, oder zwei C-Atome sind durch dreifache Bindung zusammengekettet. C_3H_4 = CH_2:C:CH_2 oder = CH_3.C:CH.

Eine allgemeine Eigenschaft ungesättigter Körper ist ihr Vermögen Wasserstoff, Wasser, Haloïde, Haloïdsäuren u. s. w. direkt aufzunehmen. Die mehrfache Bindung der C-Atome geht hierbei in einfache über. Besonders leicht erfolgt die Anlagerung von Brom. Von den Haloïdsäuren lagert sich HJ leichter als HBr und dieses wieder leichter als HCl an ungesättigte Körper an.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen:

1. Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch wasserentziehende Mittel (H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$). Sekundäre Alkohole zerfallen viel leichter, als primäre Alkohole, in C_nH_{2n} und H_2O.

2. Aus den Haloïdestern $C_nH_{2n+1}J$ u. s. w. durch Kochen mit alkoholischem Kali, Ueberleiten über glühenden Kalk oder durch Erhitzen mit PbO auf 220—225° (ELTEKOW, *Ж.* 10, 89).

Primäre Alkohole von der Form $R_2CH.CH_2.OH$ oder $R_3.C.CH_2.OH$, sowie Haloïdester $R_2CH.CH_2J$ und $R_3.C.CH_2J$ spalten viel leichter Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ab, als Alkohole $RCH_2.CH_2.OH$ oder Haloïdderivate $R.CH_2.CH_2J$ (E. SOKOLOW, *Ж.* 19, 204).

3. Aus den Haloïdderivaten $C_nH_{2n}Br_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch Behandeln mit Natrium (oder Zink). $C_3H_6.Br_2 + Na_2 = C_3H_6 + 2NaBr$. Bromide $C_nH_{2n}Br_2$, in denen das Brom an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden ist, verlieren alles Brom beim Erhitzen mit HgJ_2 oder PbJ_2 und erzeugen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. — Aus den Haloïdderivaten $C_nH_{2n-1}Br$, $C_nH_{2n-1}J$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} durch Austausch des Haloïds gegen Wasserstoff oder durch Austausch des Haloïds gegen ein Alkoholradikal C_nH_{2n+1}. So erhält man beim Behandeln von Allyljodid CH_2:CH.CH_2J mit Zink und Salzsäure Propylen. $CH_2:CH.CH_2J + H_2 = CH_2:CH.CH_3 + HJ$. Aus Bromäthylen und Zinkäthyl entsteht Butylen. $2C_2H_3Br + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_3.C_2H_5 + ZnBr_2$. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Allyljodid und Methyljodid entsteht Butylen. $C_3H_5J + CH_3J + 2Na = C_3H_5.CH_3 + 2NaJ$.

4. β-Haloïdsubstituirte Fettsäuren verlieren durch Soda, schon in der Kälte, CO_2 und Haloïdwasserstoff. $CH_3.CHBr.CH(CH_3).CO_2H = CH_3.CH:CH.CH_3 + CO_2 + HBr$.

5. Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ zerfällt, bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung, in CO_2, Wasserstoff und Aethylen. $C_2H_4(CO_2H)_2 = 2CO_2 + H_2 + C_2H_4$.

6. Die Anhydride der (aus Brenzweinsäure dargestellten) Anhydride der γ-Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ zerfallen bei der Destillation wesentlich in Karbüre C_nH_{2n} und Kohlensäure.

|———O———CO

$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3 = 2CO_2 + C_8H_{16}$.

7. Bei der Destillation im Vakuum der Baryumsalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ mit Natriummethylat (Mai, *B.* 22, 2135).

8. Während Aethyläther $C_2H_5O.C_2H_5$ von P_2O_5 nicht angegriffen wird, zerfällt Aethylisoamyläther durch P_2O_5 leicht in Aethylen und Amylen. $C_2H_5.O.C_5H_{11} = C_2H_4 + C_5H_{10} + H_2O$. Dieses Verfahren wird sich wahrscheinlich auf alle höheren, gemischten Aether anwenden lassen.

9. Durch Erhitzen von Trimethyläthylen C_5H_{10} mit Methyljodid und PbO auf 220° entstehen Hexylen und Heptylen:

$$C_5H_{10} + CH_3J = C_6H_{12} + HJ. \quad — \quad C_5H_{10} + 2CH_3J = C_7H_{14} + 2HJ.$$

10. Beim Auflösen von Gusseisen in HCl (Hahn, *A.* 129, 57; vgl. Williams, *B.* 6, 834; Cloëz, *J.* 1873, 299; 1874, 304).

11. Bei der Zersetzung komplizirter organischer Verbindungen in der Hitze. So entsteht eine ganze Reihe Alkylene beim Erhitzen von Paraffin über den Siedepunkt desselben.

Die *Darstellung* der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erfolgt am besten durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit P_2O_5 (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 1498) oder durch Behandeln der Jodide $C_nH_{2n+1}J$ mit alkoholischem Kali. Die höheren Homologen lassen sich bequem darstellen durch Destillation der Palmitinsäureester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. Diese Ester sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen beim Destilliren in Palmitinsäure und Alkylene, welche sich durch Waschen mit Kalilauge oder durch Destillation leicht trennen lassen. $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33} = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}$.

Um Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (oder C_nH_{2n-2}) von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} zu trennen, bindet man sie an Brom und erwärmt dann die Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$ (resp. $C_nH_{2n-2}.Br_4$) mit Zinkkupfer (s. Darstellung von Methan S. 100) und etwas Alkohol.

Die Anfangsglieder der Reihe sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die höchsten Homologen sind fest. Die Karbüre C_nH_{2n} lösen sich kaum oder gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Cl, Br, J, HJ, HBr, HCl, HClO, NO_2, Chlorschwefel, SO_3 und H_2SO_4 verbinden sie sich direkt. Eine Anlagerung von Wasserstoff und von Wasser gelingt nur auf indirektem Wege.

Die Alkylene C_nH_{2n} polymerisiren sich leicht, wenn sie mit Chlorzink oder starker Schwefelsäure zusammengebracht werden. Daher erhält man bei der Darstellung von Alkylenen durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit $ZnCl_2$ oder H_2SO_4, neben den Karbüren C_nH_{2n}, auch noch isomere Körper von höherem Molekulargewicht. Es tritt hierbei eine Wechselwirkung ein zwischen dem gebildeten Alkylen und einem Theil des noch unveränderten Alkohols (Butlerow, *A.* 189, 65):

1. $C_4H_{10}O - H_2O = C_4H_8$
   Trimethylcarbinol — Isobutylen.

2. $C_4H_8 + C_4H_{10}O = C_8H_{16} + H_2O$ und
   Isobutylen Trimethylcarbinol — Isodibutylen

3. $C_8H_{16} + C_4H_{10}O - H_2O = C_{12}H_{24}$
   Isotributylen.

Analog ist die folgende Bildung des Isodi- und -tributylens aus Isobutylen, Trimethylcarbinoljodid C_4H_9J und Kalk bei 100° (Lermontow, *A.* 196, 116):

1. $C_4H_8 + C_4H_9J - HJ = C_8H_{16}$ und 2. $C_8H_{16} + C_4H_9J - HJ = C_{12}H_{24}$

$(CH_3)_2.C:CH_2$ — Isobutylen; $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$ — Isodibutylen; $(CH_3)_2.C:C[C(CH_3)_3]_2$ — Isotributylen

$(CH_3)_3.C[(OH) + H]CH:C(CH_3)_2 = (CH_3)_3.C.CH:C(CH_3)_2 + H_2O$
Trimethylcarbinol Isobutylen — Isodibutylen.

Auch die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} polymerisiren sich leicht, wie es scheint aber nur dann, wenn sie eine unsymmetrische Struktur besitzen (Anschütz, *B.* 12, 2076). $CH_2:CHBr$, $CH_2:CBr_2$ polymerisiren sich z. B. leicht, nicht aber CHBr:CHBr.

Vitriolöl löst Aethylen langsam in der Kälte, rasch bei 160—170°, unter Bildung von Aethylschwefelsäure. $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$. Kocht man die entstandene Lösung mit Wasser, so entsteht Aethylalkohol. $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$. Es ist also durch diese Reaktion eine Addition von Wasser an Aethylen erfolgt. Propylen wird viel leichter als Aethylen von Vitriolöl absorbirt; beim Kochen der Lösung entsteht

Isopropylalkohol. $CH_3.CH:CH_2 + H_2SO_4 + H_2O = (CH_3)_2.CH.O.SO_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.CH.OH + H_2SO_4$. So verhalten sich alle Homologen des Aethylens; d. h. sie liefern bei der Vereinigung mit Wasser sekundäre oder tertiäre Alkohole. Nur das Aethylen liefert hierbei den primären Aethylalkohol. Verhalten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} gegen organische Säuren: MIKLASCHEWSKY, *Ж.* 23, 497.

Die höheren Homologen des Aethylens werden durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Dafür giebt aber das Verhalten derselben gegen verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) ein Mittel ab, um dieselben zu unterscheiden und zu trennen. Das Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ und das α-Methyläthyläthylen $(C_2H_5)C(CH_3):CH_2$ unterscheiden sich von ihren Isomeren dadurch sehr wesentlich, dass sie von jener verdünnten Schwefelsäure leicht absorbirt werden. Kocht man diese Lösungen, so entstehen die entsprechenden Alkohole $(CH_3)_3.C.OH$ und $(CH_3)_2.C(C_2H_5).OH$. Wie es scheint, kommt also wesentlich den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, in denen die Gruppe $R_2C:CH$, d. h. ein wasserstofffreies Kohlenstoffatom vorhanden ist, das Vermögen zu, von der verdünnten Schwefelsäure absorbirt zu werden.

Auch durch Salzsäure können isomere Alkylene getrennt werden, sofern manche von ihnen, schon in der Kälte, sich mit rauchender Salzsäure verbinden, andere aber erst in der Hitze. Bei der Anlagerung von HCl, HBr und HJ an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (das Aethylen C_2H_4 ausgenommen) entstehen Salzsäureester von sekundären oder tertiären Alkoholen. $CH_3.CH:CH_2 + HCl = CH_3.CHCl.CH_3$.

Die Anlagerungen von Wasserstoff an die Karbüre C_nH_{2n}, d. h. also die Umwandlung dieser Karbüre in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, gelingt durch Erhitzen der Haloïdadditionsprodukte $C_nH_{2n}.Cl_2$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure. $C_2H_4.Cl_2 + 4HJ = C_2H_6 + 2HCl + J_4$.

Die niederen Glieder der Reihe C_nH_{2n} liefern, bei der Oxydation (mit $KMnO_4$ oder CrO_3), Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_4$, daneben CO_2 und Ketone. Kaliumpermanganat giebt vorzugsweise zweibasische, Chromsäure besonders einbasische Säuren. In beiden Fällen werden aber dieselben Säuren gebildet. Stets erfolgt der Angriff durch das Oxydationsmittel am Orte der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome (F. u. O. ZEIDLER, *A.* 197, 243). Bei der Einwirkung von $KMnO_4$, in der Kälte, erfolgt zunächst eine Anlagerung von $(OH)_2$ und also Bildung von Glykolen $C_nH_{2n+2}O_2$ (WAGNER, *B.* 21, 1230, 3346). Koncentrirte Salpetersäure ist, in der Kälte, ohne Einwirkung.

Eine isomere Reihe von Karbüren bilden die Additionsprodukte C_nH_{2n} der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Dieselben Kohlenwasserstoffe sind von BEILSTEIN und KURBATOW (*B.* 13, 1818) im Petroleum von Baku und in kleiner Menge auch im amerikanischen Petroleum (*B.* 13, 2028) aufgefunden worden (vgl. SCHÜTZENBERGER, JONIN, *J.* 1880, 435). Dieselben Kohlenwasserstoffe finden sich in der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 228). Sie sieden bei ähnlichen Temperaturen wie die ungesättigten Karbüre C_nH_{2n}, besitzen aber ein höheres specifisches Gewicht, liefern mit Salpeterschwefelsäure kleine Mengen von Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (WREDEN, *Ж.* 9, 253). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure liefern sie Sulfonsäure der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Mit Brom (und etwas $AlBr_3$) liefern sie Bromderivate dieser Kohlenwasserstoffe. Sie werden von HJ (bei 290°) nicht verändert.

Ein Kohlenwasserstoff CH_2 (Methylen) existirt nicht. Statt seiner tritt bei den entsprechenden Reaktionen Aethylen C_2H_4 auf. So liefert Methylchlorid CH_3Cl, durch ein glühendes Rohr geleitet, HCl und Aethylen (PERROT, *A.* 101, 375). $2CH_3Cl = C_2H_4 + 2HCl$. Aus Methylenjodid CH_2J_2 und Alkalimetall entsteht kein Methylen (BUTLEROW, *A.* 111, 250); beim Erhitzen des Jodürs CH_2J_2 mit Kupfer und Wasser auf 100° erhält man CH_4 und C_2H_4 (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Auch aus Holzgeist und P_2O_5 entsteht kein Methylen.

Die Additionsprodukte der Haloïde und Haloïdsäuren an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind bei den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} beschrieben.

Berechnung der Konstitution von ungesättigten Kohlenwasserstoffen: WILDERMANN, *J. pr.* [2] 44, 470.

1. Aethylen (ölbildendes Gas, Elayl) $C_2H_4 = CH_2:CH_2$ *B.* Beim Behandeln von Weingeist mit Vitriolöl (DEIMANN, TROOSTWYK, BONDT, LOUWRENBURGH, CRELL's chemische Annalen, 1795 [2] 195, 310, 430). Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, daher im Leuchtgase (4—5%). Beim Ueberleiten eines Gemenges von CS_2 und H_2S (oder PH_3) über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT, *A.* 108, 194). Aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Natrium (TOLLENS, *A.* 137, 311).

D. Man bringt in einen Kolben von 2—3 l Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure, erhitzt auf 160—170° und lässt ein Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. H_2SO_4

nachtropfen. Das Gas wird durch H_2SO_4, Natronlauge und wieder H_2SO_4 gewaschen (Erlenmeyer, Bunte, *A.* 168, 64; 192, 244). Zur Darstellung kleiner Mengen reinen Aethylens erwärmt man eine alkoholische Lösung von Aethylenbromid mit gekörntem Zink (Vorlesungsversuch, Sabanejew, *Ж.* 9, 33).

Farbloses Gas, wird bei $-1,1^0$ und einem Drucke von $42\frac{1}{2}$ Atmosphären flüssig. Erstarrt bei -181^0 krystallinisch und schmilzt bei -169^0 (Olszewski, *M.* 8, 72). Siedep.: -105^0 (Cailletet, *C. r.* 94, 1224); -102 bis -103^0 (S. Wroblewski, Olszewski, *M.* 4, 338). Siedep.: $-150,4^0$ bei 9,8 mm; -139^0 bei 51 mm; -126^0 bei 170 mm; $-115,5^0$ bei 246 mm; -108^0 bei 441 mm; -105^0 bei 546 mm; -103^0 bei 750 mm (Olszewski, *J.* 1884, 198). Kritische Temperatur: 13^0. Aethylen wird flüssig bei $+1^0$ und 45 Atmosphären, bei 4^0 und 50 Atmosphären, bei 8^0 und 56 Atmosphären, bei 10^0 und 60 Atmosphären Druck (Cailletet). Spec. Gew. = 0,9784 (Luft = 1). Spec. Gew. des flüssigen Aethylens = 0,414 bei -21^0; = 0,353 bei $-3,7^0$; = 0,306 bei $+6,2^0$ (Cailletet, Mathias, *J.* 1886, 66). Spec. Gew. des flüssigen Aethylens = 0,386 bei 3^0; = 0,361 bei 6^0; = 0,335 bei 8^0; Brechungsvermögen des flüssigen Aethylens: Bleekrode, *R.* 4, 80; und des gasförmigen Aethylens: Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 361. 1 Vol. Wasser absorbirt bei $t^0 = 0,25629 - 0,009\,1363 \cdot t + 0,000\,188\,108 \cdot t^2$ Vol. Aethylen (Bunsen). 1 Vol. Alkohol (spec. Gew. = 0,792 bei 20^0) löst bei $t^0 = 3,59498 - 0,057\,716 \cdot t + 0,000\,681\,2 \cdot t^2$ Vol. (Carius, *A.* 94, 133). Brennt mit leuchtender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) (bei 18^0) = 333,350 Cal. (Thomsen, *Therm. Unt.* 4, 64; vgl. Berthelot, *A. ch.* [5] 23, 180). Spektrum: Wesendonck, *P.* [2] 17, 449.

Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodirendes Gemenge. Detonirt heftig, selbst in der Kälte, mit stark ozonisirtem Sauerstoff (Houzeau, Renard, *J.* 1873, 319). Für sich stark erhitzt, zerfällt es in Kohle, H, CH_4 (Marchand; Magnus), sowie in C_2H_6, C_2H_2 (Berthelot, *A.* 139, 277). Bei 350^0 wird Aethylen sehr langsam verändert unter Bildung von Kondensationsprodukten $(C_nH_{2n})_x$; bei 400^0 wird es rascher zerlegt in $(C_nH_{2n})_x$, CH_4 und C_2H_6 (Doy, *Am.* 8, 159). Beim Durchleiten von Aethylen durch ein dunkelrothglühendes Rohr entstehen: CH_4, C_2H_6, C_3H_6, C_4H_6, C_4H_8, Benzol, Naphtalin und Anthracen (?) (Norton, Noyes, *Am.* 8, 362). Durch den Induktionsfunken wird Aethylen in Acetylen C_2H_2 und H und dann in H und Kohle zerlegt (Wilde, *Z.* 1866, 735). Aethylen verbindet sich bei Glühhitze mit Wasserstoff zu Aethan (Berthelot, *A. ch.* [4] 9, 431; *Bl.* 39, 145). In Gegenwart von Platinschwamm erfolgt diese Vereinigung schon in der Kälte (de Wilde, *B.* 7, 354). Ueberschüssiges Aethylen, mit Sauerstoff durch ein auf 400^0 erhitztes Rohr geleitet, liefert viel Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Aus C_2H_4 und CO_2 entsteht bei 400^0 Aldehyd (Schützenberger, *Bl.* 31, 482).

Wird von rauchender Salpetersäure vollständig absorbirt unter Bildung von Oxalsäure. Verbindet sich mit höchst koncentrirter Salpetersäure zu Aethylennitrat $C_2H_4.N_2O_5$. Chromsäurelösung oxydirt erst bei 120^0 zu Aldehyd (Berthelot, *A.* 150, 373). Nach O. und F. Zeidler (*A.* 197, 246) entstehen bei der Oxydation von Aethylen mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 wesentlich Essigsäure und Oxalsäure, neben CO_2 und Ameisensäure. Wird von kalter Chamäleonlösung zu Aethylenglykol oxydirt; daneben entsteht etwas Ameisensäure, aber keine Essigsäure (Wagner, *B.* 21, 1234).

Aethylen verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter starker Wärmeentwicklung zu Karbylsulfat $C_2H_4.(SO_3)_2$. Rauchende Schwefelsäure absorbirt leicht Aethylen. Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Aethylen bei $160-170^0$ völlig absorbirt (Butlerow, *B.* 6, 193). Es entsteht hierbei Aethylschwefelsäure (Faraday, Hennel, *P.* 9, 21 und 14, 282). Mit SO_3HCl verbindet sich Aethylen, in der Kälte, zu Aethylschwefelsäurechlorid. Zugleich entsteht, infolge einer weiteren Einwirkung von SO_3HCl, Aethionsäurechlorid $SO_3H.C_2H_4.SO_2Cl$. Erwärmt man das Produkt der Einwirkung, so erhält man HCl und ein Oel, das bald erstarrt und mit Wasser in die Anhydride $C_2H_4SO_3$ der Isäthionsäure und $C_2H_6SO_5$ (das Anhydrid einer Säure $C_2H_8SO_6$) zerfällt (Baumstark, *Z.* 1867, 566).

Aethylen verbindet sich mit koncentrirter Jod- oder Bromwasserstoffsäure bei 100^0 zu C_2H_5J oder C_2H_5Br, aber nicht mit HCl (Berthelot, *A.* 104, 184; 115, 114). In Gegenwart von $AlBr_3$ verbindet sich Aethylen, schon bei 0^0, mit HBr zu Aethylbromid; bei $60-70^0$ wird daneben viel der Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$ (s. Butylen) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} gebildet. C_2H_4 wird von HClO absorbirt unter Bildung von salzsaurem Glykol. Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Chloressigsäure-Chloräthylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_4Cl$. Mit ClO_2 entsteht Chloressigsäure. Aus Aethylen und Chlorschwefel entstehen $C_2H_4.SCl_2$ und $(C_2H_4)_2.Cl_2S_2$.

Fluorboräthylen $C_2H_3BFl_2$. *B.* Aus Aethylen und BFl_3 im Sonnenlicht bei 25 bis 30^0 (Landolph, *B.* 12, 1586). — Flüssig; Siedep.: $124-125^0$; spec. Gew. = 1,0478 bei 23^0. Zerfällt mit Wasser in Borsäure und einen leicht flüchtigen Körper (Aethylfluorid?).

Aethyleneisenchlorür $C_2H_4.FeCl_2 + 2H_2O$. *B.* Aus $FeCl_3$ und Aether bei 150° (KACHLER, *B.* 2, 510). — *D.* 5 g $FeCl_3$ werden in 50 g Aether gelöst und auf je 10 ccm Lösung 1 g Phosphor und 3 ccm CS_2 zugefügt. Man erhitzt sechs bis acht Stunden lang im Rohr auf 100°. — Prismen oder lange, flache Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

$C_2H_4.FeBr_2.2H_2O$. *D.* C_2H_4 wird im Sonnenlicht in eine koncentrirte wässerige Lösung von $FeBr_2$ geleitet (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 420). — Schwach grünliche, sehr zerfliefsliche Krystalle.

Aethylenplatinchlorür $C_2H_4.Pt.Cl_2$. *B.* Beim Kochen von $PtCl_4$ mit Alkohol (ZEISE, *Pogg.* 21, 497 u. 542; 40, 234). Bei der Absorption von C_2H_4 durch eine Lösung von $PtCl_2$ in koncentrirter HCl (BIRNBAUM, *A.* 145, 69). — *D.* 1 Thl. $PtCl_4$ und 10 Thle. Weingeist (spec. Gew. = 0,823) werden bis auf $^1/_6$ abdestillirt. Es verbleibt eine rothe Flüssigkeit, die, beim Verdunsten im Vakuum, $C_2H_4.PtCl_2$ hinterlässt. Wird die rothe Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen H_2O versetzt, filtrirt und dann $^1/_6$ Thl. Salmiak (oder $^1/_4$ Thl. KCl) darin aufgelöst, so erhält man, nach dem Verdampfen bis auf $^1/_3$ des Volumens, Krystalle des NH_4Cl- (oder KCl-) Doppelsalzes, welche man durch Lösen in wenig warmen Wassers und Verdunsten im Vakuum reinigt.

Aethylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. Bei Gegenwart von viel Salzsäure ist die wässerige Lösung beständig. Erwärmt man die wässerige Lösung mit überschüssigem Kali, so fällt ein schwarzes Pulver nieder, das, nach dem Trocknen erhitzt, heftig verpufft. Durch Silberlösung wird aus der Lösung von Aethylenplatinchlorür, in der Kälte, nur ein Theil des Chlors als AgCl gefällt. Verbindet sich direkt mit NH_3, KCl, NH_4Cl.

Salze: BIRNBAUM. — $NH_3.C_2H_4.PtCl_2$. Wird durch Fällen des freien Aethylenplatinchlorürs oder seiner Doppelsalze mit $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_3 als hellgelber, wenig beständiger Niederschlag erhalten. Geht durch Salzsäure in das Doppelsalz $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2$ über. — $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Citronengelbe, schiefe, rhombische Säulen. — $KCl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Gelbe, schiefe, rhombische Säulen, löslich in 5 Thln. mäfsig warmem Wasser, weniger in Weingeist. Schwärzt sich am Licht. Entwickelt bei 200° Aethylen. — $KBr.C_2H_4.PtBr_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 421).

Aethyleniridiumchlorür. $NH_4Cl.C_2H_4.IrCl_2$ und $(C_2H_4.KCl)_2.IrCl_2$ entstehen aus Iridiumchlorid und absolutem Alkohol, unter Zusatz von KCl (oder NH_4Cl). Braunrothe, wasserhaltige Krystalle (SADTLER, *Bl.* 17, 54).

2. Propylen, Propen C_3H_6. 1. ***Propylen*** $CH_3.CH:CH_2$. *B.* Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen in der Glühhitze. Namentlich wenn die Dämpfe von Fuselöl (REYNOLDS, *A.* 77, 118) oder Petroleumäther (Siedep.: 60—90°) (PRUNIER, *J.* 1873, 347) durch eine glühende Rähre geleitet werden. Beim Glühen eines Gemenges von Calciumoxalat und Kaliumacetat (DUSART, *A.* 97, 127). Aus Perchlormethan und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242). $2CCl_4 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$. Aus Bromoform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *J.* 1864, 470). $CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2$. Aus Dichloracetal und Zinkäthyl (PATERNÒ, *A.* 150, 134). $2C_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5.Cl + 2ZnO + ZnCl_2$. Aus $CH_3.CCl_2.CH_3$ und Natrium bei 130—150° (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Ebenso aus $CH_3.CBr_2.CH_3$ und Natrium (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). Thymol zerfällt, beim Erwärmen mit P_2O_5, glatt in Kresol und Propylen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 616). Aus Isopropyljodid (ERLENMEYER, *A.* 139, 228) oder Normalpropyljodid (FREUND, *M.* 3, 633) und alkoholischem Kali. Aus Allyljodid $C_3H_5.J$ mit Zn und H_2SO_4 oder mit Hg + HCl (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 309). — *D.* Propylen wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allyljodid (aus Glycerin und PJ_2) gewonnen (BERTHELOT, LUCA; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 354). Man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig auf granulirtes Zink fliefsen (LINNEMANN, *B.* 161, 54). Eine alkoholische Lösung von Allyljodid wird auf Zink gegossen (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1550: empfehlenswerthes Verfahren, NIEDERIST, *A.* 196, 358). — 200 g Isopropylalkohol bleiben mit 650 g geschmolzenem $ZnCl_2$ 24 Stunden lang stehen und werden dann erhitzt (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 322). Man tröpfelt allmählich 4 Thle. Propylalkohol auf 3 Thle. P_2O_5 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1498).

Gas; spec. Gew. = 1,498. Bleibt bei —40° gasförmig; wird bei 7—8 Atmosphären Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* 21, 32). Absoluter Siedepunkt: 93° (NADESCHDIN, *Ж.* 15, [2], 26). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) (bei 18°) = 492,740 Cal. (THOMSEN, *Therm. Unt.* 4, 66; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5], 23, 184). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. 1 Vol. Wasser absorbirt bei t^0 = 0,446 506—0,022 075 . t + 0,000 5388 . t^2 Vol. Propylen (THAN, *A.* 123, 187). Absoluter Alkohol löst 12—13 Vol.;

koncentrirte Schwefelsäure 200 Vol. Propylen (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). Die Lösung in Schwefelsäure giebt, beim Kochen mit Wasser, Isopropylalkohol. Verbindet sich mit Haloïdsäuren (HJ u. s. w.) zu Estern des Isopropylalkohols. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3, CO_2, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (O. und F. ZEIDLER, *A.* 197, 249).

Polymere Formen des Propylens bilden sich beim Reduciren von Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). Man erhält ein bei 70—80° siedendes (C_6H_{12}?) und ein bei 330—340° ($C_{18}H_{36}$?) siedendes Produkt.

Propylenkaliumplatinchlorür $KCl.C_3H_6.PtCl_2 + H_2O$. *B.* Propylen wird in eine salzsaure Lösung von $PtCl_2$ geleitet und dann mit KCl gefällt (BIRNBAUM, *A.*145, 72). — Gelbe Tafeln.

2. ***Trimethylen*** $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von (28 Thln.) Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ mit (1 Thl.) Natrium (FREUND, *M.* 3, 626; vgl. dagegen REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 10 g Trimethylenbromid, 15—20 g Weingeist (von 75%) und 12 g Zinkstaub auf 50—60° (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 36, 300). — Gas. Wird bei 5—6 Atmosphären Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* 21, 32). Verbrennungswärme (bei 18°) = 449,430 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 69). Chlor wirkt, an der Sonne, explosionsartig ein; im zerstreuten Tageslicht entsteht sofort Dichlortrimethylen $C_3H_4Cl_2$. Verbindet sich mit Brom (viel langsamer als Propylen) zu Trimethylenbromid. Verbindet sich mit HJ zu Normalpropyljodid. Wird von kalter Chamäleonlösung nicht angegriffen (WAGNER, *B.* 21, 1236).

3. Butylen, Buten C_4H_8. Existirt in drei isomeren Formen.

1. ***Normal-(1-α-)Butylen (Vinyläthyl, Aethyläthylen)*** $CH_3.CH_2.CH:CH_2$. *V.* Im Leuchtgase (LEBEL, *Bl.* 28, 461; COLSON, *Bl.* 48, 57). — *B.* Aus normalem Butyljodid und alkoh. Kali (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 3, 88; GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 179, 330; LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 164). Aus C_2H_3Br und Zinkäthyl (WÜRTZ, *A.* 152, 21). Aus normalem Butylamin und salpetriger Säure, neben Butylalkohol (V. MEYER, *B.* 10, 136). — *D.* 100 g Normalbutyljodid, 200 g KHO und 150 g Alkohol (90%) werden im Wasserbade digerirt (S.).

Gas; im Kältegemisch kondensirbar. Siedep.: —5°. Verbindet sich leicht mit HJ zu sekundärem Butyljodid und mit unterchloriger Säure zu gechlortem Methyläthylcarbinol $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$.

2. ***2-β-Butylen (Pseudobutylen, symmetrisches Dimethyläthylen)*** ${CH_3.C.H \atop CH_3.\ddot{C}.H}$.

V. Im Leuchtgase (COLSON, *Bl.* 48, 57). *B.* Aus sekundärem Butyljodid und alkoholischem Kali (LUYNES, *A.* 129, 200; 132, 275; LIEBEN, *A.* 150, 108). Entsteht, neben Normalbutylen (FAWORSKY, DEBOUT, *J. pr.* [2] 42, 154), beim Eintropfen von Isobutylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink (NEVOLE, *Bl.* 24, 122; LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23), und ebenso, neben weniger Normalbutylen, aus Normalbutylalkohol und $ZnCl_2$ (LE BEL, GREENE). Aus Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ und Kupfer (ELTEKOW, *B.* 10, 1904). Beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure $C_5H_9BrO_2$ mit Sodalösung (PAGENSTECHER, *A.* 195, 113). $C_5H_9BrO_2 = C_4H_8 + HBr + CO_2$. Durch Erhitzen eines Gemenges von Methyljodid und Allyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *A.* 144, 235), neben wenig α- und γ-Butylen (GROSHEINTZ, *Bl.* 29, 201). Bei dieser Reaktion müsste eigentlich Normalbutylen entstehen. Durch eine molekulare Umlagerung geht aber das α-C_4H_8 in β-C_4H_8 über. $CH_3J + CH_2:CH.CH_2J + 2Na = CH_3.CH_2.CH:CH_2 (= CH_3.CH:CH.CH_3) + 2NaJ$. (Das Gleiche findet bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Isobutylalkohol statt.) — *D.* Man lässt Isobutylalkohol auf erhitztes Chlorzink tropfen und leitet die Gase durch Schwefelsäure, welche mit ½ Vol. Wasser verdünnt ist. Hier wird das Isobutylen zurückgehalten. Das unabsorbirte Gas leitet man in Brom, scheidet β-Butylenbromid durch Fraktioniren ab und zerlegt es durch Natrium (LE BEL, GREENE, *Bl.* 29, 306).

Siedep.: +1° bei 741,4 mm (LIEBEN). Erstarrt im Vakuum in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure (LUYNES, *A.* 133, 198). Spec. Gew. (flüssig) = 0,635 bei —13,5° (PUCHOT, *Bl.* 30, 188). Verbindet sich leicht mit HJ zu sekundärem Butyljodid.

3. ***γ-Butylen (Ditetryl, Isobutylen, Methylpropylen, α-Dimethyläthylen)*** $(CH_3)_2.C:CH_2$. *V.* Im Leuchtgase (COLSON, *Bl.* 48, 57). — *B.* Bei der trocknen Destillation der Fette (FARADAY, *P.* 5, 303. Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine glühende Röhre (WÜRTZ, *A.* 104, 249; BUTLEROW, *A.* 145, 277), neben C_2H_4, C_3H_6. Ebenso aus Ligroïn (Siedep.: 60—90°), neben C_3H_6 (PRUNIER, *J.* 1873, 347). Wahrscheinlich entsteht hierbei auch zugleich Pseudobutylen (WÜRTZ giebt für das Bromid $C_4H_8.Br_2$ den Siedep.: 158°, während reines Isobutylenbromid bei 149° siedet). Aus tertiärem Butyl-

jodid oder Isobutyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *A.* 144, 19). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) (BUTLEROW). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ entsteht nur wenig Isobutylen, sondern hauptsächlich Pseudobutylen (NEVOLE, *Bl.* 24, 122). — *D.* Man erhitzt Isobutylalkohol (5 Thle.) mit Schwefelsäure (5 Thle. H_2SO_4; 1 Thl. H_2O) und Sand (LERMONTOW, *A.* 196, 117). Das Verfahren von PUCHOT (*A. ch.* [5] 28, 508), Isobutylalkohol mit einem Gemenge von H_2SO_4, K_2SO_4 und Gyps zu erhitzen, liefert ein Gemenge von Pseudobutylen und Isobutylen (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 510). Um die beiden Butylene zu trennen, leitet man sie in, bei 0° gesättigte, Jodwasserstoffsäure, wobei sekundäres und tertiäres Butyljodid entstehen. 1 Thl. der erhaltenen Jodide tröpfelt man in 2 Thle. siedendes Wasser und fängt das entweichende Isobutylen auf. Zurück bleibt sekundäres Isobutyljodid (SCHESCHUKOW, *Ж.* 18, 211). Lässt man das rohe Gemenge der Jodide 14 Tage lang kalt mit Wasser stehen, so bleibt sekundäres Butyljodid ungelöst, während Trimethylcarbinol in die wässerige Schicht übergeht und dann durch verdünnte H_2SO_4 in Isobutylen übergeführt werden kann. — Man lässt in ein Gemenge von 2 Thln. KHO (4 Thln.; SAYTZEW) und 3 Thln. Weingeist (90%) allmählich 2 Thle. Isobutyljodid einfliefsen und erwärmt (BUTLEROW, *Z.* 1870, 238).

Gas; wird bei 15—18° unter 2—2½ Atmosphären Druck flüssig. Siedep.: —6° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 236). Absoluter Siedep.: 150,7° (NADESCHDIN, *Ж.* 15, [2], 27). Verbrennungswärme (bei 18°) = 650,620 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 70). Riecht unangenehm, leuchtgasartig. Beim Durchleiten von Isobutylen durch ein dunkelrothglühendes Rohr entstehen: CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_6, C_6H_6, Toluol und Naphtalin (NOYES, *Privatmitth.*). Verbindet sich leicht mit HJ zu tertiärem Butyljodid C_4H_9J, und ebenso mit HCl. Leitet man Isobutylen in erwärmte Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,75), so entsteht, neben tertiärem Butyljodid, Trimethylcarbinol, in Folge von Zersetzung des tertiären Butyljodids durch Wasser. Bei 65° wird mehr Trimethylcarbinol erhalten, als bei höherer oder niederer Temperatur (SCHESCHUKOW, *Ж.* 18, 208). Ein Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O absorbirt das Butylen vollständig; bei der darauf folgenden Destillation mit Wasser geht Trimethylcarbinol über. Von Vitriolöl, das mit $^1/_5$ seines Gewichtes an Wasser verdünnt ist, wird Isobutylen wesentlich in Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ (s. S. 124) umgewandelt. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und mit CrO_3 daneben noch Aceton (F. und O. ZEIDLER, *A.* 197, 251). Bei der Oxydation durch kalte Chamäleonlösung entsteht wesentlich Isobutylenglykol, neben etwas Isobutyraldehyd, Oxyisobuttersäure und wenig Aceton (WAGNER, *B.* 21, 1232). Liefert mit Chlor kein Isobutylenchlorid, sondern Isobutenylchlorid und Isocrotylchlorid C_4H_7Cl (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 488).

Verbindung $C_4H_8.AlCl_3$. *B.* Beim Ueberleiten eines Gemenges von Aethylen und trocknem Chlorwasserstoff über Aluminiumchlorid bei 100° (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 34, 164). — Gleicht der analogen Aluminiumbromidverbindung.

Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$. *B.* Entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in, mit $AlBr_3$ versetztes, Petroleumhexan (Siedep.: 67—70°), kaukasisches Petroleum oder Paraffin; ebenso aus HBr, $AlBr_3$ und Aethylbromid und beim Einleiten von HBr und C_2H_4 in Aluminiumbromid bei 60—70° (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 34, 161).

Die Bildung obiger Verbindung wird durch Erwärmen (auf 100—110°) wesentlich beschleunigt. Der Bromwasserstoff kann, bei der Reaktion, durch Brom oder Alkylbromide (Aethylbromid) ersetzt werden. Gleichzeitig zerfallen die angewandten Körper (Ligroïn, Petroleum) unter Abgabe von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die wesentlich aus C_nH_{2n+2} bestehen und nur eine kleine Menge wasserstoffärmerer Produkte C_nH_{2n} enthalten. Lässt man indessen die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so erhöht sich die Menge der Karbüre C_nH_{2n}. Ein Gemisch von Sumpfgas und HBr wird beim Durchleiten durch $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ bei 150° nicht verändert.

Orangefarbene dicke Flüssigkeit. Bleibt bei —15° flüssig. Spec. Gew. = 2,05—2,10 bei 0°. Zersetzt sich oberhalb 120° unter Entwickelung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Löslich in CCl_4, $CHBr_3$, $C_2H_4.Br_2$, C_2Br_6; diese Lösungen entwickeln aber, schon in der Kälte, HBr. Mit Aethylbromid in jedem Verhältniss mischbar. Aethylen wirkt nicht auf die Verbindung ein; ein Gemenge von C_2H_4 und HBr erzeugt aber, schon bei 0°, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der Einwirkung von Aethylbromid auf die Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$. Methylbromid, Normal- und Isopropylbromid, sowie Isobutylbromid erzeugen mit $AlBr_3.C_4H_8$: Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, HBr und kohlenstoffreichere Aluminiumbromidverbindungen als $C_4H_8.AlBr_3$. Verbindet sich direkt mit 3 Mol. Benzol, 3 Mol. Aether und mit SO_2. Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} u. s. w., die bei 150—300° und darüber sieden und an der Luft theilweise verharzen.

4. Amylen, Penten C_5H_{10}.

Existirt in sieben isomeren Formen. Am leichtesten zugänglich sind die Amylene aus Fuselöl. Da dieses wesentlich aus Isobutylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ besteht, so sollte man erwarten, dass bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf dasselbe das Amylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ entsteht. Statt dessen erhält man aber ein Gemenge von Trimethyläthylen $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ und α-Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ (WYSCHNEGRADSKY, Ж. 9, 192; ELTEKOW, Ж. 9, 222). Dies rührt vielleicht davon her, dass im Fuselöl, neben Isobutylcarbinol, der isomere Alkohol $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.OH$ enthalten ist. Jedenfalls bewirkt aber Chlorzink eine Umlagerung. Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ wird nur sehr wenig des korrespondirenden Isobutylens, sondern wesentlich Pseudobutylen, erhalten. Auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isoamyljodid verläuft nicht ganz normal. Man erhält hierbei, neben dem zu erwartenden Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$, auch noch das Amylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$.

Die Amylene, wie überhaupt Alkylene mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen, können dadurch leicht in isomere Formen übergeführt werden, dass man sie an HJ bindet und aus dieser Verbindung, durch Behandeln mit alkoholischem Kali, wieder abscheidet. Bei der Anlagerung von HJ geht nämlich das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, und wird nun wieder HJ entzogen, so wird der Wasserstoff dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom entnommen (SAYTZEW, A. 179, 296). Isopropyläthylen giebt mit HJ das Jodid des Methylisopropylcarbinols. $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$, und dieses zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und Trimethyläthylen. $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3 = HJ + (CH_3)_2.C:CH.CH_3$.

1. ***Normales 1-Amylen (Propyläthylen)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und Zinkäthyl (?) WÜRTZ, *A.* 123, 203; 127, 55; 148, 131). Die Reaktion ist eine komplicirte: es entstehen zugleich C_2H_4, C_3H_6, C_5H_{12}, C_6H_{10}, $C_{10}H_{20}$. Das Amylen konnte nicht rein abgeschieden werden. Sein Bromid siedete bei 180°. Es ist daher möglich — obgleich nicht sehr wahrscheinlich — dass, infolge einer Umlagerung, bei dieser Reaktion nicht das normale Amylen, sondern symmetrisches Methyläthyläthylen $CH_3.CH:CH.C_2H_5$ gebildet wurde. [Aus Methyljodid, Allyljodid und Natrium entsteht nicht Methylallyl $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, sondern Pseudobutylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (s. oben)]. Aus normalen Amylchlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei 190—200°, neben Amylacetat (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269). Aus Fuselöl und $ZnCl_2$, neben Trimethyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, Ж. 9, 192).

Flüssig; Siedep.: 39—40°. Verbindet sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid (Siedep.: 145°). Löst sich nicht in dem Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O (W.). Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat: Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (O. und F. ZEIDLER, *A.* 197, 253).

2. ***3-Methyl-1-Butylen, Isopropyläthylen*** $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$. *B.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (?) (ELTEKOW, *B.* 10, 1904). Aus Isoamyljodid mit alkoholischem Kali, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 358; vergl. FLAWITZKY, *A.* 179, 340). Schüttelt man dieses Gemenge bei 0° mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O), so bleibt Isopropyläthylen ungelöst. Oder man leitet in das gemengte Amylen bei —20° Jodwasserstoffgas. Nur das Methyläthyläthylen verbindet sich hierbei mit HJ.

Siedep.: 21,1°—21,3°. Verbindet sich nicht mit HJ bei — 20°, wohl aber nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, zu Methylisopropylcarbinoljodid. Bei der Oxydation durch kalte Chamäleonlösung entsteht wesentlich Isopropyläthylenglykol, neben sehr geringen Mengen von Essigsäure, Aceton und Isobutyraldehyd (WAGNER, *B.* 21, 1233).

3. ***3-Penten, s-Methyläthyläthylen*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_3$. *B.* Aus dem Jodid des Diäthylcarbinols (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 373; 179, 302) oder Methylpropylcarbinols (WÜRTZ) mit alkoholischem Kali. Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ zerfällt durch Soda, schon bei 0°, in CO_2, HBr und s-Methyläthyläthylen (FITTIG, *A.* 200, 30). Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 245) ist wahrscheinlich Methyläthyläthylen. $3Zn(C_2H_5)_2 + 2CHCl_3 = 2C_5H_{10} + 2C_2H_6 + 3ZnCl_2$. — *D.* Man erhitzt eine Gemenge von 1 Thl. Diäthylcarbinoljodid, 1 Thl. KHO und $1\frac{1}{2}$ Thl. Alkohol. — Siedep.: 36° bei 740,8 mm. Verbindet sich leicht mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid (Siedep.: 145°).

4. ***3-Methyl-3-Penten, α-Methyläthyläthylen*** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$. *B.* Aus Isoamyljodid und alkoholischem Kali, neben Isopropyläthylen; aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und $ZnCl_2$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 366). Aus dem Jodid des aktiven Amylalkohols mit alkoholischem Kali (LE BEL, *Bl.* 25, 546). Entsteht, neben Trimethyläthylen, aus

$(CH_3)_2.CJ.C_2H_5$ und alkoholischem Kali (Wagner, Ж. 20, 74). — Siedep.: 31—32°; spec. Gew. = 0,670 bei 0° (Le Bel). Verbindet sich leicht mit HJ, HCl u. s. w. zu Haloïdäthern des Dimethyläthylcarbinols. Werden diese mit alkoholischem Kali zerlegt, so resultirt Trimethyläthylen. Löst sich in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O).

5. ***Trimethyläthylen (Gewöhnliches Fuselölamylen)*** $(CH_3)_2.C:CH(CH_3)$. *B.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (Balard, *A. ch.* (1844) [3] 12, 320; Frankland, *A.* 74, 41), neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus dem Jodid des Dimethyläthylcarbinols (Jermolajew, *Z.* 1871, 275) oder des Methylisopropylcarbinols (Wyschnegradsky, *A.* 190, 365) mit alkoholischem Kali. Aus Aethylisoamyläther und P_2O_5 (Flawitzky, *A.* 169, 206), neben Aethylen (Zeidler, *A.* 186, 253). — *Darstellung des rohen Fuselölamylens.* 1½ Thle. grob gepulvertes, vorher geschmolzenes $ZnCl_2$ werden mit 1 Thl. Fuselöl übergossen und unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann destillirt man aus dem Sandbade (Würtz, *Bl.* [1863] 5, 301). Hierbei entstehen gleichzeitig die Hydride C_5H_{12} bis $C_{10}H_{22}$ und die Alkylene C_5H_{10} bis $C_{10}H_{20}$. — Man schüttelt, unter guter Kühlung, käufliches Amylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O), gieſst die saure Schicht ab, versetzt sie mit Wasser und destillirt. In das Destillat gehen reines Trimethyläthylen und tertiärer Amylalkohol über. Dieser liefert, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) auf 100°, ebenfalls reines Trimethyläthylen (Eltekow, Ж. 14, 379). Reines, von isomerem Amylen freies Trimethyläthylen stellt man am besten durch Erhitzen von tertiärem Amyljodid $(CH_3)_2CJ(C_2H_5)$ mit alkoholischem Kali dar (Kondakow, Ж. 17, 294).

Siedep.: 36,8° bei 752,7 mm; spec. Gew. bei 36,8° = 0,6353; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt a^2 = 4,852 (R. Schiff, *A.* 223, 65). Spec. Gew. = 0,6783 bei 0° (Le Bel, *B.* 25, 547). Verbrennungswärme (bei 18°) = 807,630 Cal. (Thomsen, *Thermoch. Unt.* 4, 70). Geht durch $ZnCl_2$ oder koncentrirte Schwefelsäure leicht in polymere Formen über und ebenso durch BFl_3 (Landolph, *B.* 12, 1584). Ein Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O löst das Amylen. Wird die Lösung mit Natron neutralisirt und destillirt, so geht Dimethyläthylcarbinol über. Verbindet sich mit HJ u. s. w. zu Estern des Dimethyläthylcarbinols. Beim Einleiten von Chlor in Amylen entsteht das Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$, welches aber, schon in der Kälte, theilweise in HCl und C_5H_9Cl zerfällt; gleichzeitig wird etwas tertiäres Amylchlorid $(CH_3)_2CCl(C_2H_5)$ gebildet (Kondakow, Ж. 17, 295). Chlor erzeugt bei —17° C_5H_9Cl, $C_5H_{10}Cl_2$, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$; PCl_5 erzeugt hauptsächlich $C_5H_{10}Cl_2$ und C_5H_9Cl (Hell, Wildermann, *B.* 24, 216).

6. ***Methyltetramethylen*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_3 \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1, 4-Dibrompentan $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$ mit fein vertheiltem Natrium, in Gegenwart von Toluol (Colman, Perkin, *Soc.* 53, 201). — Siedep.: 39—42°. Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit konc. HJ.

7. ***Pentamethylen*** $\overline{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von Pentamethylendibromid $CH_2Br[CH_2]_3.CH_2Br$ mit Zinkstaub und Alkohol (Gustavson, Demjanow, Ж. 21, 344). — Flüssig. Siedep.: 35°.

Amylene verschiedener Abstammung. a. Aus gechlortem Isoamylchlorid $C_5H_{10}Cl.Cl$ und Natrium (Buff, *A.* 148, 349). — Siedep.: 28—30°; spec. Gew. = 0,679 bei 0°. Ist vielleicht unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

b. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (Warren, Storer, *Z.* 1868, 229). — Siedep.: 34,5—35,6°.

c. Aus überhitztem Paraffin (Thorpe, Young, *A.* 165, 7). — Siedep.: 35—37°.

d. Bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn (Elsass) wird ein Gemenge zweier Amylene erhalten. Das eine derselben verbindet sich, bereits in der Kälte, mit HCl und bildet Dimethyläthylcarbinolchlorid und ist demnach $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ oder $(C_2H_5)C(CH_3):CH_2$. Das andere verbindet sich erst in der Hitze (Salzsäuregas wird durch das Amylen und dann durch ein auf 180° erhitztes Schlangenrohr geleitet) mit HCl zu Methylpropylcarbinolchlorid und ist also $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (Le Bel, *Bl.* 17, 3; 18, 166).

e. Im Harzöl (Renard, *A. ch.* [6] 1, 227). — Siedep.: 35—40°.

Zeidler (*A.* 186, 245) untersuchte das Verhalten des Amylens gegen Oxydationsmittel. Es wurde Amylen: a) aus Fuselöl und $ZnCl_2$, b) aus Amyljodid und Kali und c) aus Aethylamyläther und P_2O_5 benutzt. Die Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge von Isomeren, wie es bei den angeführten Reaktionen erhalten wird. Kaliumhypermanganat erzeugt, in alkalischer Lösung, mit a- oder b-Amylen: CO_2, Ameisen-, Essig- und Bernsteinsäure: mit c-Amylen: CO_2, Essig- und Oxalsäure. In saurer Lösung

entstehen aus a-C_5H_{10} oder b-C_5H_{10}: Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure. Chromsäuregemisch oxydirt a- oder b-Amylen zu CO, CO_2, Essig-, Propion- und Buttersäure, c-Amylen zu CO_2, Ameisen- und Propionsäure.

Verbindungen des Amylens. Zur Darstellung der nachfolgenden Derivate diente meistens ein aus Fuselöl und $ZnCl_2$ bereitetes und also gemischtes Amylen. Es ist daher unentschieden, von welchem Amylen sie abstammen. In der Mehrzahl der Fälle hat man es gewiss mit einem Gemenge isomerer Körper zu thun.

Amylennitrosat $C_5H_{10}N_2O_4$ s. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Amylen und Nitrosylchlorid NOCl verbinden sich direkt. Verbindung $C_5H_{10}NOCl$ (Tönnies, *B.* 12, 169). — *D.* Man trägt langsam 10 ccm rauchende HCl in ein gut gekühltes Gemisch aus 11 ccm Amylen und 16 ccm Isoamylnitrit ein (Wallach, *A.* 245, 246). — Schmelzp.: 72—73° (W.). Geht, bei der Reduktion, in Amylamin $C_5H_{11}.NH_2$ über.

Amylenkaliumplatinchlorür $C_5H_{10}.PtCl_2.KCl + H_2O$. *B.* Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit $PtCl_4$ und Fällen mit Chlorkaliumlösung (Birnbaum, *A.* 145, 73). — Gelbe Blättchen, in Wasser ungemein leicht löslich.

Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}.ClS)_2$. *B.* Aus Amylen und ClS (Guthrie, *A.* 113, 270). — Hellgelbe dicke Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,149 bei 12°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig. Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung, aber mit alkoholischem Kali oder Ammoniak entsteht, beim Erwärmen unter 100°, **Disulfamylenoxydhydrat.** $C_{10}H_{20}S_2Cl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = C_{10}H_{22}S_2O_2 + 2NH_4Cl$. Dies ist eine orangegelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,049 bei 8°.
Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit PbO entsteht **Disulfamylenoxyd** $C_{10}H_{20}S_2O$, eine farblose, widerlich riechende, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,054 bei 13° (Guthrie, *A.* 113, 283). Ebenso wirkt Natriumalkoholat.
Beim Destilliren über Aetzkali liefert Amylenchlorosulfid Amylen und **Fusyldisulfid** $C_{10}H_{18}S_2$, eine bei 112° siedende Flüssigkeit, unlöslich im Wasser; spec. Gew. = 0,880 bei 13° (G., *A.* 113, 286). — Beim Kochen von Amylenchlorosulfid mit Alkohol und Zink bildet sich **Amylensulfid** $(C_5H_{10}S)_2$.
Durch Digeriren der alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit KCN oder KSCN entstehen **Amylendithiocyanid** $(C_5H_{10}CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,07 bei 13°), resp. **Amylendithio-dithiocyanid** $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,16 bei 13°) (*A.* 121, 112).
Zinkäthyl wirkt auf die ätherische Lösung des Chlorosulfids ein unter Bildung des Sulfids $C_{14}H_{30}S_2 = (C_5H_{10}.C_2H_5.S)_2$, eine bei 240—250° siedende Flüssigkeit.
Beim Erwärmen des Chlorosulfids mit koncentrirter Salpetersäure destillirt eine schwere grüne, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, **Nitroxamylen-Nitroxysulfid** $C_{10}H_{18}(NO_2)_2S$ (Guthrie, *A.* 121, 118).
Leitet man Chlorgas in Amylensulfochlorid, so entsteht **Tetrachloramylenchlorosulfid** $C_{10}H_{14}Cl_8S_2 = (C_5H_7Cl_4)_2S_2$, eine hellgelbe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,406 bei 16° (Guthrie, *A.* 116, 244).

Amylendichlorosulfid $C_5H_{10}Cl_2S$. *B.* Aus Amylen mit SCl_2 bei 0° (Guthrie, *A.* 13, 272). — Nicht flüchtiges Oel; spec. Gew. = 1,138 bei 14°.

5. Hexylen, Hexen C_6H_{12}.

1. ***5-α- oder Normalhexylen (Butyläthylen)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus normalem Hexylchlorid und alkoholischem Kali (Morgan, *A.* 177, 305; Schorlemmer, *A.* 199, 141). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, erst bei 100°, zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°).
Wahrscheinlich ist auch das in folgenden Reaktionen gebildete Hexylen Normalhexylen: aus zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl und Zinnnatrium (Würtz, *A.* 132, 306); bei der trocknen Destillation von Bogheadkohle (Williams, *A.* 108, 384); aus überhitztem Paraffin (Thorpe, Young, *A.* 165, 8).

2. ***4-β-Hexylen (s-Methylpropyläthylen)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$ (Hecht, Strauss, *A.* 172, 62). *B.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) (Erlenmeyer, Wanklyn, *A.* 135, 141) oder sekundärem Hexylchlorid (aus Petroleum) (Morgan, *A.* 177, 305; Cahours, Pelouze, *J.* 1863, 525) und alkoholischem Kali.
Siedep.: 67° bei 737,9 mm; spec. Gew. = 0,6997 bei 0° (H., S.). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt (Hecht, *B.* 11, 1152; Domac, *M.* 2, 313). Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) und mit $KMnO_4$ (Domac). Die Salpetersäure wirkt erst bei 85—90° leicht ein und erzeugt dann daneben noch Bernsteinsäure; $KMnO_4$ wirkt schon in der Kälte ein.

Beim Behandeln von Hexylen mit ClO_2 entstehen ebenfalls Essig- und Buttersäure, aber daneben als Hauptprodukt ein nur im Vakuum unzersetzt siedendes Oel $C_6H_{11}ClO$ (?), welches, beim Behandeln mit Eisessig und Eisen, in sekundären Hexylalkohol übergeht (DOMAC, *A.* 213, 124). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$. Verbindet sich mit HJ zu sekundärem Hexyljodid (Siedep.: 167—168°) und mit HClO zu dem sekundären Alkohol $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH(OH).CH_3$. Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. H_2O; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt.

3. ***3, 3-Dimethyl-1-Butylen, Pseudobutyläthylen*** $(CH_3)_3.C.CH:CH_2$. *B.* Aus Pinakolinjodid und Silberacetat oder bei der Destillation dieses Jodids mit Wasser (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339). — Siedep.: 70°. Bildet mit Brom ein krystallisirtes Bromid $C_6H_{12}.Br_2$. Verbindet sich in der Kälte mit HJ (zu Pinakolinjodid?).

4. ***Tetramethyläthylen*** $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Methylpseudobutyläthylen C_7H_{14}, bei 7—8stündigem Erhitzen von 10—12 g Trimethyläthylen C_5H_{10} mit (1 Mol.) CH_3J und etwas mehr als der theoretischen Menge Bleiglätte auf 220—230° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 380). Aus Dimethylisopropylcarbinoljodid und alkoholischem Kali (PAWLOW, *A.* 196, 124). — Siedep.: 73°; spec. Gew. = 0,712 bei 0° (P.). Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung, in der Kälte, Aceton (P.) und daneben Essigsäure und etwas Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ (BUTLEROW, *Ж.* 11, 219). Beim Auflösen in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen auf 60° entsteht Dihexylen. Liefert mit 1 Mol. Chlor Chlortetramethyläthylen.

5. ***4-Methyl-3-Penten, Dimethyläthyläthylen*** $(CH_3)_2.C:CH.C_2H_5$. *B.* Aus dem Jodid des Dimethylpropylcarbinols und alkoholischem Kali (JAWEIN, *A.* 195, 255). — Siedep.: 65—67° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,702 bei 0°, = 0,687 bei 19°. Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Giebt mit HJ ein bei 142° siedendes Jodid, welches mit Ag_2O wieder Dimethylpropylcarbinol liefert.

6. ***3-Methyl-3-Penten, α-Methyläthylpropylen*** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:CH.CH_3$. *B.* Aus Methyldiäthylcarbinoljodid mit alkoholischem Kali (TSCHAIKOWSKY, *J.* 1872, 350). Entsteht, neben C_6H_{14} und $C_6H_{13}.OH$, beim Behandeln von Methyl-β-Butylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$ mit Eisessig und Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 313). — Siedep.: 69,5—71° bei 760 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,712 bei 0°, = 0,698 bei 19° (JAWEIN, *A.* 195, 259). Verbindet sich mit HJ zu Methyldiäthylcarbinoljodid. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Ketone ($CH_3.CO.C_2H_5$?).

7. ***Methylpentanmethylen*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1, 5-Dibromhexan $CH_3.CHBr[CH_2]_3.CH_2Br$ mit fein vertheilten Natrium, in Gegenwart von Toluol (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 214). — Flüssig. Siedep.: 70—71°. Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit konc. HJ.

8. ***Hexylene aus Erdpech.*** Behandelt man rohes gechlortes Hexan mit alkoholischem Kali, so entstehen die beiden oben beschriebenen (α- und β-)Hexylene, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure trennen lassen. Genau ebenso verhält sich das Gemenge von Hexylenen, welches bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn gewonnen wird (LE BEL, *Bl.* 18, 167). Das in der Kälte mit HCl verbindbare Hexylen liefert ein Chlorid vom Siedep.: 115—117°, das andere ein Chlorid vom Siedep.: 122—124°.

9. ***Hexylen aus Fuselöl und*** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 228). — Siedep.: 60—70°. Derivate: $C_6H_{12}.HJ$ (Siedep.: 130—150°); $C_6H_{12}.H_2O$ (Siedep.: 130°); $C_6H_{12}.Br_2$ (Siedep.: 190—200°).

10. ***Aus Propylen (Dipropylen).*** *B.* Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). — Siedep.: 70—80°.

11. ***Aus Fischthran, durch Destillation von dessen Kalkseife.*** — Siedep.: 64—65°; spec. Gew. = 0,6938 bei 0° (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228).

12. ***Im Harzöl*** (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 227). — Siedep.: 67—70°.

6. Heptylen, Hepten C_7H_{14}.

1. ***Normales 6-Heptylen*** $CH_3(CH_2)_4.CH:CH_2$. *B.* Aus gechlortem Normalheptan durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (SCHORLEMMER, *A.* 136, 267; 166, 176), oder durch Ueberleiten über erhitzten Aetzkalk (MORGAN, *A.* 177, 307). Aus

rohem Chlorheptan $C_7H_{15}Cl$ entstehen so zwei Heptylene, von denen sich eins, schon in der Kälte, mit rauchender Salzsäure verbindet. Unverbunden bleibt Normalheptylen. Aus Oenanthylidenchlorid und Natrium (LIMPRICHT, *A.* 103, 86) entsteht wahrscheinlich Normalheptylen. — Siedep.: 98—99°; spec. Gew. = 0,7026 bei 19,5° (SCH.). Verbindet sich bei 120°, nicht in der Kälte, mit rauchender Salzsäure. Bildet mit HJ bei 120° das Jodid des Methylamylcarbinols (M.).

2. ***5-β-Heptylen*** $CH_3(CH_2)_3.CH:CH.CH_3$. *B.* Aus sekundärem Heptylchlorid (durch Chloriren von Normalheptan, neben dem normalen Chlorid entstanden) und Kaliumacetat (SCHORLEMMER, *A.* 166, 177) oder glühenden Aetzkalk (MORGAN, *A.* 177, 307). — Siedep.: 98°. Verbindet sich, bereits in der Kälte, mit rauchender Salzsäure zu Aethylbutylcarbinolchlorid. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Valeriansäure (SCHORLEMMER, THORPE, *A.* 217, 151).

3. ***2, 4-Dimethyl-3-Penten, Pseudoheptylen*** $(CH_3)_2.C:CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Oxyisocaprylsäure $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H$ mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 180° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 518; 1871, 268). Aus dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols mit alkoholischem Kali (PAWLOW, *A.* 173, 194). — Siedep.: 83 bis 84°: spec. Gew. = 0,7144 bei 0° (P.); = 0,6985 bei 14° (M.). Verbindet sich, schon in der Kälte, leicht mit HJ zu dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols.

4. ***3,4-Dimethyl-3-Penten, Trimethyläthyläthylen*** $(CH_3)_2.C:C\langle{}^{CH_3}_{CH_2.CH_3}$ (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — Siedep.: 75—80° (P.). Siedep.: 92—95° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,7355 bei 0°; = 0,7188 bei 21° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). Giebt ein flüssiges Bromid.

5. ***2,3,3-Trimethyl-1-Butylen, α-Methylpseudobutyläthylen*** $(CH_3)_3C.C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Pentamethyläthyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *Ж.* 7, 44). Beim Erhitzen von Trimethyläthylen C_5H_{10} mit CH_3J und PbO auf 225° (s. Tetramethyläthylen) ELTEKOW, *Ж.* 14, 382). — Siedep.: 78—80°. Riecht nach Campher und Terpentinöl. Verbindet sich begierig mit HJ zu PentamethyläthoIjodid. Geht, mit Wasser, etwas Salpetersäure und Weingeist in Berührung, in Pentamethyläthol über. Das Bromid $C_7H_{14}.Br_2$ liefert, beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser, einen Aldehyd $C_7H_{14}O$.

6. ***5-Methyl-2-Hexen*** (?) $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (?) (GRIMSHAW, *A.* 166, 167; SCHORLEMMER, *A.* 166, 177). Beim Zerlegen von gechlortem Aethylisoamyl oder Heptan (Siedep.: 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig bei 160° entstehen zwei Heptylene, von denen die Hauptmenge sich mit Salzsäure, schon in der Kälte, zu einem Chloride $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (?) (Siedep.: 140—142°) verbindet. Siedep. des Gemenges beider Heptylene; 91°; spec. Gew. = 0,7060 bei 16°.

Aus Methylisoamylcarbinoljodid entsteht, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, (dasselbe?) Heptylen vom Siedep.: 75—80° (ROHN, *A.* 190, 314). Es ist vielleicht $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$.

7. ***Aus Methyläthylpropylcarbinol*** (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — Siedep.: 90—95°.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht, neben Methyläthylpropylcarbinol, aus Aethylpropylketon, CH_3J und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 435). — Siedep.: 97,4° (kor.): spec. Gew. = 0,71812 bei 20°/0°; = 0,70879 bei 30°/0°; Molekularbrechungsvermögen = 32,93. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

Bromid $C_7H_{14}.Br_2$. Spec. Gew. = 1,5691 bei 0°; = 1,5456 bei 20°/0° (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 435).

8. ***Aus Fuselöl*** und $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *Bl.* 5, 307 [1863]). — Siedep.: 80—85°. Das Bromid $C_7H_{14}.Br_2$ siedet bei 110° bei 20 mm.

9. ***Heptylen in der Harzessenz.*** *D.* Wird vom beigemengten Toluol u. s. w. durch Schütteln mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und dann mit $^1/_5$ Volumen rauchender Schwefelsäure getrennt (RENARD, *Bl.* 39, 540). — Siedep.: 95—98°; spec. Gew. = 0,742.

10. ***Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 229). — Siedep.: 94,1° (kor.).

11. ***Bei der trocknen Destillation bituminöser Schiefer*** (LAURENT, *A.* 25, 284). — Siedep.: 80—85°.

12. ***Im Steinöl von Amiano*** (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresber.* 21, 470). — Siedep.: 80—88°.

13. ***Aus Oenanthol und Kalk*** (FITTIG, *A.* 117, 77). — Siedep.: 95—100°.

14. ***Aus überhitztem Paraffin*** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 11). — Siedep.: 94—97°.

7. Oktylen (Okten, Caprylen) C_8H_{16}.

1. ***Normales Caprylen*** (?) $CH_3(CH_2)_5.CH:CH_2$. *B.* Aus normalem Oktylalkohl mit Jod und rothem Phosphor (MÖSLINGER, *A.* 185, 52). — Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 0,7217 bei 17° (M.). Siedep.: 124,6° bei 769,6 mm; spec. Gew. bei 124,6° = 0,6306; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,080 (R. SCHIFF, *A.* 223, 65). Kritische Temperatur: 298,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

2. ***s-Diisopropyläthylen*** $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Diisopropylglykol $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ liefert, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140°, ein Jodid, aus welchem, durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali, Diisopropyläthylen hervorgeht (FOSSECK, *M.* 4, 673). — Flüssig. Siedep.: 116—120°.

3. ***Diisobutylen*** $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von Isobutylen oder von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure (BUTLEROW, *A.* 189, 44). Aus Isobutylen + Trimethylcarbinoljodid und CaO bei 100° (LERMONTOW, *A.* 196, 118). — *D.* 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) und 1 Vol. flüssiges Isobutylen werden in ein Rohr eingeschmolzen, und sobald (nach einem bis zwei Tagen) Lösung eingetreten ist, einen Tag lang auf 100° erhitzt. — 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure (derselben Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf 100° erwärmt. I. $(CH_3)_3.C.OH = (CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O$ und II. $(CH_3)_2.C:CH_2 + (OH).C(CH_3)_3 = H_2O + (CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$. — Siedep.: 102,53° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,734 bei 0°, = 0,715 bei 25°. Verbindet sich leicht mit HJ und mit HCl bei 100° zu Estern des Isodibutols $(CH_3)_3.C.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. Chromsäuregemisch oxydirt, in der Kälte, wesentlich zu Aceton und zu Trimethylessigsäure. Daneben werden Essigsäure, Oktylsäure und ein Keton $(CH_3)_3.C.CH_2.CO.CH_3$ gebildet. Mit Kaliumpermanganat entstehen, neben etwas Trimethylessigsäure, Oxyoktenol $C_8H_{16}O_2$ und Oxyoktylsäure $C_8H_{16}O_3$.

4. ***Diisobutylen.*** *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein erwärmtes Gemisch aus Isobutylalkohol $ZnCl_2$ (MALBOT, GENTIL, *B.* 22, [2] 402). — Siedep.: 110—113°.

Dasselbe (?) ***Diisobutylen*** entsteht beim Erhitzen von 100 Thln. Isobutylalkohol mit 100 Thln. $ZnCl_2$ und 4—5 Thln. Isobutylchlorid (MALBOT, GENTIL, *A. ch.* [6] 19, 394). — Flüssig. Siedep.: 110—113°. Verbrennungswärme = 1252,5 Cal. (MALBOT, *Bl.* [3] 2, 482). Liefert mit Chlor hauptsächlich das Chlorid $C_8H_{15}Cl_3$.

5. ***Isobutylbutylen*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CH_3$ (?). *B.* Bei langsamem Destilliren von α-Methylisobutylparakonsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$ (mit Brücke O——CO) (FEIST, *A.* 255, 116). — Flüssig. Siedep.: 111,5—112,5°. — Liefert ein flüssiges Bromid $C_8H_{16}.Br_2$.

6. ***4-Methyl-4-Hepten, Methylpropylbutylen*** $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).C_3H_7$. *B.* Aus Butyron, CH_3J und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 444). — Siedep.: 120,4° (kor.); spec. Gew. = 0,73138 bei 20°/0°; = 0,72287 bei 30°/0°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

7. ***4-Methyl-3-Aethyl-3-Penten, s-Dimethyldiäthyläthylen*** $(CH_3)_2C:C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylisopropylcarbinolchlorid und alkoholischem Kali (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 172). — Flüssig. Siedep.: 114,5—116,5° bei 741 mm.

8. ***1, 2-Methyläthylpentamethylen*** $\overset{\displaystyle CH(CH_3).CH.CH_2.CH_3}{CH_2.CH_2.CH_2}$ (ringförmig). *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Jodids $CH_3.CH\langle{}^{CH.CHJ.CH_3}_{C_3H_6}$ mit höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 240—250° (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 250). — Flüssig. Siedep.: 124°.

9. ***Kohlenwasserstoff*** $C_3H_7.C(C_2H_5).CH.CH_3$ oder $(C_2H_5)_2.C:CH.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Diäthylpropylcarbinol, aus Aethylpropylketon, C_2H_5J und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 442). — Siedep.: 119,4° (kor.); spec. Gew. = 0,73645 bei 20°/0°; = 0,72598 bei 30°/0°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

10. ***Aus Methylhexylcarbinol*** (aus Ricinusöl) und $ZnCl_2$ (BOUIS, *A.* 92, 396). Entsteht auch bei der Destillation von sekundärem Oktylbromid $CH_3.CH(C_6H_{13})Br$ oder beim Behandeln dieses Bromids mit alkoholischem Kali (LACHOWICZ, *A.* 220, 185). — Siedep.: 125°; spec. Gew. = 0,723 bei 17° (BOUIS). Siedep.: 122,5—123,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,7197 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: μ_α = 1,41063 (BRÜHL, *A.* 235, 11).
Ist vielleicht identisch mit normalem.

Bei anhaltendem Behandeln von Methylhexylcarbinol mit Vitriolöl entsteht über 250° siedendes Metaoktylen $(C_8H_{16})_x$; spec. Gew. = 0,814 bei 15° (Bouis).

11. ***Aus Pelargonsäure*** durch Destillation mit Natronkalk (Cahours, *J.* 1850, 402). Siedep.: 105—110°; spec. Gew. = 0,708 bei 16°.

12. ***Aus gechlortem Petroleum-Oktan*** (Siedep.: 119°) mit Natrium (Schorlemmer, *A.* 125, 113) oder mit Kaliumacetat und Alkohol (Pelouze, Cahours, *J.* 1863, 529). Siedep.: 115—117° (Sch.), 118—120° (P., C.).

13. ***Aus Fuselöl und*** $ZnCl_2$ (Würtz, *A.* 128, 230). — Siedep.: 120°.

14. ***Oktylen in der Harzessenz*** (Renard, *Bl.* 39, 541). — Siedep.: 120—123°. Spec. Gew. = 0,764.

15. ***Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran*** (Warren, Storer, *A.* 1868, 230). — Siedep.: 125,2° (kor.); spec. Gew. = 0,7396 bei 0°.

16. ***Durch Lösen von Gusseisen*** in HCl (Cloëz, *B.* 7, 823). — Siedep.: 118 bis 124°.

17. ***Aus gechlortem Diisobutyl*** mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 200°, neben Oktylacetat (Carleton, *B.* 10, 908). — Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,7526 bei 16°.

18. ***Aus überhitztem Paraffin*** (Thorpe, Young, *A.* 165, 14). — Siedep.: 122 bis 125°.

19. ***Aus Oenanthol und Kalk*** (Fittig, *A.* 117, 77). — Siedep.: 122—125°; spec. Gew. = 0,737 bei 20°.

20. ***Aus Anethol*** $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ und Jodwasserstoffsäure entsteht bei 260° ein bei 150° (?) siedender Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (Landolph, *B.* 9, 725).

8. Nonylen, Nonen C_9H_{18}.

1. ***Nonylen.*** *B.* Aus Aethyldipropylcarbinoljodid und alkoholischem Kali (Sokolow, *J. pr.* [2] 39, 446). — Siedep.: 139,5° (kor.); spec. Gew. = 0,74333 bei 20°/0°; = 0,73449 bei 30°/0°.

2. ***7-Methyl-7-Okten*** $CH_3.C(C_6H_{13}):CH_2$. *B.* Entsteht, neben Nonylalkohol, beim Erhitzen des entsprechenden Nonylaminhydrochlorids mit $AgNO_2$ (Freund, Schönfeld, *B.* 24, 3359). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 141,5—143°.

3. ***1, 2- (o-) Methyläthylhexamethylen*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Alkohols $C_7H_{13}.CH(OH).CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 230—240° (Kipping, Perkin, *Soc.* 57, 25). — Flüssig. Siedep.: 150—152°.

4. ***Propylhexamethylen*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.C_3H_7\\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) und Phosphor auf 230° (Bamberger, Lengfeld, *B.* 23, 1158). — Flüssig. Siedep.: 146 bis 148° bei 720 mm.

5. ***1, 2-Dimethylheptamethylen*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CH_3\\CH_2.CH_2.\dot{C}H.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxydimethylheptamethylen mit HJ (spec. Gew. = 1,96) erst auf 100° und dann 8 bis 10 Stunden lang auf 230—260°, unter Zusatz von etwas rothem Phosphor (Kipping, Perkin, *Soc.* 59, 227). — Flüssig. Siedep.; 153°.

6. ***Aus überhitztem Paraffin*** (Thorpe, Young, *A.* 165, 18). — Siedep.: 145—148°.

7. ***Nonylen in der Harzessenz*** (Renard, *Bl.* 39, 541). — Siedep.: 147—150°; spec. Gew. = 0,787.

8. ***Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife*** (Warren, Storer, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 153° (kor.); spec. Gew. = 0,7618 bei 0°.

9. ***Aus Oelsäure.*** Bei der Destillation von vorher mit Schwefelsäure behandelter Oelsäure (Olivenöl) erhielt Frémy (*A.* 20, 63) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} im unreinen Zustande: C_6H_{12} (Siedep.: 55°), C_9H_{18} (Siedep.: 110°).

10. ***Aus bituminösen Schiefern,*** durch trockne Destillation (Laurent, *A.* 25, 285). — Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,753 bei 12°.

11. ***Aus Fuselöl und*** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 232). — Siedep.: 140°.

12. ***Aus Oenanthol und Kalk*** (FITTIG, *A.* 117, 78). — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°.

13. ***Aus gechlortem Petroleum-Nonan*** (LEMOINE, *Bl.* 41, 165). — Siedep.: 133 bis 136°. Spec. Gew. = 0,853 bei 18,4°.

9. Dekylen, Deken $C_{10}H_{20}$.

1. ***Normaldekylen*** (?). *B.* Beim Destilliren, unter einem Drucke von 50 mm, von 2 Thln. getrocknetem undekylensaurem Baryum mit 1 Thl. gepulvertem Natriumäthylat (GROSJEAN, *B.* 25, 478). — Flüssig. Siedep.: 172°; 87—88° bei 50 mm; spec. Gew. — 0,7630 bei 0°; = 0,7398 bei 30°.

Dibromid $C_{10}H_{20}Br_2$. Flüssig. Siedep.: 145° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,3841 bei 0°; = 1,3512 bei 30° (GROSJEAN, *B.* 25, 479).

2. ***Hexylbutylen*** $C_6H_{13}.CH:CH.C_2H_5$ (?). *B.* Bei der Destillation von α-Methylhexylparakonsäure $C_6H_{13}.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$ (mit Brücke —O——CO) (RIECHELMANN, *A.* 255, 135). — Flüssig. Siedep.: 160—161°. — Liefert ein flüssiges Bromid $C_{10}H_{20}Br_2$.

3. ***Diamylen.*** *B.* Aus Isoamylalkohol (Fuselöl) und P_2O_5 (CAHOURS, *A.* 30, 295) oder mit $ZnCl_2$ (BALARD, *A.* 52, 316). Aus Fuselölamylen (Trimethyläthylen, WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 7, 165) und $ZnCl_2$ bei 100° (BAUER, *J.* 1861, 660) oder durch Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A.* 128, 311). Kann aus dem Gemisch der Amylene, welche aus Isoamyljodid und Kali gewonnen werden, durch Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden werden (LEBEDEW, *Ж.* 7, 246). — *D.* 1 Vol. Amylen wird mit 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64 (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° geschüttelt (ERLENMEYER, *Z.* 1865, 362; SCHNEIDER, *A.* 157, 207).

Das Diamylen aus Trimethyläthylen siedet bei 154—156°; spec. Gew. = 0,7845 bei 0°, = 0,7715 bei 20° (WYSCHNEGRADSKY). Die Siedepunkte: 160° (BALARD), 165° (BAUER) beziehen sich auf Diamylen, das aus rohem Fuselöldiamylen erhalten und also ein Gemenge war. Chromsäuregemisch bildet mit Diamylen: Aceton, Essigsäure, Amethensäure $C_7H_{14}O_2$ und ein indifferentes Oel (Keton?) $C_{10}H_{20}O$ (PAWLOW, *Ж.* 9, 75), das bei 190—195° siedet, spec. Gew. = 0,9402 bei 0°, und durch weitere Oxydation in CO_2, Essigsäure und Amethensäure übergeht (SCHNEIDER). Dasselbe Oel entsteht aus Diamylenbromid, Wasser und Bleioxyd bei 150° (ELTEKOW, *Ж.* 10, 229).

Konstitution nach BUTLEROW (*Ж.* 9, 76): $(CH_3)_2.C:C(CH_3).C(CH_3)_2(C_2H_5)$.

4. ***Dekylen.*** *B.* Findet sich unter den Destillationsprodukten von einfach-gebromtem Diisoamyl (LACHOWICZ, *A.* 220, 177). — Flüssig. Siedep.: 163,7° (kor.) bei 744 mm; spec. Gew. = 0,7387 bei 20°. In Eisessig beträchtlich leichter löslich als Diisoamyl. Löst sich völlig in verdünnter Schwefelsäure (1 : 1).

5. ***Aus überhitztem Paraffin*** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 22). — Siedep.: 170 bis 172°.

6. ***Aus dem Erdöl von Burmah*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 175,8° (kor.); spec. Gew. = 0,823 bei 0°.

7. ***Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 174,6° (kor.); spec. Gew. = 0,7912 bei 0°.

8. ***Aus gechlortem (Petroleum-)Dekan.*** — Siedep.: 158—160° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530). Spec. Gew. = 0,855 bei 14° (LEMOINE, *Bl.* 41, 165).

9. ***Aus Campher und*** $ZnCl_2$ oder Jod: ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2257; vrgl. *B.* 11, 151.

10. Undekylen $C_{11}H_{22}$.

1. ***Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 195,4° (kor.); spec. Gew. = 0,7909 bei 0°.

2. ***Im Erdöl von Burmah*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 195,9° (kor.); spec. Gew. = 0,8398 bei 0°.

3. ***Aus überhitztem Paraffin*** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 23). — Siedep.: 193 bis 195°.

4. ***Aus Hendekatylbromid*** $C_{11}H_{23}Br$ (aus Rautenöl). Bei der Destillation desselben entsteht Hendekatylen $C_{11}H_{22}$, das bei 192—193° siedet (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

11. Duodekylen $C_{12}H_{24}$.

1. ***11-Normaldodekylen*** $CH_3(CH_2)_9.CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von Palmitinsäureduodekylester unter einem Druck von 600 mm (KRAFFT, *B.* 16, 3020). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —31,5°. Siedep.: 96° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7732 bei 0°/4°; = 0,7620 bei 15°/4°; = 0,7511 bei 30°/4°.

2. ***Triisobutylen*** $(CH_3)_2.C:C.(C[CH_3]_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Isobutylen mit Schwefelsäure (BUTLEROW, *B.* 6, 561). Aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethylcarbinoljodid und Kalk bei 100° (LERMONTOW, *Ж.* 10, 238; *A.* 196, 119). Durch Schütteln von tertiärem Butyljodid $(CH_3)_3.CJ$ mit Zinkoxyd, in der Kälte (DOBBIN, *Soc.* 37, 239). Dasselbe (?) Triisobutylen entsteht beim Erhitzen von 100 Thln. Isobutylalkohol mit 100 Thln. $ZnCl_2$ und 4—5 Thln. Isobutylchlorid (MALBOT, GENTIL, *A. ch.* [6] 19, 394). — *D.* Man leitet Isobutylen durch Kaliapparate, welche mit Schwefelsäure (5 Thle. koncentrirte Schwefelsäure, 1 Thl. H_2O) gefüllt sind, und kühlt die Säure mäfsig ab. Das meiste Triisobutylen scheidet sich ölförmig auf der Säure ab (BUTLEROW, *Ж.* 11, 198). — Bleibt bei —30° flüssig. Siedep.: 177,5—178,5° (L.). Spec. Gew. = 0,774 bei 0°, = 0,746 bei 50° (B.). Verbrennungswärme = 1858,9 Cal. (MALBOT, *Bl.* [3] 2, 482). Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Verbindet sich träge mit Haloïdsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Additions- und Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten Essigsäure, Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$, Methyldibutylessigsäure $C_{11}H_{22}O_2$, indifferente Oele ($C_{11}H_{20}O_2$? u. a.) und wenig Aceton $CO(CH_3)_2$ auf. Mit Kaliumpermanganatlösung erhält man keine Methyldibutylessigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethylessigsäure und indifferente Oele.

3. ***Dihexylen.*** *B.* Aus dem Hexylen (aus Methyldiäthylcarbinol) und Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) im Kältegemisch (JAWEIN, *A.* 195, 261). – Siedep.: 196 bis 199°; spec. Gew. = 0,809 bei 0°, = 0,798 bei 19°.

4. ***Dihexylen.*** *B.* Aus Dimethyläthyläthylen und Schwefelsäure (JAWEIN, *A.* 195, 261). — Siedep.: 193—197°; spec. Gew. = 0,795 bei 0°; = 0,786 bei 19°.

5. ***Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 212,6° (kor.); spec. Gew. = 0,8361 bei 0°.

6. ***Im Erdöle von Burmah*** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 208,3—214,6° (kor.).

12. Tridekylen $C_{13}H_{26}$.

V. Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 232). — Siedep.: 232,7° (kor.); spec. Gew. = 0,8445 bei 0°.

13. Normaltetradekylen $C_{14}H_{28} = CH_3(CH_2)_{11}.CH:CH_2$.

B. Bei der Destillation von Palmitinsäuretetradekylester unter einem Druck von 500 mm (KRAFFT, *B.* 16, 3021). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —12°; Siedep.: 127° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7852 bei 0°/4°; = 0,7745 bei 15°/4°; = 0,7638 bei 30°/4°.

14. Triamylen $C_{15}H_{30}$.

B. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — Siedep.: 245—248°; spec. Gew. = 0,8139. Riecht terpentinölähnlich. Verbindet sich bei —17° mit Brom zu Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in HBr und Benylen $C_{15}H_{28}$ (Siedep.: 223—228°) zerfällt (BAUER, *A.* 137, 249; 147, 254). Benylen verbindet sich mit Brom, und das resultirende Bromid $C_{15}H_{28}Br_2$ wird durch alkoholisches Kali in HBr und $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 220°) gespalten.

15. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$.

1. ***Ceten*** $CH_3(CH_2)_{13}.CH:CH_2$. *B.* Durch Destillation von Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ mit P_2O_5 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 19, 292) oder von Cetylchlorid (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei +4° (KRAFFT, *B.* 16, 3022). Siedep.: 274° (T.). Spec. Gew. = 0,7893 bei 15,2°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 154—155° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,7915 bei 4°/4°; = 0,7839 bei 15°/4°: = 7686 bei 37,1°/4° (KRAFFT). Verbindet sich mit Brom zu öligem Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in HBr und Bromceten $C_{16}H_{31}Br$ zersetzt wird. Bromceten, mit Natriumalkoholat

oder Aetzkalk destillirt, giebt Cetylen $C_{16}H_{30}$ (Siedep.: 283—285°). Dieses nimmt direkt zwei Atome Brom auf, aber beim Behandeln von Cetylenbromid $C_{16}H_{30}Br_2$ mit alkoholischem Kali tritt wieder Ceten $C_{16}H_{32}$ auf (CHYDENIUS, *A.* 143, 267).

Ceten verbindet sich mit SO_3 zu Solfocetensäure $C_{16}H_{31}.SO_3H$, eine wasserähnliche Masse, die bei 18° schmilzt und sich nicht in Wasser löst. Ihr Kaliumsalz $C_{16}H_{31}.SO_3K$ krystallisirt in Blättchen, löst sich in 98—99 Thln. Wasser und schmilzt bei 105—106° (LASARENKO, *B.* 7, 125).

2. ***Aus Azelaïnsäure*** bei der Destillation mit Baryt, neben Heptan (SCHORLEMMER, *A.* 136, 265). — Nadeln. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 283—285°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

16. Heptadekylen $C_{17}H_{34}$. *B.* Beim Destilliren von elaïdinsaurem Baryum mit $CH_3O.Na$ (MAI, *B.* 22, 2135). — Flüssig. Siedep.: 160° bei 9,5 mm; spec. Gew. = 0,8042 bei 0°; = 0,8006 bei 6°; = 0,7977 bei 10°.

17. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{36}$.

1. ***Normaloktadekylen*** $CH_3(CH_2)_{15}.CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von Palmitinsäureoktadekylester unter einem Druck von 120—140 mm (KRAFFT, *B.* 16, 3024). — Krystalle. Schmelzp.: 18°. Siedep.: 179° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,7910 bei 18°/4°; = 0,7881 bei 22,1°/4°; = 0,7790 bei 35,6°/4°.

2. ***Anthemen.*** *V.* In den Blüthen von Anthemis nobilis (NAUDIN, *Bl.* 41, 484). — *D.* Die Blüthen werden mit Ligroïn ausgezogen, die Ligroïnlösung verdunstet und der Rückstand in die Kälte gestellt. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man wiederholt aus absolutem Alkohol um. — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Siedep.: 440°. Spec. Gew. = 0,942 bei 15°. Geruch- und geschmacklos. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 25° 0,333 Thle. Löslich in Aether, CS_2 u. s. w.

3. ***Hexapropylen*** (?). *B.* Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). — Siedep.: 330—340°.

18. Tetraamylen $C_{20}H_{40}$.

B. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — Siedep.: 390—400°; spec. Gew. = 0,8710 bei 0°.

19. Ceroten $C_{27}H_{54}$.

1. ***Aus Wachs.*** *B.* Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Cerotinsäure (BRODIE, *B.* 67, 210). — Paraffinartige Masse; Schmelzp.: 57—58°. Giebt mit Chlor $C_{27}H_{35}Cl_{19}$, $C_{27}H_{33}Cl_{21}$.

2. ***Im Wiesenheu*** (KÖNIG, KIESOW, *B.* 6, 500). — Krystalle; Schmelzp.: 65—66°. Ist vielleicht $C_{20}H_{42}$.

20. Melen $C_{30}H_{60}$.

B. Durch Destillation von Bienenwachs (Palmitinsäuremyricylester) (ETTLING, *A.* 2, 255; BRODIE, *A.* 71, 156). — Krystalle; Schmelzp.: 62°. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Thle. und beim Sieden 3,6 Thle. Melen.

Schweres Weinöl. Bei der Darstellung von Aether, aus Alkohol und Schwefelsäure, geht zuletzt ein bei hoher Temperatur siedendes Oel über. Dasselbe Oel entsteht bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Calcium und bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefelsäurediäthylester (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 259) und Alkylenen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so geht der Schwefelsäureester in Lösung, und es bleiben flüssige Alkylene zurück. Durch Abkühlen werden daraus säulenförmige Krystalle $C_nH_{2n}(C_{16}H_{32}?)$ abgeschieden, die bei 110° schmelzen und bei 260° sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das von den Krystallen abfiltrirte Oel ist auch C_nH_{2n} zusammengesetzt; es siedet bei 280° und wird bei —35° fest. Spec. Gew. = 0,921 (SERULLAS, *A. ch.* [2] 39, 152; *Berz. Jahresber.* 9, 252).

Leichtes Weinöl. Bei der Darstellung von Aethyläther im Grofsen sammelt sich in der Schwefelsäure ein Oel an, das leichter als Wasser ist (spec. Gew. = 0,90) und von 150° bis über 300° siedet. Es besteht aus Aethern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen. Die Hauptmenge siedet bei 150—170° und hält Aethylamyläther, Diamylen, Aethylamylketone und Methylhexylketon (HARTWIG, *J. pr.* [2] 23, 449).

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Den Chloriden (Bromiden, Jodiden) der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und ebenso den Haloïdderivaten $C_nH_{2n-1}Cl$ u. s. w. der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann durch überschüssiges alkoholisches Kali, bei höchstens 120° oder besser durch festes Kali (s. u.), sämmtliches Haloïd in Form von Haloïdwasserstoffsäure entzogen werden. Am geeignetsten zu dieser Reaktion sind die Bromide. $C_nH_{2n}.Br_2 = C_nH_{2n-2} + 2HBr$. Das austretende Bromatom entzieht einem benachbarten Kohlenstoffatome Wasserstoff, und es tritt dadurch eine innigere Bindung der Kohlenstoffatome ein. Diese Bindung kann eine ein- und dreifache, oder eine zwei- und zweifache sein. $C_3H_4 = CH_3.C:CH$ oder $= CH_2:C:CH_2$. Es entstehen demnach zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2}, die sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von Silberoxyd ($AgNO_3$) oder Kupferchlorür von einander unterscheiden. Nur die Kohlenwasserstoffe mit dreifach gebundenem Kohlenstoff bewirken in jenen Lösungen Niederschläge von $C_nH_{2n-3}Ag$ oder $(C_nH_{2n-3})_2Cu_2$. Mineralsäuren (HCl u. a.) und ebenso Cyankalium scheiden aus diesen Niederschlägen wieder die Kohlenwasserstoffe ab. $C_nH_{2n-3}Ag + HCl = C_nH_{2n-2} + AgCl$. Am vollständigsten werden die Kohlenwasserstoffe R.C:CH durch eine gesättigte Lösung von $AgNO_3$ in Alkohol (von 95%) gefällt (Béhal, *A. ch.* [6] 15, 423). Die Niederschläge sind meist krystallinisch und halten $AgNO_3$. Sie lösen sich in überschüssigem, alkoholischem Silbernitrat, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Findet sich in dem Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$, Bromide u. s. w., neben dem Haloïde kein Wasserstoff, so ist natürlich auch ein Austritt von Haloïdwasserstoff nicht möglich. Eine Reaktion zwischen dem $C_2H_{2n-1}Cl$ und alkoholischem Kali findet indessen dennoch statt, es wird KCl abgeschieden, aber statt eines Kohlenwasserstoffes entsteht ein gemischter Aether:

$$(CH_3)_2.C:CHCl + KOH + C_2H_5.OH = (CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.CH_2Cl + KOH + C_2H_5.OH = \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.CH_2.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

Den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann auch direkt das Haloïd entzogen werden. So entsteht aus Allyljodid und Natrium Diallyl. $2C_3H_5J + Na_2 = C_6H_{10} + 2NaJ$. Aus Chloroform entsteht, auf dieselbe Weise, Acetylen. $2CHCl_3 + 6Na = C_2H_2 + 6NaCl$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen ferner: 1. bei der Elektrolyse der ungesättigten zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. $C_nH_{2n-4}O_4 = H_2 + 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-6}$.

2. Mehrere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (C_2H_2, C_4H_6, C_6H_{10}, $C_{10}H_{18}$) entstehen beim Zerlegen (Vergasen) organischer Substanzen in der Hitze.

3. Beim Behandeln der (tertiären) Alkohole $C_nH_{2n}O$ mit verdünnter Schwefelsäure. $C_3H_5.C(CH_3)_2.OH = C_6H_{10} + H_2O$.

4. Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Butyron $(C_3H_7)_2.CO$ und Pfefferminzcampher $C_{10}H_{19}.OH$ sind auch Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} erhalten worden.

Abscheidung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} aus ihren Bromiden s. S. 109.

Wie in den Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} sind auch in der Reihe C_nH_{2n-2} die Anfangsglieder (C_2H_2 und C_3H_4) gasförmig; fast alle übrigen Homologen sind flüssig, feste Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} giebt es nur wenig: $C_{10}H_{18}$, $C_{20}H_{38}$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} verbinden sich direkt mit zwei oder vier Atomen eines Haloïds, mit 1 oder 2 Mol. HCl, HBr, HJ, HClO u. s. w. Lagern sich 2 Mol. Haloïdsäure an C_nH_{2n-2} an, so gehen beide Haloïdatome an dasselbe Kohlenstoffatom. $CH:CH + 2HJ = CH_2:CHJ + HJ = CH_3.CHJ_2$.

Eine Anlagerung von Wasser an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} gelingt zuweilen ganz wie bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}. Acetylen C_2H_2 und Allylen $CH_3.C:CH$ lösen sich in Vitriolöl; kocht man die Lösungen mit Wasser, so entstehen Aldehyd, resp. Aceton. $CH:CH + H_2O = CH_3.CHO$, $CH_3.C:CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, welche zwei Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten, erzeugen in den wässerigen (und sogar sauren) Lösungen von Sublimat, Quecksilbersulfat oder Quecksilberacetat nicht explosive Niederschläge, aus welchen Säuren Additionsprodukte von Wasser an die Kohlenwasserstoffe abscheiden. Mit Acetylen entsteht hierbei Aldehyd, die Homologen des Acetylens liefern aber Ketone (Kutscherow, *B.* 17, 13). I. $CH:CH + H_2O = CH_3.CHO$. — II. $2CH_3.C:CH + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2 + 6HCl = 2CH_3.CO.CH_3 + 6HgCl_2 + H_2O$. Leitet man Allylen C_3H_4 in eine warme (90—95°) Lösung von Sublimat, so erfolgt die Bildung von Aceton sofort, und ein und dieselbe Menge Sublimat kann fort und fort Allylen in Aceton umwandeln. Der zuerst entstehende Niederschlag ist offenbar keine einfache Allylenverbin-

dung, denn er wird durch Brom zersetzt, ohne dass dabei Allylenbromid entsteht. KUTSCHEROW ertheilt diesen Niederschlägen die Konstitution:

$$\begin{array}{l} Hg.C(CH_3).O.C(CH_3).O \\ |\quad \dot{C}H:Hg \quad \dot{C}H:Hg\dot{O}. \\ Cl_2.HgCl_2——HgCl_2.\dot{H}g \end{array}$$

Wie Sublimat, aber schwächer, wirkt auch $HgBr_2$ auf Allylen u. s. w. ein, während mit HgJ_2 keine Reaktion erfolgt. Wendet man HgO oder alkalische Lösungen von HgJ_2 u. s. w. an, so entstehen die gewöhnlichen Metallderivate, z. B. $(C_3H_3)_2Hg$.

Kohlenwasserstoffe von der Form C:C—C:C—, z. B. Diallyl $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ werden von $KMnO_4$ ebenso oxydirt wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, d. h. an jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom lagert sich ein Hydroxyl an (WAGNER, *B.* 21, 3346). Aus Diallyl entsteht Hexylerythrit $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$.

Molekulare Umlagerungen. Die Homolgen des Acetylens von der Formel R.C:CH, wo R ein primäres oder sekundäres Radikal ist, wandeln sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, in isomere Kohlenwasserstoffe um (FAWORSKY, *Ж.* 19, 427). Propylacetylen $CH_3.CH_2.CH_2.C:CH$ wandelt sich um in $CH_3.CH_2.C:C.CH_3$, Isopropylacetylen $(CH_3)_2.CH.C:CH$ in $(CH_3)_2.C:C:CH_2$. Bei einem normalen Radikal $R_1.CH_2$— bleibt also die dreifache Bindung bestehen, bei einem sekundären $R_2.CH$— (z. B. Isopropyl) geht die dreifache Bindung der Kohlenstoffatome in die doppelte über. Ist R in R.C:CH ein tertiäres Radikal (z. B. $[CH_3)_3.C.C:CH]$, so findet, durch alkoholisches Kali, keine Umlagerung statt. a- oder s-Allylen liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, den Aether $C_2H_5O.C_3H_5$. Die monosubstituirten Derivate des s-Allylens $CH_2:C:CH_2$ wandeln sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in disubstituirte Derivate des Acetylens um. $CH_3.CH:C:CH_2 = CH_3.C:C.CH_3$ (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 44, 236).

Homologe des Acetylens mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome liefern, beim Erhitzen mit Natrium, Natriumverbindungen von der Form R.C:CNa. So wandelt sich Dimethylallen $(CH_3)_2.C:C:CH_2$ in Isopropylacetylennatrium $(CH_3)_2.CH.C:CNa$ um (FAWORSKY, *Ж.* 19, 553). Eine gleiche Umwandlung (durch Natrium) erleiden die Dialkylderivate $R.C:CR_1$ des Acetylens (F.). Aus Methyläthylacetylen $CH_3.C:C.CH_2.CH_3$ und Natrium entsteht Propylacetylennatrium $CH_3.CH_2.CH_2.C:CNa$; aus Methylpropylacetylen $CH_3.C:C.C_3H_7$ (und Na): Butylacetylen $C_4H_9.C:CH$. Führt man die Reaktion im geschlossenen Rohr aus, so entweicht fast gar kein Wasserstoff, weil dieser offenbar zur Bildung von stärker hydrogenisirten Kohlenwasserstoffen verwendet wird. $3CH_3.C:C.C_2H_5 + Na_2 = 2C_3H_7.C:CNa + CH_3.CH:CH.C_2H_5$.

Nomenklatur. BAEYER (*Privatmitth.*) schlägt vor, nur jenen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} die Endung „*in*" zu lassen, in welchen eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome vorkommt. Kohlenwasserstoffe mit zweifacher Bindung der Kohlenatome erhalten die Endung „*diën*". Den Ort der mehrfachen Bindung bezeichnet man nach dem Kohlenstoffatome, wo diese Bindung beginnt.

$CH_3.C:C.CH_3$	$CH:C.CH_2.CH_3$	$CH_2:CH.CH:CH_2$
4 3 2 1	4 3 2 1	4 3 2 1
2-Butin	3-Butin	1, 3-Butadiën

Man zählt von rechts nach links und verlegt die mehrfache Bindung möglichst an das linke Ende der Reihe.

Die Homologen benennt man nach dem längsten Stammkohlenwasserstoff und verlegt die Seitenketten (k) möglichst nahe an das linke Ende der Reihe.

CH_3	C_2H_5
$CH_3.\dot{C}H.C:CH$	$CH_3.\dot{C}H:C.CH_2.CH:CH_3$
4 3 2 1	6 5 4 3 2 1
3-Methyl-1-Butin	4-Aethyl-1, 4-Hexadiën.

1. Acetylen C_2H_2 = CH:CH.

B. Beim Behandeln der schwarzen Masse (Kohlenoxydkalium), welche bei der Darstellung von Kalium (aus Potasche und Kohle) erhalten wird, mit Wasser (E. DAVY, *A.* 23, 144). Beim Durchleiten von Aethylen oder der Dämpfe von Weingeist, Holzgeist, Aether u. s. w. durch eine glühende Röhre; daher auch im Leuchtgase (0,06%). Bei der Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Aethylen oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 67, 52). Bei der unvollständigen Verbrennung der Dämpfe von Aether, Amylen u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 413) oder von Leuchtgas im Innern eines BUNSEN'schen Brenners (RIETH, *Z.* 1867, 599). Beim Durchleiten von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen, welche durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht sind (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 143). Beim Behandeln von Bromäthylen C_2H_3Br

oder Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2$ mit alkoholischem Kali oder mit Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ (SAWITSCH, *J.* 1861, 646). Aus Kohlenstoffcalcium C_2Ca (durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet) und Wasser (WÖHLER, *A.* 124, 220). Beim Ueberleiten von Chloroformdampf über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT), oder aus $CHCl_3$ und Kaliumamalgam (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127; vgl. FITTIG, *Z.* 1866, 127). Beim Behandeln von Jodoform mit Metallen (feuchtem Silberpulver, Zink, Eisen), besonders mit einem Gemenge aus Kupfer und Zink; auch beim Erhitzen von Jodoform oberhalb des Schmelzpunktes (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 106). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von s-Tetrachloräthan $CHCl_2.CHCl_2$ mit Zink (SABANEJEW, *A.* 216, 262). Beim Behandeln von Natriumcampher (Produkt der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Campher in Toluol) mit $CHCl_3$ entsteht viel Acetylen (HALLER, Dissertation, Nancy 1879, p. 42). Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ (KEKULÉ, *A.* 131, 85).

D. Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RIETH (Apparat hierzu: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 10, 365; KUNTZMANN, *Bl.* [3] 6, 422). — Man leitet die Dämpfe von Aethylenchlorid über glühenden Natronkalk (WILDE, *B.* 7, 352). — Man lässt Aethylenbromid in kochendes, koncentrirtes, alkoholisches Kali tropfen und leitet die Dämpfe (um beigemengtes Bromäthylen C_2H_3Br zu entfernen) nochmals durch kochendes alkoholisches Kali (SABANEJEW, *A.* 178, 111). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Ueberleiten des Acetylens über mäfsig erhitzten Natronkalk (ZEISEL, *A.* 191, 368), oder man leitet das rohe Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Der hierbei erhaltene rothe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und noch feucht mit koncentrirter HCl gekocht. Dem Acetylen ist aber dann etwas C_2H_3Cl beigemengt. Man verdunstet die Lösung von 1 Thl. Kalium in 10—12 Thln. Isobutylalkohol zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 200°, füllt das Gefäfs mit Quecksilber, stülpt es dann über Quecksilber um und lässt Aethylenbromid zum Kaliumisobutylat aufsteigen. Das entwickelte Gas reinigt man durch mehrmaliges Schütteln mit Alkohol (je 1 ccm Alkohol auf 200 ccm Acetylen) (FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 477). — Man vermischt 20 g Bromoform mit 50 g Zinkstaub und etwas (zweiprocentige) $CuCl_2$-Lösung (CAZENEUVE. *Bl.* [3] 7, 70).

Unangenehm riechendes Gas; spec. Gew. = 0,91. Verflüssigt sich bei +1° und 48 Atmosphären, bei 10° und 63 Atmosphären, bei 31° und 103 Atmosphären Druck (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Dampfspannungen des flüssigen Acetylens: bei —23° 11 Atmosphären; bei 0° 21,5 Atmosphären; bei 31° 103 Atmosphären. Spec. Gew. des flüssigen Acetylens: 0,460 bei —7°; = 0,451 bei 0°; = 0,420 bei 16,4°; = 0,364 bei 35,8° (ANSDELL, *J.* 1879, 68). Spektrum des Acetylens: BERTHELOT, RICHARD, *J.* 1869, 182; CIAMICIAN, *M.* 1, 638; WÜLLNER, *P.* [N. F.] 14, 360. Brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei 18°) = 310,050 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 74; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 181). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. Löslich bei 18° in dem gleichen Volumen Wasser. Absoluter Alkohol und Eisessig lösen (bei 18°) das sechsfache Volumen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 425).

Beim Erhitzen des Acetylens in Retorten, bis zum Weichwerden des Glases, entstehen Benzol C_6H_6, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$ und Reten $C_{18}H_{18}$. Von alkalischem $KMnO_4$ wird Acetylen zu Oxalsäure, von verdünnter CrO_3-Lösung zu Essigsäure oxydirt. Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Aethylen. Ein Gemenge von C_2H_2 und H, mit Platinschwarz in Berührung, bildet Aethan (WILDE). Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff (BERTHELOT); daneben entsteht ein flüssiges und ein festes Polyacetylen. Das Letztere ist hornartig und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (THÉNARD, *J.* 1874, 319). Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über. Acetylen wird von koncentrirter H_2SO_4 sehr langsam absorbirt, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonsäure (ZEISEL, *A.* 191, 372). Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Acetaldehyd und Crotonaldehyd.

Verbindungen mit Metallen. C_2HK und C_2HNa entstehen beim Erhitzen von K oder Na in Acetylen. Sie werden von Wasser heftig zersetzt. — $C_2H.CuCl$ u. s. w. siehe BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 385. — $C_2H.HgJ.HgO$. *B.* Beim Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von HgJ_2 in KJ und KHO (BASSETT, *Z.* 1869, 314). — Heller, schwach explodirender Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen. — $C_2H_2.Cu_2O$ (BLOCHMANN, *A.* 173, 174). Der rothbraune Niederschlag, welcher beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von Cu_2Cl_2 niederfällt, ist unlöslich in Wasser. Im trockenen Zustande explodirt er heftig bei 120°. (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen). Mit koncentrirtem HCl (aber nicht durch verd. H_2SO_4 — RÖMER, *A.* 233, 183) zerfällt das frisch bereitete, feuchte Acetylenkupfer in C_2H_2 und Cu_2Cl_2, neben wenig Aethylidenchlorid. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren im trocknen Zustande (LIUBAWIN, *Ж.* 17, 252). — $C_2H.Hg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_2H.HgO + HgCl_2$ (s. u.), beim Kochen der Quecksilberverbindung des Vinylalkohols

CH_2:CH.OHgO + Hg_2Cl_2 mit Kalilauge (POLECK, THÜMMEL, *B.* 22, 2865). — Schwarzer oder dunkelgrüner Niederschlag. Explodirt gegen 157° äusserst heftig. — Acetat $C_2H.Hg + Hg(C_2H_3O_2)_2 + Hg_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_2H.Hg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$ mit Eisessig (POLECK, THÜMMEL, *B.* 22, 2867). — Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Essigsäure. — $C_2H.HgO + HgCl_2$. *B.* (s. o.) (POLECK, THÜMMEL). Amorph. Löslich in Kalilauge, unlöslich in Ammoniak, Salzsäure und Salpetersäure. — $C_2H_2.Ag_2O$ (BLOCHMANN). Entsteht beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von $AgNO_3$. — Gelblicher, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen. Liefert mit Jod Jodacetylen.

Mit Chlor. Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln; im diffusen Tageslicht tritt Verpuffung ein (BERTHELOT). Auch durch eine ganz kleine Leuchtgasflamme erfolgt Verpuffung (SCHLEGEL, *A.* 226, 155). Vollkommen reines Acetylen verbindet sich im Dunkeln nicht mit Chlor, nur an der Sonne erfolgt Vereinigung, und zwar ganz ruhig. Das Verpuffen des Acetylens mit Chlor wird durch Beimengungen veranlasst. Lässt man frisch bereitetes Acetylen einen Tag am Lichte stehen, so wird Kohle abgeschieden, und das Acetylen verbindet sich nunmehr ruhig mit Chlor, aber blofs am Lichte (RÖMER, *A.* 233, 183). Schwach erwärmtes Antimonchlorid $SbCl_5$ absorbirt Acetylen unter Bildung von $C_2H_2.SbCl_5$. Die Verbindung krystallisirt in Blättchen und zerfällt beim Destilliren in $SbCl_3$ und $C_2H_2.Cl_2$ = CHCl:CHCl. Erhitzt man die Verbindung mit überschüssigem $SbCl_5$, so entsteht $CHCl_2.CHCl_2$.

Mit Brom. Beim Einleiten von Acetylen in abgekühltes Brom entsteht Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4$; in der Wärme wird daneben noch Hexabromtetramethylen $C_4H_2Br_6$ gebildet. Brom, zu einer Lösung von C_2H_2 in absolutem Alkohol gefügt, erzeugt zunächst $C_2H_2Br_2$. — Acetylensilber und Brom s. Tribromäthylen C_2HBr_3.

Mit Jod. Bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol entsteht das Dijodid $C_2H_2J_2$.

Verbindungen mit Haloïdsäuren. $C_2H_2.2HCl$ = Aethylidenchlorid (s. d.) entsteht aus Acetylenkupfer und koncentrirtem HCl, in kleiner Menge. — $C_2H_2.HBr$ = Bromäthylen (s. d.). Acetylen verbindet sich bei 100° mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure zu Bromäthylen (BERTHELOT, REBOUL). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von koncentrirtem HJ absorbirt. Es entsteht zunächst Jodäthylen $C_2H_3J = C_2H_2.HJ$ und dann Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2 = C_2H_2.2HJ$.

2. Allylen C_3H_4.

5. ***Unsymmetrisches Allylen (Methylacetylen, Propin)*** CH_3.C:CH. *B.* Aus Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ (MARKOWNIKOW, *A.* 118, 332), Brompropylen C_3H_5Br (SAWITSCH, *A.* 119, 186) oder β-C_3H_5Cl (FRIEDEL, *A.* 134, 262) und alkoholischem Kali. Aus zweifach gechlortem Chloracetol $C_3H_4Cl_4$ und Natrium (FITTIG, BORSCHE, *A.* 133, 119).

Unangenehm riechendes Gas; wird bei 3—4 Atm. Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* 21, 32). Brennt mit heller, stark rufsender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei 18°) = 467,550 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 75; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 185). 1 Vol. Aether löst bei 16° 30 Vol. und bei 1° 100 Vol. Allylen (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, zu Ameisen-, Oxal- und Malonsäure oxydirt (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97); von wässeriger CrO_3 zu Propionsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 8, 47). Fällt die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeisiggelb und eine eben solche Silberlösung weifs.

Allylen wird von koncentrirter H_2SO_4 leicht absorbirt. Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aceton, Mesitylen und **Allylensulfonsäure** $C_3H_3.SO_3H$ (SCHROHE, *B.* 8, 18 und 367). Die letztere giebt ein krystallisirtes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, das beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Dieselbe Säure scheint HLASIWETZ (*J.* 1856, 487) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aceton erhalten zu haben. Beim Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali auf 170° entsteht Aethylisopropenyläther $C_2H_5O.C_3H_5$. Allylen verbindet sich leicht, beim Schütteln, mit wässerigen Lösungen von $HgCl_2$, $HgSO_4$ oder Quecksilberacetat, schwerer mit $HgBr_2$ und gar nicht mit HgJ_2. Es entstehen (mit $HgCl_2$ u. s. w.) Niederschläge, gebildet aus Allylen und basischen, nicht explosiven Quecksilbersalzen, welche sich leicht in HCl lösen, unter Abscheidung von Aceton. Leitet man Allylen in eine, mit KHO versetzte, Lösung von HgJ_2 in KJ, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von $(C_3H_3)_2Hg$ (KUTSCHEROW, *B.* 17, 13).

Verbindungen mit Metallen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 395). Allylennatrium C_3H_3Na. *D.* Man übergiefst in einer Röhre Natrium mit Aether, leitet durch den im Kältegemisch abgekühlten Aether Allylen und lässt die zugeschmolzene Röhre acht Tage

lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Propan (LAGERMARK, Ж. 12, 288). $5C_3H_4 + 4Na = 4C_3H_3Na + C_3H_8$. — Farbloses Krystallpulver. Verharzt an der Luft, zuweilen unter Entzündung. Absorbirt heftig CO_2 und bildet tetrolsaures Natrium $C_4H_3O_2.Na$.

$(C_3H_3)_2Hg$. *B.* Beim Durchleiten von Allylen durch, mit Wasser angerührtes, Quecksilberoxyd; beim Einleiten von Allylen in eine mit Kali versetzte Lösung von HgJ_2 in KJ (KUTSCHEROW, *B.* 17, 25). — Feine, glänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in HCl unter Entwickelung von Allylen. Explodirt nicht beim Erhitzen. Giebt mit alkoholischer Sublimatlösung einen krystallinischen Niederschlag, aus welchem Säuren Aceton abscheiden.

$2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2$ (s. S. 127). Fein krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Allylen in kalte Sublimatlösung (KUTSCHEROW). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Löslich in Salzsäure unter Bildung von $HgCl_2$ und Aceton. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ruhig. Wird von Brom zersetzt, ohne dass dabei Acetylenbromid entsteht. — $3C_3H_4.5HgO.HgSO_4 + 7H_2O$. Niederschlag. Schwer löslich in verdünnter H_2SO_4, leicht in Salzsäure (K.). — $2C_3H_4.3HgO.Hg(C_2H_3O_2)_2$. Amorpher Niederschlag. Leicht zersetzbar durch Salzsäure und Essigsäure (K.).

Allylenkupfer $(C_3H_3)_2.Cu_2$ (?). Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit HCl Allylen. Löslich in einem Gemisch von NH_3 und NH_4Cl; daher absorbirt in HCl gelöstes und mit NH_3 übersättigtes Kupferchlorür Allylen, ohne einen Niederschlag zu bilden. — Allylensilber C_3H_3Ag (LIEBERMANN, *A.* 135, 268). Mikroskopische Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei etwa 150°.

Verbindungen mit Haloïdsäuren $C_3H_4.2HCl$. Allylen verbindet sich, in der Kälte, langsam mit rauchender HCl zu $CH_3.CCl_2.CH_3$.

$C_3H_4.2HBr$. Allylen wird von rauchender HBr in der Kälte leicht absorbirt. Es entsteht Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ und wenig β-Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$.

$C_3H_4.2HJ = CH_3.CJ_2.CH_3$ Jodacetol. Bildet sich, unter Wärmeentwickelung, beim Eingiefsen von koncentrirtem HJ in mit Allylen gefüllte Kolben.

2. ***Symmetrisches Allylen (Propadiën)*** $CH_2:C:CH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 10 g α-Bromallylbromid $CH_2:CBr.CH_2Br$ in ein Gemisch aus 20 g Zinkstaub und 25 g Alkohol (von 70%) (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 202). — Gas. Brennt mit rufsender Flamme. Fällt nicht ammoniakalische Lösungen von Cu_2Cl_2 oder $AgNO_3$. Wird von Vitriolöl leicht absorbirt; beim Kochen der Lösung mit Wasser entweicht Aceton. Wandelt sich, in absol. Aether gelöst, beim Erhitzen mit Natrium auf 100° in das $CH_3.C:CH$ um. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° entsteht Aethylisopropenyläther $C_3H_5.O.C_2H_5$.

s-Allylen entsteht auch (?) aus β-Chlorallylchlorid $C_3H_4Cl_2$ und Natrium (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310). Bei der Elektrolyse von itakonsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 256). — Gas; bewirkt in ammoniakalischen Silber- oder Kupferoxydullösungen keinen Niederschlag. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Br_4$.

Nach BÉHAL (*A. ch.* [6] 16, 359) entsteht in den beiden angeführten Fällen kein s-Allylen.

3. Butin C_4H_6. Vier isomere Formen möglich.

1. ***Aethylacetylen (3-Butin)*** $CH:C.CH_2.CH_3$. *B.* Aus $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Methyläthylketon und PCl_5) (BRUYLANTS, *B.* 8, 412) mit festem Kali (FAWORSKY, Ж. 17, 143). Aus $C_2H_5.CBr:CH_2$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *B.* 24 (2) 905). Siedep.: 18° (B.); 14—14,5° (R.). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen, in einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag. Giebt mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid $C_4H_6.Br_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, in das isomere Dimethylacetylen um.

Verbindung $2C_4H_6.3HgO.3HgCl_2$. Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Aethylacetylen in Sublimatlösung (KUTSCHEROW, *B.* 17, 24). — Löst sich leicht in HCl, dabei in $HgCl_2$ und Methyläthylketon zerfallend.

2. ***Crotonylen (Dimethylacetylen, 2-Butin)*** $CH_3.C:C.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Aethylacetylen, aus (rohem) Butylenbromid (CAVENTOU, *A.* 127, 347) oder Pseudobutylenbromid (ALMEDINGEN, Ж. 13, 392) und alkoholischem Kali. Man erhitzt 6 Stunden lang auf 120—130° Brombutylen C_4H_7Br (Siedep.: 87—88°) mit Natriumäthylat (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* 250, 232). Beim Erhitzen von Aethylacetylen mit alkoholischem Kali auf 170° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 385). — Stark riechende Flüssigkeit; Siedep.: 27—28° bei 73,98 mm (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 42, 143). Liefert mit konc. Bromwasserstoffsäure Brombutylen (Siedep.: 83—84°) und ein Dibrombutan. Verbindet sich mit Brom zu $C_4H_6.Br_2$

(Siedep.: 148—158°) und zu krystallisirtem $C_4H_6.Br_4$. Wird durch Schütteln mit Schwefelsäure in das isomere Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ umgewandelt.

Nach PFANNKUCH (*J. pr.* [2] 6, 110) entsteht Dimethylacetylen (Divinyl) bei der Destillation von Bariumacetat mit Schwefel. $(CH_3.CO_2)_2Ba + S = CH_3.C_2.CH_3 + BaSO_4$. — Siedep.: 20°.

3. ***1,3-Butadiën (Vinyläthylen, Erythren, Pyrrolylen)*** $CH_2:CH.CH:CH_2$. *B.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine rothglühende Röhre (CAVENTOU, *A.* 127, 93). Findet sich im komprimirten Leuchtgase (CAVENTOU, *B.* 6, 70). Bildet sich beim Kochen von Erythrit mit 2½ Thln. koncentrirter Ameisensäure und Destilliren des Produktes (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 216). Bei der Destillation von Trimethylpyrrolidinjodid $C_4H_7N(CH_3)_2J$ mit Kali (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 504; *B.* 19, 569). — Fällt nicht eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung (CAVENTOU, *A.* 127, 348).

Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelrothglühendes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin C_4H_6 (Vinyläthylen?) (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 466). Es liefert mit Brom ein in Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Bromid $C_4H_6.Br_4$, das bei 113—115° schmilzt (PRUNIER, *Bl.* 20, 72; *A. ch.* [5] 17, 17).

4. ***Kautschin*** C_4H_6. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kautschuk (BOUCHARDAT, *A.* 27, 33). — Siedep.: 14,5°. Bildet bei — 18° Nadeln, die bei — 10° schmelzen. Spec. Gew. = 0,65 bei — 2°.

4. Pentin C_5H_8.

1. ***Propylacetylen (4-Pentin)*** $CH:C.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus $C_3H_7.CCl_2.CH_3$ (Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Methylpropylketon $C_3H_7.CO.CH_3$) und alkoholischem Kali bei 120° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Methyläthylacetylen mit Natrium auf 100°, entsteht Natriumpropylacetylen, ohne dass gleichzeitig Wasserstoff entweicht (FAWORSKY, *Ж.* 19, 554). — Siedep.: 48—49°. Fällt ammoniakalische Silberlösung weiſs und Kupferchlorürlösung gelb. Wandelt sich, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, in Methyläthylacetylen um.

Derivate des Propylacetylens (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). Propylacetylen verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $CH_3.CH_2.CH_2.CBr:CHBr$ — Siedep.: 190°, und dann zu Tetrabromid $CH_3.CH_2.CH_2.CBr_2.CHBr_2$ — Siedep.: 275°; bleibt bei —15° flüssig.

2. ***Isopropylacetylen (3-Methyl-1-Butin)*** $(CH_3)_2.CH.C:CH$. *B.* Aus Isovaleraldehyd durch Behandeln mit PCl_5 oder PCl_3Br_2 und Zerlegen des gebildeten Chlorids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$ [oder Bromids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$] mit alkoholischem Kali, im Rohr (BRUYLANTS, *B.* 8, 413 und 407). Aus Isopropyläthylenbromid $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (ELETKOW, *Ж.* 9, 222 und 224; FLAWITZKY, KRYLOW, *Ж.* 10, 342). Beim Erhitzen von Dimethylallen $(CH_3)_2C:C:CH_2$ mit Natrium, im Rohr auf 100°, entsteht Natriumisopropylacetylen (FAWORSKY, *Ж.* 19, 558). Beim Erhitzen von β-Dichlorisopentan $(CH_3)_2.CH.CCl_2.CH_3$ (aus Methylisopropylketon und PCl_5) mit alkoholischem Kali auf 130° (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 286). — Flüssig; Siedep.: 28—29° bei 751 mm; spec. Gew. = 0,6854 bei 0° (F., K.). Wird von Chromsäuregemisch, im Rohr, zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. Geht, beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64), in Methylisopropylketon über. Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, in Dimethylallylen $(CH_3)_2.C:C:CH_2$ um. Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und von Silbernitrat weiſs. Der Silberniederschlag $Ag.C_5H_7$ löst sich etwas in ammoniakalischer Silberlösung und in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Prismen.

$Na.C_5H_7$. Natrium verbindet sich direkt mit Isopropylacetylen, ohne Wasserstoff zu entbinden, unter Bildung von $Na.C_5H_7$ und $Na.C_5H_9$. CO_2 wirkt heftig auf das Gemenge und liefert die Salze $Na.C_6H_7O_2$ und $Na.C_6H_9O_2$ (ELTEKOW, LAGERMARK, *Ж.* 11, 125).

Derivate des Isopropylacetylens (BRUYLANTS, *B.* 8, 407). Dibromid $C_5H_8Br_2$ = $(CH_3)_2.CH.CBr:CHBr$. Siedet unter starker Zersetzung bei 175°.

Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = (CH_3)_2CH.CBr_2.CHBr_2$. Siedep.: 275°.

3. ***α-Dimethylallylen (3-Methyl-1,2-Butadiën)*** $(CH_3)_2.C:C:CH_2$. *B.* Aus Bromtrimethyläthylen C_5H_9Br und alkoholischem Kali bei 105° (ALBITZKY, *Ж.* 19, 365). Beim Erhitzen von Isopropylacetylen C_5H_8 oder von Trimethyläthylenbromid $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CH_3$ mit alkoholischem Kali auf 150° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 392). — Siedep.: 40°. — Flüssig. Siedep.: 40,5—41,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0°/4°; = 0,6940 bei 20°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 23,68. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Aceton. Schwefelsäure von 50% erzeugt, in der Kälte, allmählich Methylisopropylketon. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht das Natriumsalz des Isopropylacetylens.

4. ***Valerylen (Methyläthylacetylen, 3-Pentin)*** $CH_3.C:C.CH_2.CH_3$. Durch Erhitzen von Propylacetylen, von $C_3H_7.CCl_2.CH_3$ oder von $C_2H_5.CCl_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Kali auf 170° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 387). — Flüssig. Siedep.: 55,5—56°. Fällt nicht ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure. Beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 wird Methylpropylketon gebildet. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natrium auf 100°, in Propylacetylen um.

Das Amylen aus (rohem Fuselöl-) Amylenbromid und alkoholischem Kali bei 160° (REBOUL, *A.* 131, 238) ist wahrscheinlich ein Gemenge von $CH_3.C:C.C_2H_5$ und wenig $(CH_3)_2.C:C:CH_2$. — Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 44—46° (R.); 41—42°; spec. Gew. = 0,7000 bei 0°; = 0,6874 bei 17° (BUFF, *A. Spl.* 4, 145). Siedep.: 49° (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1541). Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 250—260°, um in ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 180°) und andere höher siedende, flüssige und harzige Kondensationsprodukte (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). Vitriolöl wirkt energisch ein; versetzt man das Gemisch mit Wasser, so scheidet sich eine Oelschicht ab, gebildet aus Divalerylenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, Trivalerylen $C_{15}H_{24}$ und Polymere $(C_5H_8)_x$ (REBOUL, *A.* 143, 372). Liefert, beim Erwärmen mit $HgBr_2$ und Wasser, auf 60° Methylpropylketon $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5$.

Durch Schütteln von rohem Fuselölamylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) bei 0° erhielt ELTEKOW (*Ж.* 9, 378) zwei unlösliche Amylene, die er in Amylenbromide überführte. Diese Bromide gaben, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 145°, zwei Valerylene, von denen das in kleinerer Menge gebildete $[(CH_3)_2CH.C:CH]$ niedriger siedete und ammoniakalische Silberlösung fällte. Das Hauptprodukt bestand aus bei 51—52° siedendem Valerylen $CH_3.C:C.C_2H_5$ und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure.

Verbindungen des Valerylens aus (rohem) Fuselölamylen.

Hydrochlorid $C_5H_9Cl = C_5H_8.HCl$. *Bildung.* Valerylen verbindet sich mit rauchender Salzsäure, sehr langsam in der Kälte, rasch bei 100° zu Mono- und Dihydrochlorid (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Flüssig. Siedep.: 100°. Leichter als Wasser.

Dihydrochlorid $C_5H_{10}Cl_2 = C_5H_8.2HCl$. *B.* Siehe das Monohydrochlorid (REBOUL). — Flüssig. Siedep.: 150—152°. Schwerer als Wasser.

Valerylen verbindet sich beim Schütteln mit koncentrirter HBr zu **Monohydrobromid** $C_5H_9Br = C_5H_8.HBr$ und Dihydrobromid $C_5H_{10}Br_2 = C_5H_8.2HBr$ (REBOUL, *Z.* 1867, 173). Ersteres siedet bei 115° und bildet mit Brom ein flüssiges Tribrompentan $C_5H_9Br_3$. — Das **Dihydrobromid** siedet gegen 180°.

In einem Kältegemisch verbindet sich Valerylen mit Brom zu ***Dibromid*** $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 166—172°; 170—175°; REBOUL, *A.* 135, 372) und ***Tetrabromid*** $C_5H_8Br_4$ (nicht flüchtig, bleibt bei — 10° flüssig). Operirt man mit Brom und Valerylen im Sonnenlichte, so entsteht zugleich eine kleine Menge *α-**Pentabrompentan*** $C_5H_7Br_5$, das in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen schmilzt. Aus Valerylenbromid und Brom entsteht, im Sonnenlichte, ein isomeres Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, das beim Erhitzen sublimirt, ohne zu schmelzen (REBOUL, *A.* 132, 119). — Valerylendibromid wird durch alkoholisches Kali gespalten in Valylen C_5H_6, Bromvalerylen C_5H_7Br, wenig Valerylen und sehr viel des Aethers $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 135, 372). Valerylendibromid verbindet sich mit Trimethylamin zu dem Salze $C_5H_8Br.N(CH_3)_3.Br$ (s. Basen $C_nH_{2n-1}N$).

Valerylenhydrojodid $C_5H_9J = C_5H_8.HJ$. *B.* Aus Valerylen und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Siedep.: 140—142°.

5. ***Piperylen (1, 4-Pentadiën)*** $CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$ (?). *B.* Bei der Destillation von Trimethylpiperidin (HOFMANN, *B.* 14, 664). $C_5H_9N(CH_3)_3.OH = C_5H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O$. - Flüssig. Siedep.: 42°. Fällt nicht ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung.

Tetrabromid $C_5H_8.Br_4$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114,5° (HOFMANN).

Flüssiges Tetrabromid $C_5H_8.Br_4$. *Bildung.* Entsteht, neben dem festen, aus Piperylen und Brom (MAGNANINI, *G.* 16, 391). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 115—118° bei 4 mm.

6. ***Pentine unbekannter Konstitution.*** a) *B.* Durch Kompression des **Leuchtgases**, welches durch trockne Destillation von Harz und fettem Oel gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). — Siedep.: 50°; spec. Gew. = 0,709 bei 14°.

b) **Isopren** $CH_2:CH.C(CH_3):CH_2$ (?). *B.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). Entsteht, in kleiner Menge, beim Durchleiten von

Terpentinöl durch ein rothglühendes Eisenrohr (?) (TILDEN, *Soc.* 45, 413; vgl. dagegen G. SCHULTZ, *B.* 10, 114). — Siedep.: 37—38°; spec. Gew. = 0,6823 bei 20° (W.). Siedep.: 45° (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577); 34—35° (TILDEN, *J.* 1882, 405). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 619, 623. Wandelt sich, beim Stehen am Lichte (im zugeschmolzenen Rohre), in eine kautschukartige Masse um (WALLACH, *A.* 238, 88). Wandelt sich, beim Erhitzen auf 280°, in Diisopren (Cinen) um (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 112). Von koncentrirter Salzsäure wird Isopren heftig angegriffen; destillirt man das Gemenge mit Wasser, so gehen ölige Hydrochloride über, und es bleibt ein dem natürlichen Kautschuk völlig gleichendes Polyisopren zurück. Isopren liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung, CO_2, Ameisensäure und Essigsäure; mit Salpetersäure entsteht viel Oxalsäure (TILDEN, *J.* 1882, 406). Das Hydrochlorid $C_5H_8.HCl$ giebt mit feuchtem Silberoxyd einen ***Alkohol,*** der bei 120—130° siedet, leichter als Wasser ist und sich mit Säuren verbindet. Isopren bewirkt in ammoniakalischen Lösungen von Ag_2O und Cu_2O keine Niederschläge.

Identisch mit Terpilen (s. Terpentinöl) (?).

Verbindungen: BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577.

$C_5H_8.HCl$. Siedep.: 85—91°; spec. Gew. = 0.885 bei 0°; = 0,868 bei 16°; = 0,837 bei 45°.
$C_5H_8.2HCl$. Siedep.: 143—145°; spec. Gew. = 1,079 bei 0°; = 1,065 bei 16°; = 1,034 bei 45°.
$C_5H_8.HBr$. Siedep.: 104—108°; spec. Gew. = 1,192 bei 0°; = 1,173 bei 15°; = 1,142 bei 38°.
$C_5H_8.2HBr$. Siedep.: 175—180°; spec. Gew. = 1,623 bei 0°; = 1,601 bei 15°; = 1,570 bei 38°.

$C_5H_8.HCl.Br$. *D.* Aus dem Hydrochlorid $C_5H_8.HCl$ und Brom, in der Kälte. — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Tetrabromid $C_5H_8.Br_4$. Gelbliches Oel; bei —18° flüssig (TILDEN, *J.* 1882, 405). Destillirt nicht unzersetzt.

5. Hexin C_6H_{10}.

1. ***Methylpropylacetylen (4-Hexin)*** $CH_3.C:C.(CH_2)_2.CH_3$. *B.* Aus $C_6H_{11}Br$ (dargestellt aus [Mannit-] Hexylenbromid und Kali) und alkoholischem Kali bei 160—170° (HECHT, *B.* 11, 1050). — Siedep.: 83—84° (FAWORSKY, *Ж.* 19, 562). Spec. Gew. = 0,7494 bei 0°, = 0,7377 bei 13°/0° (H.). Verändert sich beim Aufbewahren. Verbindet sich heftig mit Brom zu $C_6H_{10}Br_2$, während ein Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ nur langsam entsteht. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt. Wandelt sich, bei langem Schütteln mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2O, 5 Thle. H_2SO_4), in Methylbutylketon um. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht Butylacetylen-natrium.

2. ***Butylacetylen (5-Hexin)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C:CH$. *B.* Beim Erhitzen von Methylpropylacetylen mit Natrium, im Rohr auf 150—160°, entsteht Butylacetylennatrium (FAWORSKY, *Ж.* 19, 563). — Siedep. 68—70°.

3. ***Hexoylen (5-Hexin)*** $CH_3.(CH_2)_3.C:CH$ (?). *B.* Aus Hexylenbromid und alkoholischem Kali bei 140—160°. Das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt. (CAVENTOU, *A.* 135, 126). — Siedep.: 80—85° (76—80° REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 246); spec. Gew. = 0,71 bei 13°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_4$.

4. ***Trimethylallylen (3,3-Dimethyl-1-Butin)*** $(CH_3)_3.C.C:CH$. *B.* Aus $(CH_3)_3.C.CCl_2.CH_3$ (dargestellt aus Pinakolin und PCl_5) und alkoholischem KOH bei 140° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 393). — Flüssig. Siedep.: 38—39°. Wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° nicht verändert.

5. ***Allylpropenyl (1,4-Hexadiën)*** $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diallylhydrojodid $C_6H_{11}J$ mit höchst konc. alkoholischem Kali entstehen zwei Allylpropenyle, die flüssig sind und bei 64—66° (spec. Gew. = 0,7176 bei 0°) und bei 66—72° (spec. Gew. = 0,7207 bei 0°) sieden (GRINER, *thèse*). Sie liefern mit Brom drei Tetrabromide (ein flüssiges, ein bei 63—64° schmelzendes und Bipropenyltetrabromid). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wandeln sich die Allylpropenyle in Dipropenyle um.

6. ***Diallyl (1,5-Hexadiën)*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ und $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (?). *B.* Aus Allyljodid $C_3H_5.J$ und Natrium (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). Bei der trockenen Destillation von $Hg(C_3H_5).J$ (LINNEMANN, *A.* 140, 380). — *D.* Nach LINNEMANN (vgl. SOROKIN, *J. pr.* [2] 25, 5) oder durch Destillation von $Hg(C_3H_5)J$ mit Cyankaliumlösung (OPPENHEIM, *B.* 4, 672). Man tröpfelt 5 Thle. Allyljodid auf 6 Thle. Zinn-Natrium (1 Thl. Na, 4 Thle. Sn), das in einer Kupferflasche (mit Rückflusskühler) auf 100° erhitzt wird. Ist alles C_3H_5J eingetragen, so wird noch $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erhitzt und dann das Diallyl abdestillirt (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129; GRINER, *thèse*).

Rettigartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 59,3° bei 769,3 mm; spec. Gew. = 0,6983 bei 11,9°/4°; = 0,6503 bei 59,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 90). Siedep.: 59,5° (i. D.); spec. Gew. =

0,6895 bei 20,7°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 148. Kritische Temperatur: 234,4° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 4,627$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 66). — Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, CO_2 und Essigsäure. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entsteht Bernsteinsäure (MERLING, *A.* 264, 344). Mit neutralem Kaliumpermanganat entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure; mit angesäuertem Kaliumpermanganat wird nur Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure, gebildet (SOROKIN). $KMnO_4$ erzeugt zwei Hexylerythrite $C_6H_{10}(OH)_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, in isomere Kohlenwasserstoffe um (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 44, 216). Koncentrirte H_2SO_4 wirkt sehr heftig auf Diallyl ein. Verdünnt man dasselbe mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Siedep.: 55—60°) und giebt die Schwefelsäure allmählich zu, so scheidet sich ein Oel ab, bestehend aus Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 93°) und polymerem Diallyl $(C_6H_{10})_x$: Siedep.: 205—215°; 240—245°; 275—285° (JEKYLL, *Z.* 1871, 36). Daneben entsteht eine Sulfonsäure $C_6H_{11}.SO_4H$, deren K-, Ca- und Ba-Salz im Wasser sehr leicht löslich sind, und die, beim Kochen mit Wasser, kein Hexylenoxyd abspaltet (BÉHAL, *A. ch.* [6] 16, 204).

Verbindungen des Diallyls: WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129.

Tetrabromid $C_6H_{10}.Br_4$. Krystalle; Schmelzp.: 63°.

7. ***Dipropenyl (2, 4-Hexadiën)*** $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diallyldihydrojodid $C_6H_{12}J_2$ mit höchst konc. alkoholischem Kali entstehen, neben Allylpropenyl, zwei Dipropenyle, die bei 77—82° (spec. Gew. = 0,7273 bei 0°) und bei 82 bis 88° (spec. Gew. = 0,7390 bei 0°) sieden (GRINER, *thèse*). Diese Dipropenyle entstehen auch bei sechsstündigem Erhitzen der beiden Allylpropenyle mit (4—5 Vol.) höchst konc. alkoholischem Kali auf 100°. Mit Brom liefern sie drei feste Tetrabromide (Schmelzp.: 182—183°, 95—97° und 64—65°) und ein flüssiges.

8. *β*-***Dipropylen (2, 3-Dimethyl-1, 3-Butadiën, Diisopropenyl)*** $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Pinakon mit wasserentziehenden Mitteln (COUTURIER, *Bl.* [3] 4, 301). Bei ½stündigem Erhitzen auf 100° von Dimethylisopropenylcarbinol $C_6H_{12}O$ mit Salzsäure (von 0,1%) (MARIUZA, *Ж.* 21, 435). — Flüssig. Siedep.: 69,5°.

Liefert ein krystallisirtes Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$.

9. ***Isodiallyl*** $CH_2:CH.CH_2.CH:C.CH_3$ (?). *B.* Entsteht, neben Diallyl, beim Erhitzen des Pentallylcarbinderivates $CH_2:CH(CH_2)_4.N(CH_3)_3.OH$ oder des Methylbutallylcarbinderivates $CH_2:CH(CH_2)_2.CH(CH_3).N(CH_3)_3.OH$ (MERLING, *A.* 264, 345). — Flüssig. Siedep.: 80—83°; spec. Gew. = 0,727 bei 16°. Bei der Oydation durch Chromsäuregemisch entstehen CO_2 und Essigsäure.

Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$. Glänzende Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 160—162° (MERLING).

10. ***3-Methyl-1, 3-Pentadiën*** $(CH_3)_2.C:CH.CH:CH_2$ (?). Aus Dimethylallylcarbinolchlorid $C_6H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 157). — Siedep.: 80°; verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_4$.

11. Aus ***Dimethylallylcarbinol*** $(C_3H_5).C(CH_3)_2.OH$ und schwacher Schwefelsäure entstehen C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ (SAYTZEW, NIKOLSKY, *B.* 11, 2152).

12. ***Durch Kompression des Leuchtgases,*** welches bei der Destillation von Harz und etwas fettem Oel erhalten wird, lässt sich ein Hexin abscheiden, das bei 65—70° siedet. Spec. Gew. = 0,7524 (COUERBE, *J. pr.* 18, 165).

13. Im ***Benzol*** (leichten Theeröl), das durch Destillation von Bogheadkohle bei niederer Temperatur gewonnen wird (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Siedet gegen 80°; giebt mit Brom $C_6H_{10}Br_4$ (Schmelzp.: 112°).

6. Heptin C_7H_{12}.

1. ***Aethylpropylacetylen (4-Heptin)*** $CH_3.CH_2.CH_2.C:C.C_2H_5$. *B.* Aus $CCl_2(C_2H_5)_2$ (dargestellt aus Butyron und PCl_5) und alkoholischem Kali bei 130—150° (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 415). — Flüssig. Siedep.: 105—106°; spec. Gew. = 0,760 bei 0°. Geht durch $HgCl_2$ und verd. HCl in Butyron über; ebenso durch Behandeln mit Schwefelsäure.

2. ***Methylbutylacetylen (5-Heptin)*** $CH_3.C:C.C_4H_9$. *B.* Bei 36 stündigem Erhitzen auf 140—150° von Oenanthin $C_5H_{11}.C:CH$ mit alkoholischem Kali (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 427). — Flüssig. Siedep.: 111—113° bei 750,4 mm; spec. Gew. = 0,7632 bei 0°. Fällt nicht eine alkoholische Lösung von $AgNO_3$. Liefert mit H_2SO_4 ein Keton $C_7H_{14}O$.

3. ***Oenanthin (Oenanthyliden, 6-Heptin)*** $CH_3.(CH_2)_4.C:CH$. *B.* Aus Oenanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (LIMPRICHT, *A.* 103, 84; RUBIEN,

A. 142, 294). Siedep.: 110—112°; spec. Gew. = 0,7458 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: μ_α = 1,41822 (BRÜHL, *A*. 235, 10. Giebt mit Brom flüssige Verbindungen $C_7H_{12}Br_2$ und $C_7H_{12}.Br_4$. Fällt die ammoniakalische Silberlösung weifs und die Cu_2Cl_2-Lösung gelb (BRUYLANTS, *B*. 8, 409).

Nach BÉHAL (*A. ch.* [6] 15, 427) erhält man reines Oenanthin durch 7 stündiges Erhitzen auf 140—150° von Chloröanthyliden (dargestellt aus Oenanthol) mit festem Kali. Man fraktionnirt das Produkt, fällt das unter 115° Siedende mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung und kocht den Niederschlag mit verd. HCl. — Flüssig. Siedep.: 102° bei 750,6 mm; spec. Gew. = 0,7508 bei 0°. Wandelt sich, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, allmählich in s-Methylbutylacetylen um.

Verbindung $C_7H_{11}Ag_2NO_3 = C_7H_{11}Ag + AgNO_3$. *B.* Aus Oenanthin und $AgNO_3$, gelöst in Alkohol von 95%$_0$ (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 424). — Mikroskopische Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Etwas löslich in kochendem Alkohol, kaum löslich in NH_3.

4. ***Tetramethylallylen (2, 4-Dimethyl-2, 3-Pentadiën)*** $(CH_3)_2.C:C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus $C_7H_{14}Cl_2$ (aus Isobutyron und PCl_5) und alkoholischem Kali (HENRY, *B*. 8, 400). — Siedep.: 70°.

5. ***Heptin.*** *B.* Bei der Destillation von Colophonium; ist daher in der „Harzessenz" enthalten (TILDEN, *B*. 13, 1605; RENARD, *Bl.* 36, 215; MORRIS, *Soc.* 41, 174). Entsteht, neben Heptyljodid, beim Destilliren von je 15 g Perseït mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) und 7 g rothem Phosphor (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 184). — Flüssig. Siedep.: 103—104° (T.). Spec. Gew. = 0,8031 bei 20°. Riecht charakteristisch. Absorbirt sehr leicht Sauerstoff. Beim Durchleiten von Heptin durch ein schwach rothglühendes Eisenrohr entstehen: Benzol, Toluol, C_5H_8 (Siedep.: 30—35°), C_6H_{10} (Siedep.: 70—73°; geht durch H_2SO_4 in den bei 210—215° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ über) u. a. Kohlenwasserstoffe (RENARD, *Bl.* 47, 955). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) heftig angegriffen; dabei entstehen: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und wenig **Dinitroheptylen** $C_7H_{12}(NO_2)_2$ (?). (Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in Tafeln; Schmelzp.: 182°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Alkalilauge nicht verändert.) Von Chromsäuregemisch wird Heptin zu CO_2 und Essigsäure verbrannt. Absorbirt Jodwasserstoffgas entsprechend der Formel $C_7H_{13}J$; das entstandene, sehr unbeständige **Jodid** siedet unter starker Zersetzung bei 140—150° und regenerirt Heptin beim Behandeln mit Ag_2O, $Pb(OH)_2$ oder Kaliumacetat. Wird durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Es entsteht hierbei bei 245—247° siedendes **Diheptin** $C_{14}H_{24}$, das an der Luft äufserst rasch Sauerstoff absorbirt und verharzt. Wird durch ammoniakalische Kupferoxydul- oder Silberlösungen nicht gefällt. Absorbirt sehr heftig Brom und bildet ein höchst unbeständiges, krystallinisches Dibromid. Giebt mit Säuren die gleichen Färbungen wie Heptinglykol $C_7H_{12}(OH)_2$. Diheptin löst sich in Vitriolöl, beim Erhitzen, mit fast schwarzer Farbe; die Lösung nimmt, auf Zusatz von Alkohol, eine grüne Farbe an und lässt bald einen grünen Niederschlag fallen.

6. ***Polyheptin*** $(C_7H_{12})_x$. *B.* Beim Behandeln von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ mit P_2O_5 (TAWILDAROW, *B*. 9, 1442). — Siedep.: 200—250°.

7. ***Heptyliden.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Calciumsuccinat (FUNARO, *G*. 11, 276). — Siedep.: 115—125°.

7. Oktin C_8H_{14}.

1. ***1-Oktin, Capryliden*** $C_6H_{13}.C:CH$. *B.* Man stellt aus Caprylenbromid (mit C_8H_{16} aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali Bromcaprylen dar und erhitzt dieses mit festem Kali auf 150°. Man fraktionnirt das Produkt, fällt den bei 130—140° siedenden Antheil mit ammoniakalischem Cu_2Cl_2 und zerlegt das Kupfersalz durch verd. HCl (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 429). — Flüssig. Siedep.: 131—132° bei 762,6 mm; spec. Gew. = 0,7701 bei 0°.

2. ***2-Oktin, Capryliden (Methylamylacetylen)*** $CH_3(CH_2)_4.C:C.CH_3$. *B.* Aus Caprylenbromid (mit Caprylen aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali bei 130° (RUBIEN, *A*. 142, 299). Bei 36 stündigem Erhitzen des Caprylidens $C_6H_{13}.C:CH$ mit alkoholischem Kali auf 150° (BÉHAL, *Bl.* 49, 583). — Siedep.: 133—134°. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen die Ketone $C_5H_{11}.CO.C_2H_5$ und $C_5H_{11}.CH_2.CO.CH_3$ (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 420). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natrium auf 110°, in einen isomeren Kohlenwasserstoff um, der eine ammoniakalische Cu_2Cl_2-Lösung fällt (BÉHAL, *Bl.* 50, 630). Verbindet sich mit Brom zu öligem Tetrabromid $C_8H_{14}Br_4$. Dieses giebt, bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali, das bei 203—205° siedende Bromid $C_8H_{11}Br$.

3. ***Oktin, 4-Aethyl-1, 4-Hexadiën*** $CH_2:CH.CH_2.C(C_2H_5):CH.CH_3$. *B.* Bei 8 bis 10stündigem Erhitzen von 1 Vol. Diäthylallylcarbinol mit $1^1/_2$ Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O), im Rohr auf 100° (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 30, 217). — Flüssig. Siedep. 122—123°; spec. Gew. = 0,7741 bei 0°; = 0,7595 bei 14°/0°. Molekularbrechungsvermögen = 64,2. Absorbirt an der Luft allmählich (zwei Atome) Sauerstoff. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, CO_2, Essigsäure und Propionsäure.

4. ***2, 5-Dimethyl-1, 5-Hexadiën, Diisobutenyl*** $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei 2—3 Monate langem Erhitzen auf 100°, im Rohre, von Isobutenylchlorid $CH_3.C(CH_2Cl):CH_2$ mit Natrium und absol. Aether (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3240). — Flüssig. Siedep.: 113—114°. Verbindet sich mit zwei Molek. HClO. Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180°, in Diisocrotyl um.

5. ***2, 5.Dimethyl-2, 4-Hexadiën, Diisocrotyl*** $(CH_3)_2.C:CH.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim 14tägigen Stehen eines Gemisches aus Isocrotylbromid, Aether und Natrium, in zugeschmolzenen Röhren (PRZIBYTEK, *Ж.* 20, 507). Beim Erhitzen von Diisobutenyl mit alkoholischem Kali auf 180° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 44, 228). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 4 bis 5°; Siedep.: 125—130°; spec. Gew. = 0,7726 bei 18°. Sehr unbeständig; absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff. Polymerisirt sich beim Aufbewahren. Bildet ein flüssiges Bromid $C_8H_{14}Br_4$. Liefert mit HClO die flüssige Verbindung $C_8H_{15}ClO_2$; aus welcher, durch festes Kali, das Oxyd $C_8H_{14}O_2$ hervorgeht.

6. ***Conylen.*** *B.* Aus Azoconhydrin $C_8H_{16}N_2O$ (s. Coniin) und P_2O_5 (WERTHEIM, *A.* 123, 170). Bei der Destillation von Trimethylconiin (HOFMANN, *B.* 14, 710). $C_8H_{15}N(CH_3)_3.OH = C_8H_{14} + N(CH_3)_3 + H_2O$. Siedep.: 126° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,76076 bei 15°. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Brom zu $C_8H_{14}Br_2$.

7. ***Kohlenwasserstoff aus Camphersäure.*** *B.* Bei der Destillation von sulfocamphersaurem Ammoniak mit NH_4Cl (DAMSKY, *B.* 20, 2959). $C_9H_{16}SO_6 = C_8H_{14} + H_2SO_4 + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 108—110°; spec. Gew. = 0,7949 bei 11,5°. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen ölige Fettsäuren. Liefert mit Br ein krystallisirtes, leicht zerfliefsliches **Dibromderivat** $C_8H_{12}Br_2$. Absorbirt Salzsäuregas (oder HBr) unter Bildung von krystallisirten, unbeständigen **Verbindungen** $C_8H_{15}Cl$ und $C_8H_{15}Br$.

Mit obigem Kohlenwasserstoff identisch ist ein ***Kohlenwasserstoff*** C_8H_{14}, erhalten beim Erhitzen von camphersaurem Kupferoxyd auf 200° (MOITESSIER, *J.* 1866, 410). — Flüssig. Siedep.: 105°; spec. Gew. = 0,793.

8. Nonin C_9H_{16}.

1. ***Campholen.*** *B.* Aus Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und P_2O_5 (DELALANDE, *A.* 38, 340); bei der Destillation von campholsaurem Kalium mit Natronkalk (KACHLER, *A.* 162, 266). — Siedep.: 135—137°.

2. ***Aus Campher.*** *B.* Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° (WEYL, *B.* 1, 96). — Siedep.: 135—140°.

9. Dekin $C_{10}H_{18}$.

1. ***Dekenylen.*** *B.* Aus (Petroleum-) Dekylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Siedep.: 150°. — Die Verbindungen $C_{10}H_{18}.Br_2$ und $C_{10}H_{18}.Br_4$ sind flüssig.

2. ***Rutylen.*** *B.* Aus Diamylenbromid $C_{10}H_{20}.Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 135, 344). — Siedep.: 150°. — Das Bromid $C_{10}H_{18}.Br_2$ zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. ***Sebacin.*** *B.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Calcium (PETERSEN, *A.* 103, 184). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Schmelzp.: 55°; Siedep.: über 300°.

4. ***4-Propyl-3, 6-Heptadiën*** $CH_2:CH.CH_2.C\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3\\CH.CH_2.CH_3\end{cases}$. *B.* Beim Erhitzen von Allyldipropylcarbinol mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) auf 130° (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 27, 389). Das Produkt wird in einer Kohlensäureatmosphäre, über Natrium, rektificirt. — Flüssig. Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,7840 bei 0°; = 0,7721 bei 15°/0°; = 0,7655 bei 21°/0°. Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines unbeständigen Oeles $C_{10}H_{18}.Br_4$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

5. ***Camphin*** (?). *B.* Bei der Destillation gleicher Theile Campher und Jod (CLAUS, *J. pr.* 25, 264). — Siedep.: 167—170°; spec. Gew. = 0,827 bei 25°. Chlor und Brom

wirken substituirend, daher ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht wesentlich ein ***Dekin*** $C_{10}H_{18}$, identisch (?) mit Camphin (WEYL, *B.* 1, 96). — Flüssig; Siedep.: 163°. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure, Uvitinsäure und noch zwei andere (aromatische?) Säuren.

6. ***In der Harzessenz*** findet sich ein Kohsenwasserstoff (Dekin), den man durch Vitriolöl vom Terpentinöl trennt (RENARD, *Bl.* 36, 215; 38, 252). — Siedep.: 149—152°. Wird von HCl, gewöhnlicher Salpetersäure und Brom (im Dunkeln) nicht angegriffen.

10. Undekin $C_{11}H_{20}$.

1. ***Rutyliden.*** *B.* Aus $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl $CH_3.CO.C_9H_{19}$ und PCl_5) mit alkoholischem Kali bei 130° (GIESECKE, *Z.* 1870, 431). — Siedep.: 198—202° (G.); 210—215° (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). Fällt die ammoniakalische Silberlösung weifs und die Cu_2Cl_2-Lösung braungelb.

2. ***Kohlenwasserstoff aus Hendekanaphten*** s. Chlorhendekanaphten $C_{11}H_{21}Cl$.

11. Dodekin $C_{12}H_{22}$.

1. ***Naphtol*** (?). *V.* Im Steinöl von Amiano (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 21, 473). — Siedep.: 190°.

2. ***Aus Diallyldihydrojodid*** $(C_3H_5)_2.2HJ$ und Zinn-Natrium (WÜRTZ, *Bl.* 2, 164). — Siedep.: 190—200°.

3. ***Aus Anethol.*** *B.* Beim Erhitzen von Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 260° (LANDOLPH, *B.* 9, 725). — Siedep.: 210—212°.

4. ***Dodekyliden.*** *B.* Aus Dodekylenbromid $C_{12}H_{24}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1372). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt gegen —9°. Siedep.: 105° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8030 bei 0°/4°; = 0,7917 bei 15°/4°; = 0,7788 bei 32,5°/4°.

12. Tetradekyliden $C_{14}H_{26}$.

B. Aus Tetradekylenbromid $C_{14}H_{28}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1372). — Grofskrystallinische Masse. Schmelzp.: + 6,5°. Siedep.: 134° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8064 bei 6,5°/4° (flüssig); = 0,8000 bei 15,2°/4°; = 0,7892 bei 30°/4°.

13. Benylen $C_{15}H_{28}$.

B. Aus Triamylenbromid $C_{15}H_{30}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (BAUER, VERSON, *A.* 147, 252). — Siedep.: 223—228°; spec. Gew. = 0,9114 bei 0°. Giebt mit Brom: $C_{15}H_{28}.Br_2$.

14. Cetylen $C_{16}H_{30}$.

B. Aus Cetenbromid und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, *A.* 143, 268). — Glasglänzende Tafeln. Schmelp.: 20°; Siedep.: 160° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 17, 1373). Siedep.: 280—285° (CH.). Spec. Gew. = 0,8039 bei 20°/4° (flüssig), = 0,7969 bei 30°/4°.

15. Oktadekyliden $C_{18}H_{34}$.

B. Aus Oktadekylenbromid $C_{18}H_{36}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1374). — Blätter. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 184° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8016 bei 30°/4° (flüssig).

16. Eikosylen $C_{20}H_{38}$.

B. Der in Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins (Schmelzp.: 37°) geht, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170°, in ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ über, das bei der Destillation im Vakuum in ein bei 225—230° siedendes Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ übergeführt wird. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt dieses Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ weiter in HCl und Eikosylen (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69).

Flüssig; Siedep.: 314—315°; spec. Gew. = 0,8181 bei 24°.

Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. Hellgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,013 bei 24° (L., H.).

Bromid $C_{20}H_{38}Br_2$. Gelbes Oel (L., H.).

D. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Die Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ oder $C_nH_{2n-3}Br$ verlieren, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, Bromwasserstoff und gehen in Karbüre C_nH_{2n-4} über. Diese nehmen direkt bis zu sechs Atomen Brom auf. Enthalten sie die Gruppe C:CH, so erzeugen sie Niederschläge in ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung.

Isomer mit den ungesättigten Karbüren C_nH_{2n-4} sind die **Terpene** $C_{10}H_{16}$ (Terpentinöl u. s. w.). Dieselben werden als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen nach diesen abgehandelt.

1. Kohlenwasserstoffe C_5H_6.

1. ***Valylen*** $CH_2:C(CH_3).C:CH$ oder $CH_3.CH:CH.C:CH$. *B.* Aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 50°. Verbindet sich mit Brom zu krystallinischem **Hexabromid** $C_5H_6Br_6$. Giebt mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag von $(C_5H_5)_2Cu_2$, welcher auch bei der Einwirkung von **Bromvalerylen** C_5H_7Br auf die Kupferlösung entsteht. Mit verdünnter Salzsäure wird aus der Kupferverbindung das Valylen regenerirt.

$C_5H_5.Ag$. Weifser Niederschlag.

2. ***Pirylen.*** *B.* Bei der Destillation von Dimethylpiperideïn-α-Methyljodid über Natronkali (LADENBURG, *B.* 15, 1024). $C_7H_{13}N.CH_3J = C_5H_6 + N(CH_3)_3 + HJ$. — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 60°. Fällt **nicht** ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

3. Bei der Zersetzung von rohem **Phenol** bei Rothgluth wird ein bei 30° siedender ***Kohlenwasserstoff*** erhalten, der von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt wird und durch Stehen in der Kälte sich bald in einen ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{12} = (C_5H_6)_2$ umwandelt (ROSCOE, *A.* 232, 348). Diese polymere Modifikation krystallisirt in glänzenden, sternförmigen Aggregaten; Schmelzp.: 32,9°; Siedep.: 63° bei 9 mm; Spec. Gew. = 1,012 bei 17,5°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Verharzt schnell an der Luft. Bildet mit Brom ein sehr unbeständiges, flüssiges Bromid.

4. ***Pyropentylen.*** *V.* Im Petroleum-Leuchtgase (LAMBERT, *B.* [2] 24, 556). — Flüssig. Siedep.: 42,5°; spec. Gew. = 0,803. Polymerisirt sich leicht zu ***Dipyropentylen*** $C_{10}H_{12}$ (Schmelzp.: 8°; spec. Gew. = 1,003), das, beim Erhitzen, in Pyropentylen zurückgeht. Mit wässeriger schwefliger Säure liefert Dipyropentylen die krystallisirte **Verbindung** $C_{10}H_{12}.2H_2SO_3$.

2. Hexon C_6H_8.

1. ***Hexon.*** *Bildung.* Durch Kompression von Leuchtgas, das durch Glühen von Fetten und Harzen gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). Siedep.: 70—85°; spec. Gew. = 0,8022.

2. ***Im Steinöl von Amiano*** ist ein bei 85,5° siedender **Kohlenwasserstoff** C_6H_8 enthalten (DUMAS, *A.* 6, 257).

3. ***Diallylen*** $C_3H_5.CH_2.C:CH$ (?). *B.* Aus Chlordiallyl C_6H_9Cl (erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$) und alkoholischem Kali bei 100° (HENRY, *J.* 1878, 380). — Flüssig; Siedep.: 70°; spec. Gew. = 0,8579 bei 18,2°. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag $C_6H_7Cu.H_2O$, mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.C_2H_6O$ und mit wässeriger Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.H_2O$. — Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_8.Br_4$ und dann zu $C_6H_8.Br_6$.

3. Hepton C_7H_{10}.

B. Aus Diallylcarbinolchlorid $C_7H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 144). — Siedep.: 115°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_7H_{10}Br_6$, das selbst bei starker Abkühlung nicht fest wird.

4. Okton C_8H_{12}.

B. Bei der Destillation des Kalksalzes der Säure $C_9H_{12}O_2$ mit (10 Thln.) Natronkalk (DAMSKY, *B.* 20, 2966). — Flüssig. Siedep.: 133—135°. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Wird durch Brom oder Salzsäuregas verharzt.

5. Nonon C_9H_{14}.

Carpen. *B.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 252). — Siedep.: 155—157°. Absorbirt sehr begierig Sauerstoff an der Luft und verharzt. Giebt mit Brom öliges $C_9H_{13}Br$ und $C_9H_{12}Br_2$.

6. Dekon $C_{10}H_{16}$.

1. ***Aus Diamylen.*** *B.* Rutylenbromid $C_{10}H_{18}Br_2$ wird mit alkoholischem Kali behandelt (BAUER, VERSON, *A.* 151, 52). Terpentinölartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145 bis 150° (TUGOLESOW, *Ж.* 13, 447). Zieht begierig Sauerstoff an. Sein Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ giebt, beim Erhitzen mit Anilin, kein Cymol $C_{10}H_{14}$ (T.). Mit Salzsäuregas entsteht die nicht unzersetzt bei 180—200° siedende Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HCl$.

2. ***Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.*** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 73):

a. Hydro-m-Methylcumol. Siedep.: 165,5° bei 748,8 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure. Wird beim aufeinander folgenden Behandeln mit Brom und Anilin in Cymol $C_{10}H_{14}$ übergeführt. Inaktiv. Verbindet sich nicht mit HCl. Bildet kein Hydrat.

b. Siedep.: 172,5° bei 784,5 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$.

1. ***Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.*** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 80).

a. Siedep.: 182°. Riecht schwach citronenölartig. Wird von Oxydationsmitteln fast ganz verbrannt und liefert nur eine sehr kleine Menge Isophtalsäure. Verbindet sich nicht mit HCl.

b. Siedep.: 202—203°. Riecht äufserst schwach melissenartig. Wird bei der Oxydation total verbrannt.

2. *β*-***Paracoten*** $C_{11}H_{18}$. *V.* Im flüchtigen Oele aus Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 78). Flüssig. Siedep.: 170—172°; spec. Gew. = 0,8846 be 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -0,63°$. Absorbirt nicht Salzsäuregas.

8. Dodekon $C_{12}H_{20}$.

1. ***Aus Carbazolin.*** *B.* Carbazolin $C_{12}H_9N$ wird mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° erhitzt (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 357. — Siedep.: 225°.

2. ***Aus Aceton*** (?). *B.* Beim Behandeln von Mesitäther $C_{12}H_{22}O$ mit $ZnCl_2$ (BAEYER, *A.* 140, 301). — Siedep.: 170—180°.

3. ***Aus Dimethylallylcarbinol*** $(CH_3)_2.C:C.CH:CH_2.C.(CH_3)_2.CH_2.CH:CH_2$ (?). *B.* Bei dreitägigem Erhitzen von 1 Vol. Dimethylallylcarbinol $C_6H_{12}O$ mit 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O), im Rohr, auf 100° (NIKOLSKY, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 27, 380). Der Röhreninhalt wird, nach dem Waschen mit Wasser und Soda, rektificirt, zuletzt über P_2O_5. — Flüssig. Siedep.: 196—198° (i. D.). Spec. Gew. = 0,8530 bei 0°; = 0,8385 bei 20°/0° (N., S.); = 0,8512 bei 0°; = 0,8449 bei 9,8°/0°; = 0,8349 bei 21,4°/0°; Molekularbrechungsvermögen = 92,4 (ALBITZKY, *J. pr.* [2] 30, 213). Verharzt beim Destilliren über Natrium (N., L.). Wird von koncentrirtem Chromsäuregemisch, schon in der Kälte, oxydirt und liefert dabei Aceton, Essigsäure, Propionsäure und hauptsächlich eine syrupartige Säure, $C_{10}H_{18}O_6$ (?) (ALBITZKY, NIKOLSKY, *J. pr.* [2] 34, 473), deren Salze amorph und leicht löslich sind. Verbindet sich heftig mit Brom, dabei ein unbeständiges Additionsprodukt bildend. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht ein terpentinartig riechendes Oel $C_{12}H_{20}.HCl$.

9. Quindekon $C_{15}H_{26}$.

1. ***Aus Benylenbromid*** $C_{15}H_{28}Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, VERSON, *A.* 147, 255). — Siedep. 220°.

2. ***Santon*** $C_{15}H_{26}$. *B.* Entsteht, neben Jodsanton, beim Behandeln von Santonsäure mit HJ (CANNIZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). — Flüssig. Siedep.: 235—245°; 110—112° bei 5 mm.

Jodsanton $C_{15}H_{25}J$. Flüssig. Siedep.: 143—145° bei 5 mm (CANNIZARO, AMATO). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gröſstentheils in HJ und einen Kohlenwaserstoff $C_{15}H_{24}$ (?).

Wird das leichte **Theeröl**, welches durch Destillation von Cannelkohle bei niederer Temperatur (SCHORLEMMER, *A.* 125, 103) erhalten wird, mit koncentrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann destillirt, so gehen Karbüre C_nH_{2n+2} und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe über. Zurück bleibt ein Theer, aus dem bei weiterem Erhitzen Karbüre C_nH_{2n-4} abdestilliren: $C_{12}H_{20}$ (Siedep.: 210°); $C_{14}H_{24}$ (Siedep.: 240°) und $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 280°) (SCHORLEMMER, *A.* 139, 244). Diese Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich durch Polymerisirung (bewirkt durch die Schwefelsäure) der Karbüre C_nH_{2n-2} entstanden. Sie verbinden sich, in der Kälte, mit zwei Atomen Brom. Von Chromsäuregemisch werden sie zu Essigsäure oxydirt. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Nitrokörper.

10. Didekin $C_{20}H_{36}$. *V.* In dem mit Vitriolöl behandelten Harzöle (RENARD, *Bl.* 51, 119). — Flüssig. Siedep.: 330—335°; spec. Gew. = 0,9362 bei 12°. Linksdrehend.

E. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Von den ungesättigten achtwerthigen Kohlenwasserstoffen sind bisher nur Dipropargyl und Tropiliden bekannt. Die zahlreiche Reihe der isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} besitzt eine ganz andere Konstitution. Diese Körper verhalten sich in vielfacher Hinsicht wieder wie Grenzkohlenwasserstoffe. Zwischen beide Reihen tritt nun noch eine dritte Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, gebildet durch Kondensation der Terpene $C_{10}H_{16}$ ($C_{15}H_{24} = 1^1/_2C_{10}H_{16}$), durch Wasserstoffaddition an aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphtalinhexahydrür $C_{10}H_{14}$), — und durch Wasseraustritt aus Campherarten. Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe dieser dritten Reihe ist noch unerforscht.

1. Diacetylen $C_4H_2 = CH:C_2:CH$ (BAEYER, *B.* 18, 2272).

2. Kohlenwasserstoffe C_6H_6.

1. ***Dipropargyl (1, 5-Hexadiin)*** $CH:C.CH_2.CH_2.C:CH$. *B.* Man trägt pulverisirtes Diallyltetrabromid in (4 Mol.) auf 110° erhitztes alkoholisches Kali (7,5 Thle. KHO, 52 Thle. Alkohol von 95°) ein (HENRY, *B.* 6, 956; GRINER, *thèse*). Das Destillat wird mit Wasser versetzt, das gefällte Oel fraktionnirt und der bei 83—88° siedende Antheil auf — 60° abgekühlt. Hierbei scheidet sich Dipropargyl ab, das man bei — 60° absaugt (GRINER). — Schmilzt bei — 6°. Siedep.: 86—87°; spec. Gew. = 0,8191 bei 0°. Leicht löslich in Aether u. s. w. Verbindet sich äufserst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid. Fällt ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung. Polymerisirt sich sehr leicht, namentlich beim Erhitzen. Scheidet, auch beim Stehen in der Kälte, ein polymeres Harz ab, das beim Erhitzen verpufft (HENRY, *B.* 14, 402; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 195). Beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischem Kali entstehen Dimethyldiacetylen und ein Aether $C_2H_5O.C_6H_7 = CH_2:C:CH.CH_2.C(OC_2H_5):CH_2$ (?) (Siedep.: 75°) (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 44, 233).

$Cu_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Amorpher, zeisiggelber Niederschlag. Verpufft im trockenen Zustande bei 100°. — $Ag_2.C_6H_4 + 2AgNO_3$. Niederschlag, erhalten durch Fällen mit alkoholischem $AgNO_3$ (GRINER).

Tetrabromid $C_6H_6Br_4$. Zähe Flüssigkeit. Nicht unzersetzt flüchtig. Spec. Gew. = 2,4640 bei 9° (HENRY, *B.* 6, 959). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Oktobromid $C_6H_6.Br_8$. *B.* Aus dem Tetrabromid und Brom (HENRY, *B.* 7, 21). — Trikline Prismen oder Tafeln (aus CS_2); Körner (aus Aether). Schmelzp.: 140—141°.

Tetrajodid $C_6H_6.J_4$. *B.* Durch Vermischen von Dipropargyl mit einer Lösung von Jod in KJ (HENRY, *B.* 14, 399). — Quadratische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 113°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2. Wird von alkoholischem Kali total zersetzt. Verbindet sich nicht mit Brom.

2. ***1, 4-Hexadiin, Allylenylallylen*** $CH_3.C:C.CH_2.C:CH$. *B.* Bim Eintragen von Allylpropenyltetrabromid in (4 Mol.) auf 110° erhitztes konz. alkoholisches Kali (GRINER, *thèse*, p. 48). — Bleibt bei — 60° flüssig. Siedep.: 78—83°. Spec. Gew. = 0,825 bei 0°. Polymerisirt sich leicht. Liefert mit alkoholischem Ag_2NO_3 einen Niederschlag $Ag.C_6H_5 + AgNO_3$.

3. ***2, 4-Hexadiin, Dimethyldiacetylen*** $CH_3.C:C.C:C.CH_3$. *B.* Man übergiefst 16 g Allylenkupfer (im Vakuum getrocknet) mit 200 g H_2O, giefst die Lösung von 90 g rothem Blutlaugensalz hinzu und destillirt im Dampfstrome (GRINER, *thèse*, p. 52). Beim Erhitzen von Dipropargyl mit alkoholischem Kali (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 44, 230). —

Sublimirt sehr leicht in Prismen. Schmelp.: 64°; Siedep.: 129—130°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Liefert mit alkoholischer Sublimatlösung ein Keton C_6H_8O und Acetylpropionylmethan. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Beim Erhitzen mit alkolischem Kali auf 130° entsteht ein Aether $C_8H_{12}O = C_6H_7O.C_2H_5$ (Flüssig. Siedep.: 169—170°; spec. Gew. = 0,8956 bei 0°).

3. Tropiliden $C_7H_8 = CH_2:C\langle{CH_2.CH \atop CH:CH}\rangle CH$. *B.* Bei der Destillation von Dimethyltropinjodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$ mit Kali; entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Destillation von Dimethyltropin und von Tropin mit Natronkalk (LADENBURG, *A.* 217, 133). $C_9H_{17}NO.CH_3J + HKO = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + KJ + 2H_2O$. Beim Kochen von α-Methyltropidinmethylammoniumoxydhydrat mit Wasser (MERLING, *B.* 24, 3121). — Flüssig. Siedep.: 114°. Spec. Gew. = 0,9129 bei 0°/4°. Brom erzeugt ein öliges Dibromid, das bei 100° in HBr und Benzylbromid zerfällt. Chromsäuregemisch erzeugt Benzoësäure und Benzaldehyd.

II. Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Fluorderivate.

I. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Man erhält die Fluoride durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit AgFl (CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 22).

1. Derivate des Methans.

Methylfluorid CH_3Fl. *B.* Beim Erwärmen von $CH_3.K.SO_4$ mit KFl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 59). Beim Erhitzen von $N(CH_3)_4Fl$ (COLLIE, *Soc.* 55, 110). Aus AgFl und CH_3J (MOISSAN, MESLANS, *J.* 1888, 931). Man leitet das Gas über Bimsstein, der mit Vitriolöl getränkt ist. — Gas. Tension des flüssigen Methylfluorids: 11365 mm bei —5°; 14696 mm bei 0°; 20091 mm bei 10°; 46010 mm bei 45°; kritischer Zustand: 44,9° und 47123 mm (C.). Greift das Glas nicht an. 100 Vol. Wasser lösen bei 15° 166 Vol. CH_3Fl. Chlorgas erzeugt an der Sonne gasförmiges Fluorchlormethan CH_2ClFl, das von Wasser langsam zerlegt wird unter Bildung von HCl und HFl (C.).

Methylenfluorid CH_2Fl_2. *B.* Aus CH_2Cl_2 und AgFl bei 180° (MOISSAN, *B.* 23 [2] 461; CHABRIÉ, *Bl.* [3], 7, 24). — Gas. Liefert mit alkoholischem Kali, KFl und Formaldehyd.

Fluoroform $CHFl_3$. *B.* Aus CHJ_3 und AgFl (und $CHCl_3$) (MESLANS, *B.* 23 [2] 377; CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 24). — Gas. Wird bei 20° und 40 Atm. Druck flüssig.

Fluorkohlenstoff CFl_4. *B.* Durch Ueberleiten von Fluor über Rufs; aus CCl_4 und AgFl bei 300°; aus Fluor und CH_4 (oder $CHCl_3$ oder CH_4) (MOISSAN, *B.* 23 [2] 272, 426; CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 23). — Gas, wird bei —15° oder bei +10° und 5 Atm. Druck flüssig. Wenig löslich in Wasser. Wird von heifsem Glase zersetzt (in CO_2 und $SiFl_4$).

2. Derivate des Aethans.

Aethylfluorid C_2H_5Fl. *B.* Beim Erwärmen von $C_2H_5.K.SO_4$ mit KFl.HFl (FREMY, *A.* 92, 247). Aus AgFl und C_2H_5J (MOISSAN, *A. ch.* [6] 19, 272). — Gas; wird bei —32° flüssig. Spec. Gew. = 1,7. Brennt mit blauer Flamme. 100 ccm Wasser absorbiren bei 14° 198 ccm; 100 ccm Aethyljodid absorbiren 1480 ccm. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

Aethylenfluorid $C_2H_4Fl_2 = CH_2Fl.CH_2Fl$. *B.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und AgFl (CHABRIÉ, *B.* 24 [2] 40). — Gas. Giebt, mit Kalkwasser, Glykol.

3. Fluorpropan C_3H_7Fl. 1. ***Propylfluorid*** $CH_3.CH_2.CH_2Fl$. Gas. Wird bei +2 flüssig (MESLANS, *B.* 22 [2] 268). Brennt mit leuchtender Flamme (SEUBERT, *B.* 18, 2647).

2. ***Isopropylfluorid*** $(CH_3)_2.CH_3Fl$. Wird bei —5° flüssig (MESLANS, *B.* 22 [2] 268).

4. Isobutylfluorid C_4H_9J. *B.* Aus Isobutyljodid und AgFl (MOISSAN, MESLANS, *J.* 1888, 931; vgl. YOUNG, *Soc.* 39, 489). — Gas (SEUBERT, *B.* 18, 2648). Wird bei + 16° flüssig (M., M.).

5. Isoamylfluorid $C_5H_{11}Fl$. *B.* Bei längerem Einleiten von HFl in kalt gehaltenes Amylen (S. YOUNG, *Soc.* 39, 490). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedet zwischen 72—92°. Dasselbe (?) Isoamylfluorid entsteht beim Erhitzen von Fluorsilber mit Isoamyljodid.

2. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

1. Allylfluorid $C_3H_5Fl = CH_2:CH.CH_2Fl$. *B.* Aus Allyljodid und AgFl (MESLANS, *B.* 24 [2], 40). — Lauchartig riechendes Gas. Wird bei +1° flüssig. Bei 15° lösen 100 Vol. Wasser 2,5 Vol., 100 Vol. Alkohol — 60 Vol., 100 Vol. Aether — 100 Vol. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht CH_4.

B. Chlorderivate.

1. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} sind identisch mit den Salzsäureestern der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_x$. Man erhält sie nicht blos durch Einführen von Chlor in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, sondern auch durch Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen gegen Chlor. Je nachdem das Chlor mit einem zweifach (oder dreifach im CH_3Cl), einfach oder gar nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden ist, bezeichnet man die Chloride als primäre, sekundäre oder tertiäre.

$CH_3.Cl CH_3.CH_2Cl$	$CH_3.CHCl.CH_3$	$CH_3.CCl(C_2H_5).CH_3$
Primäre Chloride	Sekundäres Chlorid	Tertiäres Chlorid.

Man erhält die Chlorderivate durch direktes Einleiten von Chlor in den Kohlenwasserstoff. Die Wirkung des Chlors wird bedeutend verstärkt, wenn man im Sonnenlichte operirt oder in Gegenwart von etwas Jod oder $SbCl_5$. In normalen Kohlenwasserstoffen verdrängt das Chlor zunächst ein Atom Wasserstoff am letzten Kohlenstoffatom und gleichzeitig auch am vorletzten. Aus Normalpentan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ entstehen $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$ und $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. In sekundären Kohlenwasserstoffen scheint das Chlor zunächst auf das einfachhydrogenisirte Kohlenstoffatom zu wirken. Sekundäres Butan $(CH_3)_3CH$ liefert $(CH_3)_3CCl$.

Die Monochlorderivate $C_nH_{2n+1}Cl$ gewinnt man bequemer aus Alkoholen, als aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}. Im letzteren Falle bilden sich nämlich nicht nur isomere Chloride, sondern es ist auch nicht zu vermeiden, dass die Chlorirung weiter geht, und man daher das Monochlorid erst durch mühsames Fraktionniren rein gewinnt. Viel leichter erfolgt die Bildung der Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ mit PCl_3, PCl_5 oder $POCl_3$. Aus einem primären Alkohol $R.CH_2.OH$ entsteht also ein primäres Chlorid $R.CH_2Cl$ u. s. w. Viel schwerer erfolgt die Chloridbildung durch Behandeln der Alkohole mit Salzsäure. In Gegenwart von Chlorzink erfolgt die Vereinigung des Alkohols mit der Salzsäure jedoch leichter und schneller. Die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ lassen sich auch durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Salzsäure darstellen. Da hierbei das Chlor der Salzsäure an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht, so resultiren hierbei sekundäre oder tertiäre Chloride. Nur mit Aethylen kann ein primäres Chlorid entstehen:

$$CH_2:CH_2 + HCl = CH_3.CH_2.Cl \qquad (CH_3)_2C:CH_2 + HCl = (CH_3)_2.CCl.CH_3.$$

Die Methoden zur Darstellung von Chloriden (Salzsäureestern) $C_nH_{2n+1}Cl$ aus Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ sind von GROVES (*A.* 174, 372) geprüft worden. Er empfiehlt, 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink mit 1½—2 Thln. Alkohol zu übergiefsen und in das kochende Gemisch, welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, trockenes Salzsäuregas einzuleiten. Ebenso verfährt KRÜGER (*J. pr.* [2] 14, 195). Bei den höheren primären Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ entstehen hierbei aber zugleich sekundäre Chloride (SCHORLEMMER, *B.* 7, 1792), indem $ZnCl_2$ aus den Alkoholen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} abspaltet, welche sich mit HCl zu sekundären Chloriden verbinden.

Die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ zeigen das allgemeine Verhalten der Ester überhaupt (siehe zusammengesetzte Aether), nur werden sie von fixen Alkalien nicht so leicht verseift, d. h. in Säure und Alkohol gespalten, wie die Ester der sauerstoffhaltigen Säuren. Mit Ammoniak liefern sie Alkoholbasen $C_nH_{2n+1}.NH_2$.

Die alkoholische Lösung der Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Beim anhaltenden Kochen mit Blei- oder Kaliumacetat gehen die Chloride doppelte Umsetzungen ein. Chlor liefert Substitutionsprodukte. Mit viel Wasser (10—15 Thle.) im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gehen die Chloride in Alkohole über. $C_4H_9Cl + H_2O = HCl + C_4H_9.OH$ (Niederist, *A.* 186, 388). Die Chloride (Bromide, Jodide) zerfallen, beim Glühen mit Alkalien (Natronkalk) und ebenso beim Erhitzen mit PbO auf 220 bis 225°, in HCl (HBr, HJ) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Eine solche Spaltung erfolgt besonders leicht bei sekundären und tertiären Chloriden. Die primären Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ tauschen, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, das Chlor gegen Aethoxyl aus.

$$CH_3.CH_2Cl + C_2H_5.OH + KHO = CH_3.CH_2.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

Um einem solchen Chloride HCl zu entziehen, muss man es mit Kalk glühen.

Die Dichlorderivate $C_nH_{2n}Cl_2$ entstehen: 1. Durch Einleiten von Chlor in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ oder rascher durch Erwärmen mit $SbCl_5$. Doch entstehen dann isomere Verbindungen I. $CH_3.CH_2Cl + Cl_2 = CH_3.CHCl_2 + HCl$. — II. $CH_3.CH_2Cl + SbCl_5 = CH_2Cl.CH_2Cl + SbCl_3 + HCl$. — 2. Durch direktes Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Chlor. Es gelingt aber nur mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} von der Formel $CHR:CH_2$ oder $CHR:CHR_1$ Chloradditionsprodukte darzustellen. Die Chloride der anderen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind dermaßen unbeständig, dass sie, im Momente des Entstehens, sofort mehr oder weniger vollständig zerfallen. $C_nH_{2n}Cl_2 = C_nH_{2n-1}Cl + HCl$. — 3. Durch Vereinigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit Salzsäure. Hierbei lagern sich beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom. $CH:CH + 2HCl = CH_2:CHCl + HCl = CH_3.CHCl_2$. — 4. Durch Behandeln der Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n}(OH)_2$ mit PCl_5. — 5. Durch Behandeln der Aldehyde $C_nH_{2n+1}.CHO$ oder Ketone $(C_nH_{2n+1})_2.CO$ mit PCl_5. In diesem Fall sind natürlich beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden. $CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3$. — $CH_3.CO.CH_3 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_3 + POCl_3$.

Die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ sieden höher als die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$. Von den isomeren Chloriden $C_nH_{2n}Cl_2$ hat dasjenige den höchsten Siedepunkt, in welchem die Chloratome am meisten auseinander liegen, und dasjenige den niedrigsten Siedepunkt, in welchem die Chloratome am nächsten zusammen liegen, also an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (S. 32). Die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ sind viel reaktionsfähiger als die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali verlieren sie ein Atom Chlor nach dem anderen, in der Form von HCl.

$$CH_2Cl.CH_2Cl + KHO = CH_2:CHCl + KCl + H_2O \quad \text{und}$$
$$CH_2:CHCl + KOH = CH:CH + KCl + H_2O.$$

Das Chlor tritt hierbei mit dem Wasserstoff des zunächst gelagerten Kohlenstoffatomes aus, und zwar entzieht es den Wasserstoff dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom (S. 95). Hierbei können aber isomere Derivate entstehen. Aus dem Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2$ erhält man, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, zwei isomere Chlorpropylene C_3H_5Cl, je nachdem zunächst das äußere oder das innere Chloratom austritt.

$$CH_3.CHCl.CH_2Cl = CH_3.CCl:CH_2 + HCl \text{ und } = CH_3.CH:CHCl + HCl.$$

Der Austausch von Chlor gegen Hydroxyl gelingt bei den Chloriden $C_nH_{2n}Cl_2$, in welchen natürlich beide Chloratome nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein dürfen, nur sehr schwer. Dafür gelingt die Auswechselung von Chlor gegen Schwefel sehr leicht. Beim Kochen von Aethylenchlorid mit der alkoholischen Lösung von K_2S oder KHS entstehen Dithioglykol, resp. Aethylensulfid. I. $CH_2Cl.CH_2Cl + K_2S = (CH_2)_2S + 2KCl$. — II. $CH_2Cl.CH_2Cl + 2KHS = HS.CH_2.CH_2.SH + 2KCl$. Mit NH_3 liefern eben diese Chloride zweisäurige Alkoholbasen.

Die Trichloride $C_nH_{2n-1}Cl_3$ gewinnt man durch Einleiten von Chlor in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ oder $C_nH_{2n}Cl_2$ und durch Vereinigen der gechlorten Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-1}Cl$ mit Chlor. Das Chlorid $C_3H_5Cl_3$ kann durch Behandeln von Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ mit PCl_5 gebildet werden.

Durch alkoholisches Kali wird den Chloriden $C_nH_{2n-1}Cl_3$ u. s. w. Salzsäure entzogen, ganz wie bei den Chloriden $C_nH_{2n}Cl_2$. $CHCl_2.CH_2Cl - HCl = CCl_2:CH_2$. Chloroform liefert mit alkoholischem Kali dreibasischen Ameisenäther. $CHCl_3 + 3KOH + 3C_2H_5.OH = CH(OC_2H_5)_3 + 3KCl + 3H_2O$. So oft ein Haloïdderivat Haloïdwasserstoff

verliert, wird Wasserstoff von demjenigen Kohlenstoffatom genommen, welches sich neben dem mit Chlor verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Findet sich kein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom vor, (wie bei $CHCl_3$), so wird durch Kali kein Haloïdwasserstoff entzogen, sondern es tritt Austausch des Haloïds gegen Aethoxyl OC_2H_5 ein.

Bei der erschöpfenden Chlorirung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} mit $SbCl_5$, in Gegenwart von Jod, bei 300—450° entstehen als Endprodukte CCl_4 und C_6Cl_6; intermediär bilden sich C_2Cl_6 und Perchlormesol C_4Cl_6 (HARTMANN, *B.* 24, 1023).

In allen Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} kann das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Diese Reaktion gelingt zuweilen durch Behandeln der Chloride mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol oder durch Behandeln derselben mit Zinkstaub und Essigsäure (oder HCl). Am sichersten vollführt man sie aber durch Erhitzen der Chlorderivate mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure im Rohr.

I. Derivate des Methans CH_4.

Methylchlorid (**Chlormethan**) CH_3Cl. *B.* Aus Holzgeist, NaCl und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 17). Aus Sumpfgas und Chlor (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 52, 97). — *D.* 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink wird in 2 Thln. Holzgeist gelöst und in die kochende Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet (GROVES, *A.* 174, 378). — Man erhitzt salzsaures Trimethylamin auf 326° (VINCENT, *J.* 1878, 1135).

Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedet bei —23,73° (REGNAULT); —21° (BERTHELOT). Spec. Gew. = 0,99145 bei —23,7°; = 0,95231 bei 0°; = 0,91969 bei 17,9°; = 0,87886 bei 39° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 31, 11). Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei 18°) = 164,770 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 89). Verdampfungswärme = 96,9 Cal. (CHAPPUIS, *A. ch.* [6] 15, 517). 1 Vol. Wasser löst 4 Vol. CH_3Cl; 1 Vol. absoluter Alkohol löst 35 Vol. $CHCl_3$; 1 Vol. Eisessig löst 40 Vol. CH_3Cl (BERTHELOT). Giebt mit Chlor, im Sonnenlichte, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Die Chlorirung erfolgt am leichtesten, wenn man das Gemenge von Chlor und CH_3Cl über Thierkohle leitet, die auf 250—350° erhitzt ist. Wendet man hierbei Brom an, so entstehen CH_2Br_2, $CHBr_3$ und CBr_4 (DAMOISEAU, *J.* 1881, 376). — $CH_3Cl + 9H_2O$ Krystalle (FORCRAND, VILLARD, *Bl.* 51, 39).

Methylenchlorid (**Dichlormethan**) CH_2Cl_2. *B.* Aus CH_3Cl und Cl (REGNAULT, *A.* 33, 328). Aus CH_2J_2 und Cl (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Aus Chloroform, Zinkpulver und alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *Z.* 1868, 714). — *D.* Man leitet Chlor zu, unter Wasser befindlichem, Methylenjodid (BUTLEROW, *Z.* 1869, 276). Man lässt allmählich Salzsäure auf ein Gemisch von Zink, 1 Vol. $CHCl_3$ und 2—3 Vol. Alkohol fließen (GREENE, *J.* 1879, 490).

Flüssig. Siedep.: 41,6° (kor.); spec. Gew. = 1,37777 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 195). Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei konstantem Druck) = 106,8 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *Bl.* 36, 68). Wird von wasserfreiem Natriumacetat bei 260° nicht angegriffen; in Gegenwart von Alkohol entstehen bei 170° $CH_2(OC_2H_5)_2$ und Essigäther (ARNHOLD, *A.* 240, 204). Mit ClJ oder Cl_3J entstehen bei 100—220° $CHCl_3$ und C_6Cl_6 (HÖLAND, *A.* 240, 231). Beim Erhitzen mit BrJ auf 110—180° entstehen: CHJ_3, $CHClJ_2$ und CCl_2J_2; mit Br_3J entstehen bei 110—210°: $CHBr_3$, CBr_4 und C_2Br_4 (H.). Beim Erhitzen mit Jod auf 200° wird CH_2J_2 gebildet. Mit KJ und Alkohol erhält man bei 180—200°: CO_2, KCl, Aether, CH_2J_2 und C_2H_5J (H.). Mit Natriumglycerinat $(OH)_2.C_3H_5.ONa$ entsteht $CH_2(C_3H_7O_3)_2$. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 180°, in CO, HCl, $CHCl_3$ und Ameisensäure (ANDRÉ, *J.* 1886, 627). $2CH_2Cl_2 + 2H_2O = 3HCl + CH_2O_2 + CH_3Cl$.

Verbindung $CH_2Cl_2.2H_2S + 23H_2O$. *D.* Wie bei der analogen Chloroformverbindung (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 17). — Krystalle.

Chloroform (**Trichlormethan**) $CHCl_3$. *B.* Bei der Wirkung von Chlorkalk auf Weingeist (SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] 48, 131) oder Aceton (LIEBIG, *A.* 1, 199), aber nicht auf Holzgeist (BELOHOUBEK, *A.* 165, 349). Beim Behandeln von Chloral mit Alkalien (LIEBIG, *A.* 1, 199). $CCl_3.CHO + KHO = CHCl_3 + CHO_2K$. Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Ammoniak (DUMAS, *A.* 32, 113). $CCl_3CO_2H = CHCl_3 + CO_2$. Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Weingeist wird wahrscheinlich zunächst Aldehyd gebildet und dieser dann chlorirt. I. $2C_2H_6O + Ca(ClO)_2 = 2C_2H_4O + CaCl_2 + 2H_2O$; II. $2C_2H_4O + 3Ca(ClO)_2 = 2C_2HCl_3O + 3Ca(OH)_2$ oder:

$$4Ca(ClO)_2 + 2C_2H_6O = 2C_2HCl_3O + CaCl_2 + 3CaO + 5H_2O$$
$$= 2CHCl_3 + (CHO_2)_2Ca + CaCl_2 + 2CaO + 4H_2O.$$

D. 430 g Chlorkalk (23,4 procentiger) werden mit $1^1/_2$ l Wasser angerührt, 100 g Aetzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5 %) zugegeben und destillirt (BELOHOUBEK). Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das $CHCl_3$ ab, schüttelt es

wiederholt mit koncentrirter Schwefelsäure und rektificirt. Die in Fabriken erhaltene Ausbeute an $CHCl_3$ entspricht der Gleichung: $4C_2H_6O + 16CaOCl_2 = 2CHCl_3 + 13CaCl_2 + 3Ca(CHO_2)_2 + 8H_2O$ (d. h. 1 Thl. $CHCl_3$ aus 1 Thl. C_2H_6O) (Goldberg, *J. pr.* [2] 24, 114). Die bei der Chloroformdarstellung zuweilen beobachtete Gasentwicklung rührt von reinem Sauerstoff her, veranlasst durch eine Selbstzersetzung des Chlorkalks (Béchamp, *A. ch.* [5] 22, 347). Nach Curtman (Privatmitth.) ist der Zusatz von Kalk bei der Darstellung von Chloroform schädlich, weil er die Ausbeute an $CHCl_3$ vermindert. — Aus Chloral: 100 Thle. wasserfreies Chloral werden mit 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,1) allmählich versetzt und digerirt. — Aus Aceton: Man verreibt 275 g Chlorkalk (mit 33,3% wirksamem Chlor) mit 800 ccm Wasser und giebt allmählich ein Gemisch aus 22 g Aceton und 70 ccm Wasser hinzu (Orndorff, Jessel, *Am.* 10, 365). Ausbeute: 36—38 g $CHCl_3$, nahezu entsprechend der Gleichung: $2C_3H_6O + 6CaOCl_2 = 2CHCl_3 + 3CaCl_2 + Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2Ca(OH)_2$.

Prüfung. Dem aus Weingeist bereiteten Chloroform haften oft fremde Beimengungen an, welche durch fraktionnirte Destillation kaum zu entfernen sind. Das aus Chloral bereitete Chloroform ist absolut rein. Chloroform zeige einen reinen süſslichen Geruch und bräune sich nicht beim Schütteln mit koncentrirter H_2SO_4.

Reaktionen auf Chloroform. Beim Eingieſsen von $CHCl_3$ in ein Gemenge von Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isophenylcyanids auf. — Kocht man 0,1 g $CHCl_3$ mit 0,3 g Resorcin, 3 ccm Wasser und 3 Tropfen Natronlauge (von 10%), so wird die Flüssigkeit gelbroth und fluoreszirt gelbgrün (Schwarz, *Fr.* 27, 668).

Quantitative Bestimmung. Man erwärmt Chloroform mit Fehling'scher Lösung (Baudrimont, *Z.* 1869, 728). $CHCl_3 + 2CuO + 5KHO = Cu_2O + 3KCl + K_2CO_3 + 3H_2O$. — Man erhitzt das Chloroform, im zugeschmolzenen Rohre, auf 100°, mit konc. Kalilauge und Alkohol, und bestimmt die Menge des gebildeten KCl durch Titration, wobei ein konstanter Verlust (= 0,9% Chlor) eintritt (Saint-Martin, *Fr.* 30, 497).

Aetherisch riechende, süſslich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser kaum löslich. Schmelzp.: —70° (Berthelot, *Bl.* 29, 3). Siedep.: 61,2° (kor.).; spec. Gew. = 1,52637 bei 0°/4° (Thorpe, *Soc.* 37, 196). Ausdehnungskoëfficient: Thorpe. Siedep.: 60,9° bei 754,3 mm; spec. Gew. bei 11,8°/4° = 1,5039; bei 60,9°/4° = 1,4081 (R. Schiff, *A.* 220, 95). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 3,150$ (R. Schiff, *A.* 223, 72). Ausdehnung unter Druck: Grimaldi, *G.* 17, 19. Molekularbrechungsvermögen = 39,59 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 352). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 107,030 Cal. (Thomsen, *Thermoch. Unt.* 4, 108). Löst Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloïde, Jod (mit Purpurfarbe). Fällt nicht Silberlösung. Bewirkt Anästhesie (Simpson, *A.* 65, 121).

Beim Durchleiten von $CHCl_3$ durch ein dunkelroth glühendes, mit Asbest gefülltes Rohr, entstehen C_6Cl_6, C_2Cl_6 und wenig C_2Cl_4 (Ramsay, Young, *J.* 1886, 628). Wird durch Reduktionsmittel (Zn und H_2SO_4) in Methylenchlorid übergeführt, durch Alkohol und Zinkstaub in Methan, durch Chromsäure in $COCl_2$. Kaliumamalgam bildet Acetylen C_2H_2. Alkoholische Kalilösung spaltet das Chloroform in Ameisensäure und Salzsäure. Daneben entweicht etwas CO (Geuther, *A.* 123, 121). Durch $CHCl_3$ kann CO an Phenole angelagert werden (siehe S. 56). Mit Natriumalkoholat entsteht $CH(OC_2H_5)_3$. Beim Kochen mit Kalilauge und Merkaptan entstehen $CH_2(SC_2H_5)_2$ und $CH(SC_2H_5)_3$. Chloroform und Ammoniak setzen sich bei Rothgluth um in Blausäure und Salzsäure. Bei 6stündigem Erhitzen mit wässerigem NH_3 auf 200—225° entstehen Ameisensäure, HCl und CO (André, *J.* 1886, 627). $3CHCl_3 + 7NH_3 + 3H_2O = NH_4.CHO_2 + CO + 6NH_4Cl$. Bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 225° erfolgt ebenfalls Spaltung in Ameisensäure, CO und HCl (André). Schwefelsäureanhydrid und Chloroform geben: CO, SO_3HCl und $S_2O_5Cl_2$ (Armstrong, *Z.* 1870, 247). — Bei Gegenwart von etwas Alkohol zersetzt Natrium das Chloroform unter Bildung von rothbrauner, amorpher Chloräthulminsäure $C_6H_9ClO_2$ (Hardy, *A. ch.* [3] 65, 340).

Hydrat $CHCl_3 + 18H_2O$. *B.* Durch Mischen von Chloroform und Wasser bei 0° (Chancel, Parmentier, *Fr.* 25, 118). — Hexagonale Krystalle. Schmilzt bei + 1,6°, dabei in die Komponenten zerfallend.

Verbindung $CHCl_3 + 2H_2S + 23H_2O$. *D.* Man leitet bei 0° H_2S in ein Gemenge von $CHCl_3$ und Wasser (Loir, *J.* 1852, 560; Forcrand, *A. ch.* [5] 28, 12). — Reguläre Krystalle. Spec. Gew. = 1,05. Riecht unangenehm. Unlöslich in kaltem Wasser oder $CHCl_3$. Leicht zersetzbar.

Chlorkohlenstoff (Perchlormethan) CCl_4. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Chloroform (Regnault, *A.* 33, 332), Sumpfgas (Dumas, *A.* 33, 187) oder auf Schwefelkohlenstoff (Kolbe, *A.* 45, 41; 54, 146). Durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit ClJ auf 165° (Friedel, Silva, *Bl.* 17, 537). Beim allmählichen Versetzen von 1 Thl. $AlCl_3$ mit 50 Thln.

Perchlormethylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 308). $CClO_2.CCl_3 = CCl_4 + CO_2$. — *D.* Man versetzt Schwefelkohlenstoff mit Antimonchlorid und leitet in die siedende Mischung trockenes Chlor. Das unter 100° Siedende wird mit Aetzkalklösung gekocht (HOFMANN, *A.* 115, 264).

Flüssig. Erstarrt bei — 19,5° bei 210 Atmosph.; bei 0° bei 620 Atm.; bei 19,5° bei 1160 Atm. (AMAGAT, *J.* 1887, 150). Siedet bei 76,74° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 199). Spec. Gew. = 1,63195 bei 0°/4° (THORPE). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 75,6 bis 75,7° bei 753,7 mm; spec. Gew. = 1,6084 bei 9,5°/4°; 1,4802 bei 75,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Kritische Temperatur: 285.3° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2633). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 75,930 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 2, 339). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 2,756 (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Bewirkt Anästhesie (J. H. SIMPSON, *A.* 65, 122). Geht in weingeistiger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, in Chloroform u. s. w. über. Mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt, entsteht Kohlensäure. Ebenso beim Erhitzen mit viel Wasser auf 250°; mit wenig Wasser entsteht zunächst $CO.Cl_2$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 928). Liefert, beim Erhitzen mit molekularem Silber auf 200°, C_2Cl_6 (GOLDSCHMIDT). Durch CCl_4 kann CO_2 an Phenole angelagert werden (s. S. 56). Schwefelsäureanhydrid wirkt leicht ein nach der Gleichung: $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei 200° ein: 1. $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ und 2. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$ (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). Chlorkohlenstoff, durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich um: 1. $2CCl_4 = C_2Cl_4 + Cl_4$ und 2. $2CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$. Auch durch Erhitzen von Chlorkohlenstoff CCl_4 mit Kupferpulver auf 120° entsteht C_2Cl_6. Mit alkoholischem Kali und Anilin giebt Chlorkohlenstoff Isophenylcyanid $C_6H_5.NC$ (s. Chloroform). Beim Glühen von Metalloxyden (Al_2O_3, MgO) im Strome von CCl_4 entstehen Metallchloride ($AlCl_3$, $MgCl_2$) (LOTH. MEYER, *B.* 20, 682). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° entstehen CS_2 und ClS (KLASON, *B.* 20, 2383).

Verbindung $CCl_4.2H_2S + 23H_2O$. *D.* Wie bei der analogen Chloroformverbindung (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 19). — Oktaëdrische Krystalle. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Ziemlich beständig.

Verbindung $CCl_4.2H_2Se + 23H_2O$ (F.).

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Chlorderivate des Aethans entstehen beim Behandeln der Chlorderivate des Chlorameisensäureäthylesters mit $AlCl_3$. $CClO_2.CH_2.CH_3 = CO_2 + CH_2Cl.CH_3$.

Aethylchlorid $C_2H_5Cl = CH_3.CH_2Cl$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Metallchloriden ($SbCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$) auf Alkohol (ROUELLE [1759]). Aus Alkohol und HCl (BASSE [1801]). Aus Aethan (Dimethyl) und Chlor (DARLING, *A.* 150, 216). — *D.* Man sättigt die kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. geschmolzenem $ZnCl_2$ in 2 Thln. Alkohol (95 %) mit HCl-Gas und erwärmt schliefslich. Das C_2H_5Cl wird durch Wasser und koncentrirte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, *A.* 174, 372; KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 195). Man erwärmt ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, *Z.* 1871, 147).

Bei 12,5° (REGNAULT, *J.* 1863, 67) siedende Flüssigkeit, in Wasser sehr wenig löslich. Spec. Gew. = 0,9214 bei 0°; = 0,9176 bei 8°; = 0,92295 bei 2°; = 0,91708 bei 6° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 491). Dampftension: REGNAULT; SCHACHERL, *A.* 206, 70. Verbrennungswärme (bei 18°) = 321,930 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 91). Brennt mit grüngesäumter Flamme. Verbindet sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu $C_2H_5.O.SO_2.Cl$, $CH_2Cl.CH_2SO_2.OH$, und vielleicht $CH_2(OH).CH_2.SO_2.Cl$ (PURGOLD, *Z.* 1868, 669; *B.* 6, 502). Ueber glühenden Kalk geleitet, entstehen Essigsäure, Methan und Wasserstoff (L. MEYER, *A.* 139, 282). 1. $C_2H_5Cl + 2NaOH = C_2H_3NaO_2 + NaCl + H_4$ und 2. $C_2H_3NaO_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$. Chlor wirkt im Sonnenlicht leicht auf Aethylchlorid ein.

Chlorderivate des Aethylchlorids: BEILSTEIN, *A.* 113, 110. GEUTHER, *J.* 1870, 436; *Z.* 1871, 147. STÄDEL, *Z.* 1871, 197 und 513; *B.* 6, 1403; *A.* 195, 182. KRÄMER, *B.* 3, 257. PIERRE, *A.* 80, 125.

Aethylchlorid und Brom erzeugen im Sonnenlicht: $CH_3.CHBrCl$, $CH_3.CBr_2Cl$, $CH_2Br.CHBrCl$, $CH_2Br.CBr_2Cl$, $CHBr_2.CBr_2Cl$ ... (DENZEL, *A.* 195, 204).

Verbindung $C_2H_5Cl + 2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 24).

Dichloräthan $C_2H_4Cl_2$. 1. ***1,1-Dichloräthan, Aethylidenchlorid*** $CH_3.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Aethylchlorid und Chlor (REGNAULT, *A.* 33, 312). Beim Behandeln von Aldehyd mit PCl_5 (BEILSTEIN). Beim Zerlegen von Acetylenkupfer mit koncentrirter Salzsäure (SABANEJEW, *A.* 178, 111). Aus $CClO_2.CHCl.CH_3$ und $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* 258, 53). — *D.* Man leitet ein Gemenge von Chlor und Aethylchlorid über, auf 250 bis 400° er-

hitzte, Thierkohle (DAMOISEAU, *Bl.* 27, 113). — Wird jetzt als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen.

Flüssig. Siedep.: 59,9° (kor.); spec. Gew. = 1,2044 bei 0°; 1,1863 bei 12,24°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 183). Siedep.: 57,4—57,6° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,1743 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). Spec. Gew. = 1,2124 bei 0°; = 1,1805 bei 22°/0°; Refraktionskoëfficient bei 24,7°: n_A = 1,405 724; Molekularrefraktion = 34,10 (KANONNIKOW, Dissertation, KASAN [1880] 107). Siedep.: 56,7—56,9° bei 749,1 mm; spec. Gew. = 1,1895 bei 9,8°/4°; = 1,11425 bei 56,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,206 951—0,001 599 2.t + 0,000 000 15.t²; Refraktionskoëfficient μ t/D = 1,428 807—0,000 601 11.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Kritische Temperatur: 254,5° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2633). Kapillaritätskonstante beim Siedep.: a² = 3,684 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 650. Verbrennungswärme (für 1 Mol., bei konstantem Druck) = 267,1 Cal. (BERTEHLOT, OGIER, *Bl.* 36, 68); (als Dampf bei 18°) = 272,050 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 105). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Chloräthylen C_2H_3Cl. Entwickelt mit Natrium bei 180—200°: Wasserstoff, Acetylen, Aethylen, Aethan und C_2H_3Cl (TOLLENS, *A.* 137, 311). Beim Chloriren entstehen zunächst $CH_3.CCl_3$ und $CH_2Cl.CHCl_2$. Aus Aethylidenchlorid und Aethylamin entstehen bei 180—200°: Collidin $C_8H_{11}N$, C_2H_5Cl und daneben NH_3 und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *B.* 17, 1907). I. $4C_2H_4Cl_2 + NH_2.C_2H_5 = C_8H_{11}N + 7HCl + C_2H_5Cl$. — II. $3NH_2(C_2H_5)HCl = 2NH_4Cl + N(C_2H_5)_3.HCl$.

Verbindung $C_2H_4Cl_2.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

2. ***1, 2-Dichloräthan, Aethylenchlorid (Elaylchlorid, Oel der holländischen Chemiker)*** $CH_2Cl.CH_2Cl$. *B.* Aus Aethylen und Chlor (DEIMAN, TROOSTWYK, BONDT, LAUWERENBURGH, *Crell's Annalen* [1795], 2, 200). Beim Einleiten von Aethylen in $SbCl_5$ oder in geschmolzenes Kupferchlorid (WÖHLER, *P.* 13, 297). Aus C_2H_5Cl und $SbCl_5$ bei 100° (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4249, vgl. KRÄMER, *B.* 3, 259; STÄDEL, *Z.* 1871, 197; *A.* 195, 183). — *D.* Man leitet C_2H_4 in ein schwach erwärmtes Gemenge von 2 Thln. Braunstein, 3 Thln. NaCl, 4 Thln. H_2O und 5 Thln. H_2SO_4 und destillirt erst ab, wenn das Gemisch gelb geworden ist (LIMPRICHT, *A.* 94, 245).

Flüssig. Siedep.: 83,5° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 182); spec. Gew. = 1,28082 bei 0°/4° (THORPE); = 1,28034 bei 0° (PIERRE); = 1,2562 bei 20° (HAAGEN, *Bl.* 10, 355). Siedep.: 84,5—85° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,2521 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 10). Siedep.: 83,3° bei 749 mm; spec. Gew. = 1,2656 bei 9,8°/4°; = 1,1576 bei 83,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). Refraktionskoëfficient bei t°: n_A = 1,441 466 — 0,000 446.t; Molekularrefraktion = 34,06 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 105). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,280 149 — 0,001 527 7.t + 0,000 001 36.t²; Refraktionskoëfficient μ t/D = 1,455 464 — 0,000 553 86.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Kapillaritätskonstante beim Siedep.: a² = 4,198 (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 272,000 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 104). Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in KCl und C_2H_3Cl. — Ebenso wirkt Kalium (LIEBIG, *A.* 14, 37). Aus Aethylenchlorid und NH_3 entstehen Aethylenbasen wie $N_2H_4.C_2H_4$, $N_2H_2(C_2H_4)_2$ u. s. w.

Verbindung $C_2H_4Cl_2 + 2H_2S + 23H_2O$. Krystalle (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 27).

Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$. 1. ***Chloräthylenchlorid, 1, 1, 2-Trichloräthan*** $CH_2Cl.CHCl_2$. *B.* Aus C_2H_3Cl und $SbCl_5$ (REGNAULT, *A. ch.* [2] 69, 151). Aus Aethylchlorid und Chlor (KRÄMER, *B.* 3, 261). Aus α-Dichloräthylalkohol und PCl_5 (DE LACRE, *Bl.* 47, 959). Aus Aethylenchlorid und PCl_5 bei 190° (COLSON, GAUTIER, *J.* 1886, 628). Aus $CClO_2.CHCl.CH_2Cl$ und $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* 258, 58).

Siedep.: 114°; spec. Gew. = 1,4784 bei 0°; = 1,4406 bei 25,5°/0°; Refraktionskoëfficient bei 22° = 1,471 928; Molekularrefraktion = 42,26 (KANONNIKOW). Siedep.: 113,5—114° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 1,4577 bei 9,4°/4°; = 1,29453 bei 113,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 97; vgl. PIERRE, *A.* 80, 127; STÄDEL, *B.* 15, 2563). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 262,480 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 110). Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und $CH_2:CCl_2$. Wird ebenso von wässerigem oder alkoholischem NH_3 zerlegt (ENGEL, *Bl.* 48, 97). Entwickelt mit Natrium: C_2H_4, $C_2H_2Cl_2$, H und Acetylen (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1496; 11, 61). Giebt mit H_2S und H_2O keine krystallisirte Verbindung, wie das isomere α-Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ (FORCRAND).

2. ***Aethenyltrichlorid, 1,1,1-*** oder ***α-Trichloräthan*** $CH_3.CCl_3$. *B.* Beim Chloriren von Aethylchlorid (REGNAULT, *A.* 33, 317; GEUTHER, *J.* 1880, 435). KRÄMER hat diesen Körper (bei der Chloralfabrikation) nicht beobachtet. — Bei 74,5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,3657 bei 0°; = 1,3249 bei 26°/4°; Refraktionskoëfficient bei 21°: n_A = 1,419 861; Molekularrefraktion = 42,0 (KANONNIKOW; vgl. STÄDEL, *B.* 15, 2563). Giebt mit Natriumalkoholat bei 100°: $C_2H_2Cl.OC_2H_5$, $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ und Essigsäure.

Verbindung $C_2H_3Cl_3 + 2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$. 1. ***Unsymmetrisches, 1, 1, 1, 2-(a-)Tetrachloräthan*** a-$CH_2Cl.CCl_3$. *B.* Durch Chloriren von Aethylenchlorid (LAURENT, *A.* 22, 292) oder von $CH_2Cl.CHCl_2$ (REGNAULT, *A. ch.* [2] 69, 162). Aus $CClO_2.CCl_2.CH_2Cl$ und $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* 258, 59). — Siedep.: 135,1° (kor.) (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 317; vgl. PIERRE, *A.* 80, 130; STÄDEL, *B.* 15, 2563; vgl. *A.* 195, 187). Siedep.: 129,5—130°; spec. Gew. = 1,5825 bei 0°; = 1,5424 bei 26°/0°; Refraktionskoëfficient bei t°: nA = 1,477 156—0,000 437 . t; Molekularrefraktion = 50,72 (KANONNIKOW). Giebt mit Natriumalkoholat: $C_2HCl_2.OC_2H_5$ und $CH_2(OC_2H_5).CO_2Na$.

Verbindung $C_2H_2Cl_4 + 2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 26).

2. ***Symmetrisches, 1, 1, 2, 2-(s-)Tetrachloräthan*** s-$CHCl_2.CHCl_2$. *B.* Aus Acetylen C_2H_2 und $SbCl_5$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 254). Aus Dichloraldehyd $CHCl_2.CHO$ und PCl_5 (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1871, 508). Aus Aethylenchlorid und PCl_5 bei 190° (?) (COLSON, GAUTIER, *J.* 1886, 628). — Siedep.: 147° (kor.); spec. Gew. = 1,614 bei 0°; = 1,578 bei 24,3° (P., P.); = 1,6258 bei 0°; = 1,5897 bei 26°/0°; Refraktionskoëfficient bei t°: nA = 1,490 509 - 0,000 443 . t; Molekularrefraktion = 50,60 (KANONNIKOW). Giebt mit alkoholischem Kali bei 88° siedendes C_2HCl_3. Zerfällt, bei 100 stündigem Erhitzen auf 360°, in HCl und Perchlorbenzol C_6Cl_6. Liefert beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylen.

Pentachloräthan $C_2HCl_5 = CHCl_2.CCl_3$. *B.* Beim Chloriren von Aethylchlorid (REGNAULT, *A.* 33, 321) oder Aethylenchlorid (PIERRE, *A.* 80, 130). Aus Chloral und PCl_5 (PATERNÒ, *A.* 151, 117). — Erstarrt unterhalb — 18°. Siedep.: 159,1° (kor.); spec. Gew. = 1,70893 bei 0°; = 1,69263 bei 10,15°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 192). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 161,7° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Refraktionskoëfficient bei 25,1°: nA = 1,487 094; Molekularrefraktion = 59,05° (KANONNIKOW). Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und C_2Cl_4.

Perchloräthan (**Dreifachchlorkohlenstoff**) $C_2Cl_6 = CCl_3.CCl_3$. *B.* Ist das Endprodukt der Chlorirung von C_2H_5Cl (LAURENT, *A. ch.* [2] 64, 328) oder Aethylenchlorid (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 48), an der Sonne. (*D.*) Entsteht auch beim Chloriren verschiedener Aethylverbindungen an der Sonne, z. B. von Diäthylsulfit (EBELMEN, BOUQUET, *A. ch.* [3] 17, 69), Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (REGNAULT, *A.* 34, 29), offenbar infolge von zunächst gebildetem Aethylchlorid. Aus Perchloräthylen C_2Cl_4 und Chlor (FARADAY). Beim Durchleiten von Perchlormethan CCl_4 durch ein glühendes Rohr (KOLBE, *A.* 54, 147); beim Erhitzen von CCl_4 mit Kupferpulver auf 120° (RADZISZEWSKI, *B.* 17, 834) oder mit molekularem Silber auf 200° (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 928). Aus Acetylchlorid und überschüssigem PCl_5 bei 180° (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 328). Aus Propylchlorid oder Isobutylchlorid und überschüssigem JCl_3 bei 200° (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1298). Aus $CClO_2.C_2Cl_5$ und $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* 258, 63). — Krystallisirt (aus einem Gemisch von Alkohol und Aether) in rhombischen, campherartig riechenden Tafeln. Krystallisirt in drei Formen, welche durch Temperaturänderung in einander übergeführt werden können (LEHMANN, *J.* 1883, 369). Bei höchster Temperatur entstehen reguläre Krystalle, die bei Abkühlung erst in trikline und dann in trimetrische Krystalle übergehen. Beim Erwärmen verwandeln sich die Letzteren wieder in trikline und diese in rhombische Krystalle. Siedet bei 185° (kor.) und schmilzt bei 187° (HAHN, *B.* 11, 1735). Spec. Gew. = 2,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1070). Alkoholisches Kali erzeugt, bei anhaltendem Erhitzen auf 100° im Rohr, C_2H_4, H und Oxalsäure (BERTHELOT, *J.* 1858, 396), auch mit festem Kali erhält man bei 200° Oxalsäure (GEUTHER, *J.* 1859, 277). Beim Kochen mit Natriumalkoholat, unter Druck, entstehen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 und die Zersetzungsprodukte desselben durch $C_2H_5O.Na$ (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 316). Reduktionsmittel, wie Zink und verdünnte H_2SO_4 oder alkoholisches KHS u. a., reduciren zu Perchloräthylen C_2Cl_4. Diese Reaktion tritt auch ein beim Erhitzen mit Silber auf 280°, und wenn der Dampf von C_2Cl_6 durch eine glühende Röhre geleitet wird. SO_3 wirkt bei 150° nach der Gleichung ein: $CCl_3.CCl_3 + 2SO_3 = CCl_3.COCl + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *A.* 156, 342). Daneben entstehen $COCl_2$ und SO_2 (ARMSTRONG, *J.* 1870, 397).

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Propan bei Gegenwart von Jod chlorirt, giebt normales Propylchlorid, dann hauptsächlich Propylenchlorid, ferner $C_3H_5Cl_3$ (siedet bei 150--160°), $C_3H_4Cl_4$ (schmilzt bei 177—178°, siedet bei 200—205°) und als Endprodukt $C_3H_2Cl_6$ (siedet bei 250°) (SCHORLEMMER, *A.* 150, 209; 152, 159).

Chlorpropan C_3H_7Cl. 1. ***Normales Propylchlorid (1-Chlorpropan)*** $CH_3.CH_2.CH_2Cl$. Beim Chloriren von Propan (s. oben). Aus Normalpropyljodid und ClJ

oder $HgCl_2$ (LINNEMANN, *A.* 161, 37). Aus Normalpropylalkohol und HCl oder PCl_5 (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 266). — Siedep.: 44° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179), 46,4° (LINNEMANN; PIERRE, PUCHOT). Spec. Gew. = 0,9156 bei 0°; = 0,8918 bei 19,8°; = 0,8671 bei 39° (P., P.); = 0,8959 bei 19° (L.) Siedep.: 46,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8915 bei 17,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 156. Spec. Gew. = 0,8561 bei 46°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 98). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 4,359 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Verbrennungswärme als Dampf (bei 18°) = 480,200 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 93). Liefert, beim Erhitzen mit Chlorjod auf 200°, CCl_4 und C_2Cl_6 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296). Wird von $AlCl_3$, $AlBr_3$ oder AlJ_3 in Propylen und HCl zerlegt (KEREZ, *A.* 231, 306).

Verbindung $C_3H_7Cl + 2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 34).

2. ***Sekundäres Propylchlorid (Isopropylchlorid, 2-Chlorpropan)*** $CH_3.CHCl.CH_3$. *B.* Entsteht aus 2-Jodpropan und Sublimat, oder aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff (LINNEMANN, *A.* 136, 41). — Siedep.: 36,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8588 bei 20°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 157. Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 645. Giebt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ neben wenig Propylenchlorid; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber nur Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 489).

Dichlorpropan $C_3H_6Cl_2$. 1. ***Propylenchlorid (1, 2-*** oder ***αβ-Dichlorpropan)*** $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Propylen und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283; REYNOLDS, *A.* 77, 124). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 150, 214). Aus Isopropylchlorid und ClJ bei 100°; bei der Einwirkung von freiem Chlor auf Isopropylchlorid entsteht daneben Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 16, 3). Aus Allylchlorid $C_3H_5.Cl$ und koncentrirter HCl bei 100° (REBOUL, *J.* 1873, 321). — Flüssig; Siedep.: 96,8° (kor.); spec. Gew. = 1,1656 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 161, 62). Siedep.: 97,5—98,5° bei 760,3 mm; spec. Gew. = 1,0470 bei 98°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 563). Wird von Natriumamalgam oder einem Gemenge von Zink und Essigsäure nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit 10 Vol. koncentrirter HJ auf 150° entsteht Isopropylchlorid und beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 210—220° Propionaldehyd und Aceton als Zersetzungsprodukte des zunächst gebildeten Propylenglykols. Letzterer Körper entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser und PbO auf 150°. Alkoholisches Kali erzeugt $CHCl:CH.CH_3$, neben weniger $CH_2:CCl.CH_3$. Mit trocknem Chlorjod erhält man zwei isomere Trichlorpropane $C_3H_5Cl_3$.

2. ***Normales Propylenchlorid (1, 3-*** oder ***αγ-Dichlorpropan)*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 460). *B.* Durch Erhitzen von normalem Propylenbromid mit $HgCl_2$ (R.). Durch Erhitzen von Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ mit rauchender Salzsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 638). — Siedep.: 119° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,201 bei 15° (R.); 1,1896 bei 17,6°/4° (F.). Giebt mit alkoholischem Kali Allylchlorid $C_3H_5.Cl$.

3. ***Propylidenchlorid (1, 1-*** oder ***α-Dichlorpropan)*** $CH_3.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus Propionaldehyd und PCl_5 (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 458). — Siedep.: 85—87°; spec. Gew. = 1,143 bei 10°. Giebt mit alkoholischem Kali bei 33—35° siedendes $α-C_3H_5Cl$.

4. ***Chloracetol (2, 2*** oder ***β₂-Dichlorpropan)*** $CH_3.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Aceton und PCl_5 (FRIEDEL, *A.* 112, 236). Aus Isopropylchlorid und Chlor, neben Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 489). Aus Allylen C_3H_4 und rauchender Salzsäure, in der Kälte (REBOUL, *Z.* 1871, 704 und *J.* 1873, 321). — *D.*: FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 315. — Siedep.: 69,7° (kor.); spec. Gew. = 1,827 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 67). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 429,520 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 107). Zerfällt, mit alkoholischem Kali. in HCl und $CH_2:CCl.CH_3$ und durch überschüssiges Kali in HCl und Allylen. Entwickelt mit Natrium bei 130—150° Propylen (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff wie Propylenchlorid. Geht, beim Erhitzen mit 8 Vol. HO_2 auf 160—180° oder mit HJ auf 130°, in Aceton über. Wird von koncentrirter H_2SO_4 bei 130° total zerstört (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). Scheidet, beim Kochen mit alkoholischem KCN, Chlorkalium ab; das Produkt giebt aber, mit Kali gekocht, nur Allylen (CLAUS, *A.* 191, 50). Liefert, beim Erhitzen mit Silberacetat (und Alkohol), Aceton und Essigsäureanhydrid (resp. Essigäther); mit einer alkoholischen Lösung von thiacetsaurem Natrium entstehen Thioaceton u. a. Produkte (SPRING, *B.* 14, 758).

Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$. 1. ***Chlorpropylenchlorid (α-Chlorpropylidenchlorid, 1, 1, 2-*** oder ***ααβ-Trichlorpropan)*** $CH_3.CHCl.CHCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 683). *B.* Aus Propylidenchlorid (FRIEDEL, *Bl.* 34, 129) oder Propylenchlorid und Chlor im Sonnenlichte; aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160°, neben Trichlorhydrin. — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,402 bei 0°, = 1,372 bei 25°.

2. ***Gechlortes Chloracetol (1, 2, 2-** oder **αββ-Trichlorpropan)*** $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 682). *B.* Aus Chloracetol $(CH_3)_2.CCl_2$ und Chlor oder Chlorjod. Aus Propylen und Chlor (BIELOHOUBEK, *B.* 9, 924). Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor, bei 0° im Sonnenlichte (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 535). Aus Chloraceton und PCl_5. — Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,350 bei 0°, = 1,318 bei 25°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HCl und zwei Isomere $C_3H_4Cl_2$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird ein amorpher Körper $(C_3H_4O_2)_x$ (Brenztraubensäurealdehyd?) gebildet.

3. ***β-Chlorpropylidenchlorid (1, 1, 3-** oder **ααγ-Trichlorpropan)*** $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus Akroleïn oder β-Chlorpropionaldehyd und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 29; ROMBURGH, *Bl.* 37, 103). — Siedep.: 146—148°; spec. Gew. = 1,362 bei 15° (ROMBURGH, *Bl.* 37, 100). Zerfällt, durch alkoholisches Kali, in HCl, Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ und sehr wenig β-Epidichlorhydrin $CHCl:CH.CH_2Cl$.

4. ***Trichlorhydrin (1, 2, 3-** oder **αβγ-Trichlorpropan)*** $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und PCl_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). Aus Allyljodid und Chlor (OPPENHEIM, *A.* 133, 383). Aus Isopropyljodid und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, *A.* 136, 48; vgl. BERTHELOT, *A.* 155, 108). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 152, 159; BERTHELOT). Aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160° (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 683). — *D.* 5 Vol. syrupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerinund 4 Vol. Eisessig werden mit Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destillirt und der Rückstand (rohes Dichlorhydrin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über $CaCl_2$ und giefst ihn langsam auf etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 359).

Flüssig; Siedep.: 158° (CARIUS, *A.* 124, 223); spec. Gew. = 1,41 bei 0° (OPPENHEIM), = 1,417 bei 15° (LINNEMANN). Geht, beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160°, in Glycerin über (Unterschied von allen übrigen Isomeren). Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ein. Natrium spaltet Diallyl $(C_3H_5)_2$ ab (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). Mit alkoholischem Kali werden Aethylchlorallyläther $C_2H_5O.C_3H_4Cl$ und dann Aethylpropargyläther $C_2H_5O.C_3H_3$ gebildet (BAEYER, *A.* 138, 196). Mit festem Kali entsteht wesentlich α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$, neben etwas β-Epidichlorhydrin. Ebenso wirkt Triäthylamin; wendet man überschüssiges Triäthylamin an, so erhält man zwei isomere Salze $N(C_3H_4Cl)(C_2H_5)_3Cl$ (REBOUL, *Bl.* 39, 522). Mit alkoholischem Ammoniak erhält man Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$. Alkoholisches KHS enzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$.

5. ***(1, 1, 1-** oder **α-Trichlorpropan*** $CH_3.CH_2.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit etwas Jod versetztes, Propylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 625). — Flüssig. Siedep.. 145—150°. Wird durch Erhitzen mit Ag_2O und Wasser in Propionsäure umgewandelt.

Tetrachlorpropan $C_3H_4Cl_4$. 1. ***1, 1, 2, 2-Tetrachlorpropan, Zweifachgechlortes Chloracetol*** $CH_3.CCl_2.CHCl_2$. *B.* Aus Dichloraceton und PCl_5, neben wenig $C_3H_3Cl_5$ (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 114). Aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) (Siedep.: 78°) und HClO(?) (PINNER, *A.* 179, 47). — Flüssig. Siedep.: 153°; spec. Gew. = 1,47 bei 13°. Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in HCl und $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4.

2. ***1, 2, 2, 3-Tetrachlorpropan, α-Tetrachlorglycid*** $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$. *B.* Aus α-Epidichlorhydrin und Chlor (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 360). — Flüssig; Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,496 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und C_3H_3Cl. Natrium erzeugt Allylen, neben Propylen. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base $(C_3H_3Cl_2)_2NH$.

3. ***1, 1, 2, 3-Tetrachlorpropan, β-Tetrachlorglycid*** $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. *B.* Aus β-Epidichlorhydrin und Chlor (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). Aus Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ und Chlor (ROMBURGH, *Bl.* 36, 553). — Flüssig; Siedep.: 179—180° bei 756,6 mm; spec. Gew. = 1,521 bei 15° (R.); = 1,503 bei 17,5° (H.).

4. ***Allylentetrachlorid*** (?). *B.* Aus Acetaldehyd und Chlor. Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* 10, 1057). — Flüssig; Siedep.: 150°.

5. ***Aus β-Chlorpropylen*** $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 107). — Flüssig; Siedep.: 161—166°.

6. ***Aus Isopropyljodid*** und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 108). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 145°; Siedep.: 180—190°.

7. ***Aus Propylenchlorid*** und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 1,548.

8. ***Tetrachlorpropan.*** *B.* Beim Chloriren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, *A.* 152, 162). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Riecht nach Campher. Verflüchtigt sich schnell an der Luft.

Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$. 1. ***Aus Aceton.*** *B.* Aus (trichloracetonhaltigem?) Dichloraceton und PCl_5 (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 116). — Siedep.: 194°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_2Cl_4$ (Siedep.: 165°).

2. ***Durch Chloriren von zweifach-gechlortem Chloracetol*** $C_3H_4Cl_4$ (aus Dichloraceton und PCl_5) oder des daraus dargestellten Trichlorpropylens $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) entsteht in Prismen krystallisirendes Pentachlorpropan (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 123).

3. ***Aus Propylenchlorid*** (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 220—225°.

4. Durch Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, ***Propylsulfid*** (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 625). — Krystallinisch; Siedep.: 170°.

Hexachlorpropan $C_3H_2Cl_6$. *B.* ***Aus Propylenchlorid*** und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 240—245°; spec. Gew. = 1,627.

Dasselbe (?) ***Hexachlorpropan*** entsteht beim Chloriren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, *A.* 152, 162). — Flüssig. Siedet gegen 250°. Riecht nach Campher.

2. ***1, 1, 2, 2, 3, 3- oder s-Hexachlorpropan*** $CHCl_2.CCl_2.CHCl_2$. *B.* Aus s-Tetrachloraceton und PCl_5 (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 335). — Flüssig. Siedet bei 184—188° unter geringer Zersetzung.

Heptachlorpropan C_3HCl_7. *B.* Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS). Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,731.

Perchlorpropan C_3Cl_8. *B.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und überschüssigem JCl_3 bei 200°; ebenso aus Isobutylchlorid, neben CCl_4 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296). — Blätterige Krystallmasse; in Weingeist, Aether, Ligroïn ungemein löslich. Schmelzp.: 160°; Siedep.: 268—269° bei 734 mm. Zerfällt beim Erhitzen für sich, im Rohr, auf 300°: $C_3Cl_8 = CCl_4 + C_2Cl_4$.

CAHOURS will aus Propylenchlorid und Chlor ein flüssiges **Perchlorpropan** dargestellt haben; Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,80.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Normalbutan giebt mit Chlor: C_4H_9Cl, Siedep.: 65—70° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 524). Aus Isobutan und Chlor entsteht tertiäres Butylchlorid.

Butylchloride C_4H_9Cl. 1. ***1-Chlorbutan, Normales Butylchlorid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl$. Siedep.: 77,6° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,9074 bei 0°; = 0,8874 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 161). Siedet bei 77,96° (kor.); spec. Gew. = 0,9074 bei 0; = 0,8972 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 161, 197).

2. ***2-Methyl-1-Chlorpropan, Isobutylchlorid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$. Siedep.: 68,5°; spec. Gew. = 0,8798 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 162, 17). Spec. Gew. = 0,8073 bei 68°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562); = 0,88356 bei 15°; = 0,87393 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 493); vgl. PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 276). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 637,910 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 95).

3. ***2-Methyl-2-Chlorpropan, tertiäres Butylchlorid (Trimethylchlormethan)*** $(CH_3)_3C.Cl$. *B.* Bildet sich beim Chloriren von $(CH_3)_3CH$ (BUTLEROW, *J.* 1864, 497). Aus Isobutyljodid und Chlorjod: $(CH_3)_2.CH.CH_2J + ClJ = (CH_3)_2.CCl.CH_2J + HJ = (CH_3)_3.CCl + J_2$ (LINNEMANN, *A.* 162, 18), und beim Erhitzen von Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ mit Salzsäure auf 100° (ZALESSKY, *B.* 5, 480; LE BEL, *Bl.* 28, 462). Entsteht auch beim Einleiten von Isobutylen in höchst gesättigte, wässerige Salzsäure (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 549). — *D.* Man sättigt Trimethylcarbinol bei 0° mit Salzsäuregas (SCHRAMM, *M.* 9, 619).

Siedep.: 51—52° (kor.); spec. Gew. = 0,84712 bei 15°; = 0,83683 bei 28° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 493). Mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° erhitzt, geht es leicht in Trimethylcarbinol über (Unterschied von $C_2H_5.Cl$, $C_5H_{11}Cl$) (BUTLEROW, *A.* 144, 33). Bei der Einwirkung von Chlor in diffusem Tageslicht, am Kühler, erhält man die Verbindungen $C_4H_8Cl_2$ (Siedep.: 105—107°), $C_4H_7Cl_3$ und $C_4H_5Cl_5$. Im Sonnenlichte entstehen: $C_4H_4Cl_6$ (flüssig, siedet im Vakuum gegen 115°), sowie α- und β-$C_4H_3Cl_7$ (d'OTTREPPE, *J.* 1882, 441). α-$C_4H_3Cl_7$ schmilzt bei 34—36° und siedet im Vakuum bei 125—135°. — β-$C_4H_3Cl_7$ schmilzt bei 40—42° und siedet im Vakuum bei 135—145°.

Dichlorbutane $C_4H_8Cl_2$. 1. ***2, 2-Dichlorbutan, Methyläthyldichlormethan*** $C_2H_5.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). — Flüssig; Siedep.: 95—97°. Giebt mit alkoholischem Kali Chlorbutylen $CH_2:CCl.C_2H_5$ und Aethylacetylen $CH:C.C_2H_5$.

2. ***2-Methyl-1, 1-Dichlorpropan (Isobutylidenchlorid, α-Dichlorisobutan)*** $(CH_3)_2.CH.CHCl_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und PCl_5 (OECONOMIDES, *Bl.* 35, 498). Beim

Einleiten von Chlor in, mit etwas Jod versetztes, Isobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 103—105°; spec. Gew. = 1,0111 bei 12°. Beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser, im Rohr, entsteht Buttersäure. Liefert, beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 180°, Chlorisobutylen C_4H_7Cl und andere Körper.

3. ***Verbindung*** $C_4H_8Cl_2$. Siehe tertiäres Butylchlorid (s. S. 151).

Trichlorbutan $C_4H_7Cl_3$. 1. ***2-Methyl-1,1,1-Trichlorpropan, Isopropylchloroform*** $(CH_3)_2.CH.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626). — Flüssig. Liefert, beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser, Buttersäure.

4. ***Trichlorbutan*** aus ***Trimethylchlormethan*** s. S. 151.

Tetrachlorbutan $C_4H_6Cl_4$. 1. ***1,2,3,4-Tetrachlorbutan, α-Butintetrachlorid*** $CH_2Cl.CHCl.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Butin C_4H_6 (gelöst in CCl_4) und Chlor; beim Behandeln von Erythrit mit PCl_5 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 229). — Lange, stark riechende Prismen. Schmelzp.: 72,5—73°; Siedep.: 130—140° bei 50 mm.

2. ***1,2,3,3-Tetrachlorbutan (Trichlorbutylchlorid)*** $CH_3.CCl_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und PCl_5 (GARZAROLLI, *A.* 213, 372). — Siedep.: 85° bei 10 mm. Riecht nach Terpenhydrochlorid.

3. ***2-Methyl-1,1,1,2-Tetrachlorpropan*** $(CH_3)_2.CCl.CCl_3$. *B.* Entsteht, neben $C_8H_{12}Cl_6O$, aus Aceton-Chloroform $(CH_3)_2.CO + CHCl_3$ und PCl_5 (WILLGERODT, DÜRR, *B.* 20, 540). — Schmilzt und siedet gegen 167°. Riecht heftig. Leicht und unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Wasser bei 180° in Chlorisobuttersäure (Schmelzp.: 79°) und HCl zerlegt (W., D., *J. pr.* [2] 39, 284).

Dasselbe (?) ***Tetrachlorbutan*** entsteht beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626).

Pentachlorbutan $C_4H_5Cl_5$. Siehe tertiäres Butylchlorid S. 151.

Hexachlorbutan $C_4H_4Cl_6$. 1. ***Aus Isobutyljodid.*** *B.* Aus Isobutyljodid und Chlor (PRUNIER, *Bl.* 24, 24). — Flüssig. Siedep.: 146—148° (bei 45—50 mm); spec. Gew. = 1,67 bei 18°.

2. ***Aus Isobutylenchlorid.*** *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Isobutylenchlorid, schliefslich an der Sonne (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 553). — Oel. Nicht destillirbar unter gewöhnlichem Druck.

Heptachlorbutan $C_4H_3Cl_7$. Siehe tertiäres Butylchlorid S. 151.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Normalpentan giebt mit Chlor: $CH_3(CH_2)_3.CH_2Cl$ und $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268). — Sekundäres Pentan giebt mit Chlor: $C_5H_8Cl_4$.

Amylchloride $C_5H_{11}Cl$. 1. ***Normales, 1-Chlorpentan*** $CH_3(CH_2)_3.CH_2Cl$. *B.* Aus normalem Amylalkohol und HCl (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 72). Durch Chloriren von normalem Pentan (SCHORLEMMER, s. oben; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 524). — Siedep.: 106,6° bei 739,8 mm; spec. Gew. = 0,9013 bei 0°, = 0,8834 bei 20°, = 0,868 bei 40° (LIEBEN, ROSSI).

2. ***2-Chlorpentan, Methylpropylcarbinolchlorid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Normalpentan und Chlor (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268). Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). — Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°; = 0,891 bei 21°.

3. ***3-Methyl-1-Chlorbutan, Isoamylchlorid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Isoamylalkohol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 37, 164), HCl (BALARD, *A.* 52, 312) oder SCl_2 (CARIUS, FRIES, *A.* 109, 2). — *D.* Man sättigt Fuselöl mit Salzsäuregas, giebt dann ½ Vol. höchst konc. Salzsäure hinzu und erhitzt ¼ Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre (MALBOT, *Bl.* [3] 1, 603). — Siedep.: 100,9°; (kor.); spec. Gew. = 0,8859 bei 0°; 0,8625 bei 25,1° (KOPP, *A.* 95, 338); 0,8928 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Siedep.: 99,5—99,7° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,7903 bei 99,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Wird vom Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (BUTLEROW, *A.* 144, 34; NIEDERIST, *A.* 186, 392).

4. ***3-Methyl-2-Chlorbutan, Methylisopropylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ und Salzsäure bei 100° (BERTHELOT, *A.* 127, 71; WÜRTZ, *A.* 129, 368). — Siedep.: 91° bei 753,1 mm (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357). Spec. Gew. = 0,883 bei 0° (WÜRTZ).

Aus dem Destillationsprodukte des Erdpeches von PECHELBRONN isolirte LE BEL (*Bl.* 17, 3; 18, 166) zwei Amylene, von denen das eine (Isopropyläthylen?) sich schon in der Kälte mit HCl verband und ein bei 85—87° siedendes Amylchlorid (Methylisopropylcarbinolchlorid?) lieferte. Das andere Amylen (Propyläthylen?) verband sich erst bei 180° mit HCl zu bei 95° siedendem Amylchlorid (Methylpropylcarbinolchlorid?).

5. ***3-Methyl-3-Chlorbutan, Dimethyläthylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2.CCl.(C_2H_5)$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 336) oder Methylisopropylcarbinol (WINOGRADOW, *A.* 191, 131) und PCl_5. — Siedep.: 86°; spec. Gew. = 0,889 bei 0°; = 0,870 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY). Spec. Gew. = 0,87086 bei 15°; = 0,86219 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 494).

6. ***1-Aethyl-1-Chlorpropan, Diäthylcarbinolchlorid*** $(C_2H_5)_2.CHCl$. *B.* Aus Diäthylcarbinol und PCl_5 (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). - Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,916 bei 0°; = 0,895 bei 21°.

7. ***Aktives Amylchlorid*** $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2Cl$ (?). *B.* Aus aktivem Amylalkohol und PCl_5 (LE BEL, *Bl.* 25, 546). — Siedep.: 97—99°; spec. Gew. = 0,886 bei 15°.

Amylenchloride $C_5H_{10}Cl_2$. 1. ***2, 2-*** oder *β*-***Dichlorpentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HCl, Chloramylen $CH_2:CCl.CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: 95—97°) und Propylacetylen C_5H_8 (Siedep.: 48—49°).

2. ***3-Methyl-1, 1-Dichlorbutan, Isoamylidenchlorid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_5 (EBERSBACH, *A.* 106, 265). Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 627). — Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,05 bei 24°. Giebt mit Aetzkali Chloramylen $(CH_3)_2.CH.CH:CHCl$ (Siedep.: 85—87°) und dann Isopropylacetylen C_5H_8 (BRUYLANTS, *B.* 8, 413).

3. ***3-Methyl-1, 2-Dichlorbutan, Isopropyläthylenchlorid*** $(CH_3)_2.CH.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Isopropyläthylen und Chlor (KONDAKOW, *Ж.* 20, 144). — Siedep.: 143 bis 145°; spec. Gew. = 1,1106 bei 0°; = 1,0923 bei 17,5°. Wird durch Kochen mit Potaschelösung kaum angegriffen.

4. ***3-Methyl-2, 2-Dichlorbutan***, *β*-***Dichlorisopentan*** $(CH_3)_2.CH.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Methylisopropylketon und PCl_5 (BÉHAL, *Bl.* 48, 25). — Liefert, mit alkoholischem Kali bei 130°, Isopropylacetylen.

5. ***3-Methyl-2, 3-Dichlorbutan, Trimethyläthylenchlorid*** $(CH_3)_2.CCl.CHCl.CH_3$. *B.* Entsteht, neben C_5H_9Cl und $(CH_3)_2.CCl(C_2H_5)$ beim Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen (KONDAKOW, *Ж.* 17, 302). — Siedet unzersetzt bei 130—135°.

6. ***Amylenchlorid*** (BAUER, *Z.* 1866, 380 und 667). Chlor verbindet sich bei — 17° direkt mit Amylen (Trimethyläthylen?) zu $C_5H_{10}Cl_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber daneben noch Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich C_5H_9Cl, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$ gebildet (s. unten). — *D.* Man lässt zu (wenig mehr als 1 Mol.) mit Eis und Salz gekühltem PCl_5 (1 Mol.) Amylen langsam hinzufliefsen, lässt einige Tage stehen und giefst dann die Masse in einen Scheidetrichter auf Eisstücke, wobei man das gebildete Wasser sofort ablaufen lässt (HELL, WILDERMANN, *B.* 24, 217). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,2219 bei 0°. Spec. Gew. = 1,058 bei 9° (GUTHRIE, *A.* 121, 115). Siedep.: 130—133°; 28—29° bei 12 mm (H., W.).

Nebenprodukte der Darstellung von Amylenchlorid (BAUER; HELL, WILDERMANN). Chloramylen C_5H_9Cl. Siedep.: 90—95°; spec. Gew. = 0,9992 bei 0° (B.). Siedep.: 92—93° (H., W.). Beim Einleiten von Chlor entsteht Tetrachlorpentan; PCl_5 erzeugt Trichlorpentan.

Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. Entsteht auch beim Erwärmen von Monochloramylen mit PCl_5 (HELL, WILDERMANN). Campherähnliche Krystalle. Siedep.: 174—180°; 63—65° bei 12 mm.

Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$. Flüssig; Siedep.: 230—240°; spec. Gew. = 1,4292 bei 0°.

7. ***Gechlortes Isoamylchlorid.*** *B.* Beim Chloriren von Isoamylchlorid (BUFF, *A.* 148, 350). — Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°. Entwickelt mit Natrium Amylen (Siedep.: 28—30°).

8. ***Valerylendihydrochlorid.*** Siehe Valerylen C_5H_8 S. 132.

Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. 1. ***3-Methyl-1, 1, 1-Trichlorbutan, Isobutylchloroform.*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 627). — Liefert, beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser, Isovaleriansäure.

2. $C_5H_9Cl_3$ s. S. 153.

Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$. 1. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Jodversetztes Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 627).

3. Siehe S. 153.

Pentachlorpentan $C_5H_7Cl_5 = (CH_3)_2.CH.CCl_2.CCl_3$. *B.* Beim Chloriren von Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER). — Siedep.: 235—240°. Liefert, beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser, CO_2 und Buttersäure.

Hexachlorpentan $C_5H_6Cl_6 = (CH_3)_2.CCl.CCl_2.CCl_3$ (?). *B.* Beim Chloriren von Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER).

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

Hexylchloride $C_6H_{13}Cl$. 1. ***Normalhexylchlorid (1- oder α-Chlorhexan)*** $CH_3(CH_2)_4.CH_2Cl$. *B.* Entsteht, neben wenig sekundärem Hexylchlorid, beim Chloriren von Petroleumhexan (CAHOURS, *J.* 1863, 525. — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 0,892 bei 16° (C.). Siedep.: 133° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). Durch Chloriren geht es über in $C_6H_{12}Cl_2$, $C_6H_{11}Cl_3$ (Siedep.: 215—218°; spec. Gew. = 1,193 bei 21°) und $C_6H_8Cl_6$ (Siedep.: 285—290°; spec. Gew. = 1,598 bei 20°) (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

2. ***Methylbutylcarbinolchlorid (2- oder β-Chlorhexan)*** $CH_3.(CH_2)_3.CHCl.CH_3$. *B.* Durch Chloriren von Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272). Durch Sättigen von sekundärem Hexylalkohol (aus Mannit) mit HCl (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1864, 509). — Siedep.: 125—126° (SCH.).

$C_6H_{13}Cl$ aus Normalhexan giebt Hexylene, von denen sich eines, schon in der Kälte, mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 116—118°). Das andere Hexylen verbindet sich mit HCl in der Hitze und bildet $CH_3.CHCl.(CH_2)_3.CH_3$ (Siedep.: 122—124°) (MORGAN, *A.* 177, 305).

Durch Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN entstehen zwei Hexylene, von denen das eine sich, in der Kälte, mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 115—117°); das andere verbindet sich damit, in der Wärme, zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°) (LE BEL, *B.* 5, 216).

β-Hexylen $CH_3(CH_2)_2.CH:CH.CH_3$ verbindet sich mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure, in der Kälte, zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$, das bei 123,5° siedet; spec. Gew. = 0,871 bei 24° (DOMAC, *M.* 2, 313; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 199, 141).

7. ***4-Methyl-3-Chlorpentan, Aethylisopropylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2CH.CHCl.(C_2H_5)$. *B.* Aus Aethylisopropylcarbinol und PCl_5 (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 166). Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 115—116,5° bei 752 mm.

4. ***4-Methyl-4-Chlorpentan, Dimethylpropylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2.CCl.C_3H_7$. *B.* Aus Dimethylpropylcarbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24). — Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 100°.

5. ***3-Aethyl-3-Chlorbutan, Methyldiäthylcarbinolchlorid*** $CH_3.C(C_2H_5)_2Cl$. *B.* Aus Methyldiäthylcarbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24). — Siedet nicht unzersetzt bei 110°.

6. ***2, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan, Dimethylisopropylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2CH.CCl.(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetramethyläthylen $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$ und Salzsäure (PAWLOW, *A.* 196, 124). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedep.: 112° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei 0°; = 0,8784 bei 19°.

7. ***3, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan, Pinakolinalkoholchlorid*** $(CH_3)_3C.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Pinakolinalkohol $C_6H_{14}O$ und HCl (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). Siedep.: 112,5 bis 114,5°; spec. Gew.: = 0,8991 bei 0°; = 0,8749 bei 25°.

8. ***Diisopropyl*** C_6H_{14} giebt mit Chlor $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,8943 bei 14°); bei Gegenwart von Jod entsteht $C_6H_{12}Cl_2$ (bei 160° schmelzende Krystalle (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Nach SILVA (*Bl.* 6, 36; 7, 953) entstehen, bei Abwesenheit von Jod, zwei Chloride $C_6H_{13}Cl$: primäres $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$ (Siedep.: 124°) und tertiäres $(CH_3)_2.CH.CCl(CH_3)_2$ (Siedep.: 118°), und dann $C_6H_{12}Cl_2$ (siedet bei 160°).

Dichlorhexane $C_6H_{12}Cl_2$. 1. ***2, 3-Dichlorhexan, s-Methylpropyläthylenchlorid*** $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$. *B.* Aus Chloräthylpropylcarbinol $CH_3.CHCl.CH(OH).C_3H_7$ und PCl_5 (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Siedep.: 162—165°; spec. Gew. = 1,0527 bei 11°. Wird von festem Kali nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali entsteht ein Chlorhexylen $C_6H_{11}Cl$ (Siedep.: 122°).

2. ***2, 5-Dichlorhexan, Diallyldihydrochlorid*** $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Diallylmonohydrochlorid $C_6H_{10}.HCl$, aus Diallyl und koncentrirter HCl (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 161). — Siedep.: 170—180°.

3. ***2, 3-Dimethyl-2, 3-Dichlorbutan, Tetramethyläthylenchlorid*** $(CH_3)_2.CCl.CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus Pinakon und $POCl_3$ (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). — Krystalle. Schmelzp.: 160°.

4. ***3, 3-Dimethyl-2, 2-Dichlorbutan*** $(CH_3)_3.C.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Pinakolin und PCl_5 (FAWORSKY, *Ж.* 19, 425). — Krystalle. Schmelzp.: 151°. Verflüchtigt sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, stark.

5. ***Zweifach-gechlortes (Petroleum-) Hexan.*** Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 1,087 bei 20° (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

6. ***Zweifach-gechlortes Diisopropyl.*** *α.* Durch Chloriren von Diisopropyl in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, *A.* 144, 187). — Krystalle. Schmelzp.: 160°.

β. Durch Chloriren von Diisopropyl in Abwesenheit von Jod (SILVA, *B.* 36; 7, 953). — Siedep.: 160°.

7. ***Trichlorhexan*** $C_6H_9Cl_3$. Siehe Normalhexylchlorid S. 154.

Hexachlorhexan $C_6H_8Cl_6$. 1. ***Mannithexachlorhydrin*** $CH_2Cl(CHCl)_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 7 Thln. PCl_5 (und etwas $POCl_3$) auf 145° (MOURGUES, *B.* [2] 23, 658). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 137,5°. Siedet bei 180—185° bei 30 mm. Für die Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D = +18° 32'$.

2. ***Hexachlorhexan.*** Siehe Normalhexylchlorid. S. 154.

7. Derivate der Heptane C_7H_{16}.

Heptylchloride $C_7H_{15}Cl$. 1. ***1-*** oder ***α-Chlorheptan, Normalheptylchlorid*** $CH_3(CH_2)_5.CH_2Cl$. *B.* Aus Oenanthylalkohol und HCl (CROSS, *A.* 189, 3). — Siedep.: 159,2° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,881 bei 16°.

2. ***2-*** oder ***β-Chlorheptan, Sekundäres Heptylchlorid*** $CH_3.(CH_2)_4.CHCl.CH_3$ und normales Heptylchlorid entstehen beim Chloriren von Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Das Gemenge der Chloride hat ein spec. Gew. = 0,890 bei 0° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und siedet bei 144—156°. Dasselbe über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene (Siedep.: 96—99°), von denen sich eines mit HCl, in der Kälte, verbindet. Es resultirt ein bei 138—142° siedendes, sekundäres Chlorid $C_7H_{15}Cl$ (MORGAN, *A.* 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 136, 266).

3. ***4-Methyl-4-Chlorhexan, Methyläthylisopropylcarbinolchlorid*** $(CH_3).(C_2H_5).(C_3H_7).CCl$. *B.* Aus Methyläthylisopropylcarbinol und HCl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 135—138° bei 757 mm. Spec. Gew. = 0,899 bei 0°; = 0,884 bei 22°.

4. ***5-Methyl-2-Chlorhexan, Methylisoamylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Methylisoamylcarbinol und HCl (ROHN, *A.* 190, 312). — Siedep.: 135—137°.

5. ***2, 3, 3-Trimethyl-2-Chlorbutan, Pentamethyläthylchlorid*** $(CH_3)_3.C.CCl.(CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethyläthol $C_5H_{16}O$ und PCl_5 (BUTLEROW, *A.* 177, 183). — Kleine, campherartig riechende Krystalle, die bei 136° schmelzen. Schmelzp.: 123°; Siedep.: 130° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 384). Liefert, mit alkoholischem Kali, Methylpseudobutyläthylen C_7H_{14}. Giebt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.

6. ***Petroleumheptan*** (Siedep.: 90°) giebt beim Chloriren $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 144 bis 158° (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).

7. Das ***Chlorid*** $C_7H_{15}Cl$ des Heptylalkohols aus Ricinusöl siedet bei 168—170° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514).

8. ***Aethylamyl*** giebt, beim Chloriren, $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 140—150°) (GRIMSHAW, *A.* 166, 166) und $C_7H_{14}Cl_2$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 244).

Heptylenchloride $C_7H_{14}Cl_2$. 1. ***1, 1-Dichlorheptan, Oenanthylidenchlorid*** $CH_3(CH_2)_5.CHCl_2$. *B.* Aus Oenanthol und PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* 103, 81). — Siedep.; 191° (kor.). Natrium wirkt heftig ein unter Bildung von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$ und, bei anhaltendem Kochen, C_7H_{12} (Siedep.: 100°).

2. ***4, 4-Dichlorheptan, Dipropyldichlormethan*** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CCl_2$. Aus Butyron $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CO$ und PCl_5 (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 181°.

3. ***2, 4-Dimethyl-3-Chlorpentan, Diisopropyldichlormethan*** $[(CH_3)_2CH]_2.CCl_2$. *B.* Aus Isobutyron und PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Giebt mit alkoholischem Kali C_7H_{12} (Siedep.: 78°).

Trichlorheptan $C_7H_{13}Cl_3$. *B.* Aus Heptylsulfoxyd und Chlor, bei Gegenwart von Wasser und Behandeln des gebildeten Oels mit NaOH, zur Entfernung der Sufonsäuren (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72). — Liefert, mit Wasser und Silberoxyd auf 155—162° erhitzt, önanthsaures Silber, Oenanthaldehyd und Oenanthsäure-Heptylester.

Tetrachlorheptan $C_7H_{12}Cl_4$. *B.* Bildet sich, neben Trichlorheptan, aus Heptylsulfoxyd und Cl (s. o.) (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72).

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Oktylchloride $C_8H_{17}Cl$. 1. ***1-Chloroktan, Normales Oktylchlorid*** $CH_3(CH_2)_6.CH_2Cl$. *B.* Aus Normal-Oktylalkohol und HCl (ZINCKE, *A.* 152, 4). — Siedep.: 179,5 bis 180,5°; spec. Gew. = 0,8802 bei 16°. Siedep.: 182,5—183,5° (kor.); spec. Gew. = 0,87857 bei 15°; = 0,87192 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 495).

2. ***2-Chloroktan, Sekundäres Oktylchlorid*** $C_6H_{13}.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und HCl oder PCl_5 (BOUIS, *A.* 92, 398). — *D:* MALBOT, *Bl.* [3] 3, 69. — Siedep.: 171—173° (kor.); spec. Gew.: = 0,87075 bei 15°; = 0,86385 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 495).

Hiermit ist identisch (?) das ***Chlorid*** aus Petroleumoktan. Siedep.: 168 bis 172°; spec. Gew. = 0,895 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528; SCHORLEMMER, *A.* 125, 112).

3. ***4-Aethyl-4-Chlorhexan, Diäthylpropylcarbinolchlorid*** $(C_2H_5)_2.CHCl.C_3H_7$. Siedep.: 155° (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24).

4. ***4-Methyl-3-Aethyl-3-Chlorpentan, Diäthylisopropylcarbinolchlorid*** $(CH_3)_2CH.C(C_2H_5)_2Cl$. *B.* Aus Diäthylisopropylcarbinol und PCl_5 (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 169). — Siedet, unter Zersetzung, bei 150—155°.

5. ***2,4,4-Trimethyl-2-Chlorpentan, Isodibutolchlorid*** $(CH_3)_3.C.CH_2.CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisobutylen und rauchender Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, *A.* 189, 51). — Siedet nicht unzersetzt bei 145—150°; spec. Gew. = 0,890 bei 0°.

6. ***Diisobutyl*** giebt mit Chlor $C_8H_{17}Cl$ (vgl. S. 104). Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8834 bei 10,5°. Bei Gegenwart von Jod entsteht $C_8H_{17}Cl$ vom Siedep.: 170—180° (SCHORLEMMER, *A.* 144, 190).

7. Das ***Chlorid*** aus Fuselöloktan siedet bei 162—167° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 312).

Oktylenchloride $C_8H_{16}Cl_2$. 1. ***2,2-Dichloroktan*** $C_6H_{13}.CCl_2.CH_3$. *B.* Aus Methylhexylketon und PCl_5. (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 190—200°.

2. ***Aus Caprylen*** (aus Ricinusöl) und Chlor (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 197—200°.

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Oktylen und Oktan (aus Paraffin) wurde ein ***Chlorid*** $C_8H_{16}Cl_2$ erhalten, das bei 230—240° siedete (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 16).

9. Derivate der Nonane C_9H_{20}.

Nonylchloride $C_9H_{16}Cl$. 1. ***Aus Petroleum.*** Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,899 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 0,911 bei 23,3°; = 0,908 bei 25,8° (LEMOINE, *Bl.* 41, 164).

2. ***Das Chlorid des Nonylalkohols*** (aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium) siedet bei 150—160° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

10. Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$.

Dekylchloride $C_{10}H_{21}Cl$. 1. ***Durch Chloriren von Petroleumdekan.*** Siedep.: 200—204° (PELOUZE, CAHOURS). — Spec. Gew. = 0,908 bei 19° (LEMOINE, *Bl.* 41, 165).

2. ***Aus Fuselöldekan.*** Siedet bei 190—200° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 315).

3. ***Diisoamyl*** giebt ein bei 200° siedendes $C_{10}H_{21}Cl$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 246). Diisoamyl und PCl_5 geben $C_{10}H_{19}Cl_2$, (Siedep.: 215—220°,) und $C_{10}H_{18}Cl_4$ (Siedep.: über 270°) (WÜRTZ, *A.* 96, 368).

4. ***Das Chlorid des Isocaprinalkohols*** $C_{10}H_{21}Cl$ siedet bei 175—185° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

Chlordiamylenchlorid $C_{10}H_{20}Cl_3$. *B.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, *Z.* 1867, 393). — Siedep.: 240—250°; spec. Gew. = 1,1638 bei 0°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in $C_{10}H_{17}Cl$ über.

11. Derivate des Undekans $C_{11}H_{24}$.

Chlorundekan $C_{11}H_{23}Cl$. *B.* Aus Petroleumundekan. — Siedep.: 220—224° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530).

Undekylenchlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Rautenöl $CH_3.CO.C_9H_{19}$ liefert, beim Behandeln mit PCl_5, das gegen 270° siedende Chlorid $CH_3.CCl_2.C_9H_{19}$. Es zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorundekatylen $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°). Mit alkoholischem Kali auf 130° erhitzt, liefert es $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: 198—220°) (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

12. Derivate der (Petroleum-) Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$, $C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}$ (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530).

$C_{12}H_{25}Cl$. Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,933 bei 22°.
$C_{13}H_{27}Cl$. Siedep.: 258—260°.
$C_{14}H_{29}Cl$. Siedep.: 280°.

13. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$.

B. Aus Cetylalkohol und PCl_5 (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406). — Siedet, unter Zersetzung, über 289°. Spec. Gew. = 0,8412 bei 12°.

14. Derivate des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{42}$.

Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ aus Paraffin und PCl_5. Siehe Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 137.

15. Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$.

B. Aus Myricylalkohol und PCl_5 (PIEVERLING, *A.* 183, 348). — Scheidet sich (aus Ligroïn) in amorphen Flocken aus. Schmelzp.: 64,5°.

2. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen durch Behandeln der Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit (1 Mol.) alkoholischem Kali.

$$C_3H_6Cl_2 + KOH = C_3H_5Cl + KCl + H_2O$$
$$C_2HCl_5 + KOH = C_2Cl_4 + KCl + H_2O.$$

Die Chlorderivate $C_nH_{2n-1}Cl$ entstehen auch, zum Theil, durch direkte Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (vgl. Chlorderivate $C_nH_{2n}Cl_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} S. 143). (Eine analoge Bildungsweise der entsprechenden Bromderivate $C_nH_{2n-1}Br$ findet nicht statt. Alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verbinden sich mit Brom direkt zu $C_nH_{2n}Br_2$). Befinden sich die Chloratome in der Verbindung $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$ an verschiedenen Kohlenstoffatomen, so können isomere Derivate resultiren, je nachdem welches Chloratom austritt (vgl. S. 143).

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen ferner: durch Anlagern von zwei Atomen Chlor oder von 1 Mol. HCl an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} oder deren Chlorderivate. $C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$. — $C_6H_{10} + HCl = C_6H_{11}Cl$. Gleichwie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} nehmen auch deren Chlorderivate $C_nH_{2n-m}Cl_m$ leicht Chlor und Brom auf. Sie verbinden sich ebenfalls mit HCl, HBr, HJ und ClOH. Bemerkenswerth ist, dass das 1, 2-Dichlorpropylen $CH_2:CCl.CH_2Cl$ sich mit HCl bei 100° zu dem Chlorid $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ verbindet, während das isomere 1, 3-Dichlorpropylen $CHCl:CH.CH_2Cl$ sich mit HCl bei 100° nicht verbindet.

β-halogenisirte Säuren zerfallen, beim Behandeln mit Soda, in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} oder deren Halogenderivate. $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2Na = CO_2 + NaBr + CH_3.CH:CHBr$.

Anlagerungen von Wasser an die Chlorderivate $C_nH_{2n-m}Cl_m$ gelingen zuweilen unter Beihülfe der Schwefelsäure. Aus Allylchlorid $CH_2:CH.CH_2.Cl$ entsteht auf diese Weise das Chlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. Auch die Verbindungen $CH_3.CCl:CH_2$ und $CH_2:CCl.CH_2Cl$ reagiren mit Schwefelsäure in gleicher Weise, und wenn auch kein Hydrat jener Körper erhalten wird, so rührt das nur davon her, dass Hydroxyl und Chlor nicht an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein können.

$$CH_3.CCl:CH_2 + H_2O = CH_3.CCl(OH).CH_3 = CH_3.CO.CH_3 + HCl$$
$$CH_2:CCl.CH_2Cl + H_2O = CH_3.CCl(OH).CH_2Cl = CH_3.CO.CH_2Cl + HCl.$$

Diejenigen Aethylenderivate, in welchen die Chloratome (und in den analogen Bromverbindungen die Bromatome) nicht symmetrisch gelagert sind, wie in CH_2:CHCl, CH_2:CCl_2, CH_2:CHBr, CH_2:CBr_2, CH_2:CClBr, wandeln sich sehr leicht in polymere, amorphe, unlösliche Modifikationen um. Sie unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den isomeren Verbindungen mit symmetrischer Lagerung der Haloïde, wie CHCl: CHCl u. s. w.

I. Derivate des Aethylens C_2H_4.

Chloräthylen (Vinylchlorid) C_2H_3Cl = CH_2:CHCl. *B.* Aus Aethylenchlorid (Regnault, *A.* 14, 28) oder Aethylidenchlorid (Würtz, Frapolli, *A.* 108, 224) und alkoholischem Kali. — *D.* Man lässt ein Gemisch von Aethylenchlorid und alkoholischem Kali vier Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann. — Gas; verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann bei —18 bis —15°. Verbrennungswärme (bei 18°) = 286,160 Cal. (Thomsen, *Thermoch. Unt.* 4, 97). Alkoholisches NH_3 wirkt erst bei 150° ein und erzeugt dann Aethylendiamin. Geht, an der Sonne, in eine polymere Verbindung über, eine zähe, amorphe, unlösliche Masse, die über 130° unter Zersetzung schmilzt; spec. Gew. = 1,406 (Baumann, *A.* 163, 317).

Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. 1. ***Unsymmetrisches, 1, 1-*** oder ***α-Dichloräthylen*** CH_2:CCl_2. *B.* Aus gechlortem Aethylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ und alkoholischem Kali (Regnault, *J. pr.* 18, 80). Beim Behandeln von $CH_2Br.CHCl_2$ oder $C_2H_3Cl_2J$ mit alkoholischem Kali (Henry, *Bl.* 42, 262). — Siedep.: 37° (Krämer, *B.* 3, 261); spec. Gew. = 1,250 bei 15°. Verbindet sich direkt mit Chlor. Geht sehr bald in eine polymere, amorphe Masse über.

2. ***Symmetrisches, 1, 2-Dichloräthylen (Acetylendichlorid)*** s-CHCl:CHCl. *B.* Durch Destillation der Verbindung von Acetylen mit $SbCl_5$ (Berthelot, Jungfleisch, *A. Spl.* 7, 253). $C_2H_2.SbCl_5$ = $C_2H_2Cl_2$ + $SbCl_3$. — Sabanejew (*A.* 216, 262) erhielt, bei der Einwirkung von Acetylen auf $SbCl_5$, nur Acetylentetrachlorid. Acetylendichlorid entsteht beim Behandeln des Chlorobromids CHClBr.CHClBr, in alkoholischer Lösung, mit Zink oder, neben anderen Produkten, beim Einleiten von Acetylen in eine wässerige Chlorjodlösung (Sabanejew). — Siedep.: 55°.

Trichloräthylen C_2HCl_3 = CHCl:CCl_2. *B.* Aus C_2Cl_6 mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (Fischer, *J.* 1864, 481). Aus den beiden isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_4$ und alkoholischem Kali (Berthelot, Jungfleisch, *A. Spl.* 7, 255). Aus wasserfreiem Chloral und P_2S_5 bei 160—170° (Paternò, Oglialoro, *B.* 7, 81). — Siedep.: 88°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali: $C_2HCl_2.OC_2H_5$.

Perchloräthylen C_2Cl_4 = CCl_2:CCl_2. *B.* Aus Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 durch Einwirkung starker Hitze (Faraday, *A. ch.* [2] 18, 48) oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, z. B. mit alkoholischem KSH (Regnault, *A.* 33, 324). Beim Durchleiten von Perchlormethan CCl_4 durch ein rothglühendes Rohr (Regnault, *A.* 33, 333). Bei längerem Kochen von Chloral mit $AlCl_3$ (Combes, *A. ch.* [6] 12, 269) 3 CCl_3.CHO + $AlCl_3$ = 3 C_2Cl_4 + $Al(OH)_3$. Aus $CClO_2.CCl_2.CHCl_2$ mit $AlCl_3$ (Müller, *A.* 258, 68). — *D.* 1 Thl. C_2Cl_6 und 2 Thle. Anilin werden auf 170° erhitzt und das Destillat mit dem gleichen Gewicht Anilin bei 130—145° destillirt (Bourgoin, *Bl.* 23, 344). — Aus C_2Cl_6 mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (Geuther, *A.* 107, 212) oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von C_2Cl_6 mit Zinkfeile. — Flüssig; Siedep.: 121°; spec. Gew. = 1,6595 bei 0°, = 1,619 bei 20°. Siedep.: 120—121° bei 743,7 mm; spec. Gew. = 1,6312 bei 9,4°/4°; = 1,44865 bei 120°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 97). Verbindet sich mit trocknem Chlor, an der Sonne, zu C_2Cl_6; aber unter einer Schicht Wasser bildet sich zugleich Trichloressigsäure. Wird von molekularem Silber bei 300° nicht angegriffen (Goldschmidt, *B.* 14, 929). Schwefelsäureanhydrid bildet bei 150° Trichloracetylchlorid. CCl_2:CCl_2 + SO_3 = CCl_3.COCl + SO_2. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 100—120° werden wesentlich Dichloressigester und diäthylätherglyoxylsaures Natrium und daneben wenig Trichloräthoxyläthylen $C_4H_5Cl_3O$ und dreibasischer Dichloressigäther $C_8H_{16}Cl_2O_3$ gebildet (Geuther, Fischer, *J.* 1864, 316). Die Reaktion verläuft in der Weise, dass zuerst — und zwar um so mehr, je kürzer die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht. CCl_2:CCl_2 + C_2H_5O.Na = CCl_2:$CCl.OC_2H_5$ + NaCl. Dieser Aether setzt sich größtentheils weiter um. CCl_2:$CCl.OC_2H_5$ + C_2H_5ONa = CCl_2:$C(OC_2H_5)_2$ + NaCl und CCl_2:$C(OC_2H_5)_2$ + C_2H_5.OH = $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$ (dreibasischer Dichloressigäther). Der dreibasische Aether geht dann weiter in den Dichloressigester über. $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$ + H_2O = $CHCl_2.CO_2.C_2H_5$ + 2 C_2H_5.OH. Ferner entsteht das diäthylätherglyoxylsaure Salz nach den Gleichungen: $CHCl_2.CO_2.C_2H_5$ + 2 C_2H_5ONa = $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ + 2 NaCl und $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ + NaHO = $CH(OC_2H_5)_2.CO_2Na$ + C_2H_6O (Geuther, Brockhoff, *J.* 1873, 314).

2. Derivate des Propylens C_3H_6.

Monochlorpropylen C_3H_5Cl. 1. ***3-* oder *α-Chlorpropylen*** $\begin{matrix}H.C.CH_3\\ \vdots\\ H.C.Cl\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben etwas *β*-Chlorpropylen (REBOUL), beim Behandeln von Propylenchlorid mit alkoholischem Kali (CAHOURS, *J.* 1850, 496). Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 462). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von iso-*αβ*-dichlorbuttersaurem Natrium mit Wasser (WISLICENUS, *A.* 248, 306). — Siedep.: 35—36°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 177°) und mit HBr zu $CH_3.CH_2.CHClBr$ (Siedep.: 110°). Alkoholisches Kali erzeugt bei 150° Allylen C_3H_4.

2. ***α-Chlorisopropylen*** $\begin{matrix}H.C.CH_3\\ \vdots\\ Cl.C.H\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von *αβ*-Dichlorbuttersäure mit überschüssiger Sodalösung (WISLICENUS, *A.* 248, 297). — Flüssig. Siedep.: 33,2° bis 33,5° bei 752 mm. Wird von alkoholischem Kali viel schneller in HCl und Allylen zerlegt, als *α*-Chlorpropylen.

3. ***2-* oder *β-Chlorpropylen*** $CH_2:CCl.CH_3$. *B.* Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben *α*-C_3H_5Cl (REBOUL). Wird rein erhalten aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton (FRIEDEL, *A.* 134, 263). — Siedep.: 23°; spec. Gew. = 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 357), = 0,918 bei 0° (LINNEMANN, *A.* 138, 125). Giebt, beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium oder mit Kali, Allylen (CLAUS, *A.* 191, 53). Giefst man (4 Mol.) koncentrirte Schwefelsäure auf *β*-C_3H_5Cl und destillirt, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). Beim Erhitzen von *β*-C_3H_5Cl mit 10 Vol. Wasser auf 140—180° entsteht ebenfalls Aceton. Auch beim Erhitzen mit essigsaurem Quecksilberoxyd auf 100° wird Aceton gebildet (LINNEMANN). Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, *A.* 161, 66). Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Monochloraceton (LINNEMANN, *A.* 138, 125). Mit Brom entsteht $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 170°) und mit HJ—$CH_3.CClJ.CH_3$. Verbindet sich mit koncentrirter HBr, schon in der Kälte, zu $CH_3.CClBr.CH_3$ (Unterschied und Trennung von *α*-Chlorpropylen). Chlor erzeugt, im Dunkeln, *α*-Chlorallylchlorid $C_3H_4Cl_2$ und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt $C_3H_5Cl_3$.

4. ***1-Chlorpropylen, Allylchlorid*** $CH_2:CH.CH_2Cl$. *B.* Aus Allyljodid und $HgCl_2$ oder aus Allyloxalat, $CaCl_2$ und Alkohol bei 100° (OPPENHEIM, *A.* 140, 205). Aus Allylalkohol und PCl_3 (TOLLENS, *A.* 156, 154). — *D.* Man erhitzt einige Stunden lang Allylalkohol mit koncentrirtem HCl auf 100° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 394). — Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,9547 bei 0° (T.). Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,9371 bei 19,3°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 142. Siedep.: 44,8—45° bei 756,2 mm; spec. Gew. = 0,90565 bei 44,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 98; vgl. BRÜHL, *A.* 200, 179). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 659. Verbindet sich mit Salzsäure zu Propylenchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Propylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$, neben wenig der isomeren Verbindung $CH_2Cl.CHBr.CH_3$. Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodid. Mit HClO entsteht Allylalkoholchlorid $C_3H_6Cl_2O$. Erwärmt man Allylchlorid mit koncentrirter Schwefelsäure, so entsteht etwas Propylenchlorid. Giebt man hierauf 8—10 Vol. H_2O hinzu und destillirt, so geht Propylenchlorhydrin $C_3H_6Cl(OH)$ über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). Allylchlorid verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 195°). Liefert mit alkoholischem Kali Aethylallyläther.

5. ***Chlortrimethylen*** $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\!>\!CHCl$. *B.* Beim Chloriren von Trimethylen (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 43, 396). — Flüssig. Siedep.: 43° bei 744 mm. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von alkoholischem Kali viel schwerer angegriffen als die isomeren Verbindungen.

Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$. 1. ***1, 1-Dichlorpropylen, Allylidenchlorid (Akroleïnchlorid)*** $CH_2:CH.CHCl_2$. *B.* Aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, HÜBNER, *A.* 114, 36); daneben entstehen *β*-Epidichlorhydrin und *β*-Chlorpropylidenchlorid (GEUTHER, *Z.* 1865, 25). — Siedep.: 84,4° (kor.); spec. Gew. = 1,170 bei 24,5°. Mit Ammoniak bei 100° bildet es Akroleïnammoniak. Alkoholisches Kali erzeugt Akroleïnchloräthyl $C_3H_4Cl.OC_2H_5$ (Siedep.: 115—120°), neben sehr wenig C_3H_3Cl (Siedep.: 50—60°). Mit Natriumalkoholat wird das Acetal $C_3H_4(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) gebildet (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181). Wandelt sich, beim Erhitzen, mit koncentrirter Salzsäure auf 100°, in das isomere *β*-Epidichlorhydrin um. Liefert, beim Erhitzen mit CaJ_2, *β*-Chlorallyljodid C_3H_4ClJ.

2. ***1, 2-Dichlorpropylen (α-Epidichlorhydrin α-Chlorallylchlorid)*** $CH_2:CCl.CH_2Cl$. *B.* Entsteht, neben wenig *β*-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323), aus

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 229). Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404). Aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *D.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorhydrin ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359).

Flüssig; Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,236 bei 0°, = 1,204 bei 25°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 205°). Mit ClOH entstehen s-Dichloraceton $CO(CH_2Cl)_2$ und Allylentetrachlorid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (HENRY, *J.* 1882, 439). Liefert mit Natrium Allylen und Propylen. Alkoholisches Kali bildet den Aether $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. Schüttelt man α-Epidichlorhydrin mit 6—7 Thln. H_2SO_4 und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloraceton über. Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Ester des α-Chlorallylalkohols. Mit Triäthylamin entsteht das Salz $(CH_2:CCl.CH_2)N(C_2H_5)_3Cl$. Kocht man α-Epidichlorhydrin mit KCy und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ und wenig Oxycrotonsäure $C_4H_6O_3$ (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + 3KCN + 6H_2O = C_6H_7KO_6 + 3NH_3 + 2KCl$ und $C_3H_4Cl_2 + KCN + 2KHO + H_2O = C_4H_5KO_3 + NH_3 + 2KCl$.

3. ***1, 3-Dichlorpropylen (β-Epidichlorhydrin β-Chlorallylchlorid)*** $CHCl:CH.CH_2Cl$. *B.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali; in gröfserer Menge aus s-Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und $POCl_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und P_2O_5 (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310). Aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 25; ROMBURGH, *Bl.* 36, 550). Beim Erhitzen von Allylidenchlorid mit koncentrirter Salzsäure auf 100° (ROMBURGH). — Flüssig; Siedep.: 106° (FR., S.), 109° (H.); spec. Gew. = 1,250 bei 0°, = 1,218 bei 25° (FR., S.), = 1,233 bei 17,5° (H.). Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°. Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° den Aethyläther des β-Chlorallylalkohols $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester $C_2H_3O_2.C_3H_4Cl$. Mit wässeriger Kalilauge entsteht β-Chlorallylalkohol. Natrium scheidet symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$ ab (?).

4. ***2, 3-Dichlorpropylen, Allylendichlorid*** $CHCl:CCl.CH_3$. *B.* Aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im letzteren Falle neben viel α-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Siedep.: 75°. Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als α-Epidichlorhydrin und kann daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt $C_3H_4Cl_2Br_2$ siedet gegen 190°.

Beim Kochen von Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst wahrscheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.: 78° (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 47; PINNER, *A.* 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 188°). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 180° zerfällt es in HCl und Propionsäure (?). Natrium entwickelt, beim Kochen, Allylen. Trägt man in ein Gemisch gleicher Theile Allylenchlorid und Benzol Natrium ein, so scheidet sich die Verbindung $C_3H_4Cl_2.Na_2$ ab, welche von Wasser, Alkohol und Aether heftig zerlegt wird, unter Entwickelung von Allylen (PINNER, *B.* 8, 898; 14, 1081). Die Natriumverbindung absorbirt CO_2, unter Bildung von Tetrolsäure $C_4H_4O_2$. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf Allylendichlorid ein unter Bildung von $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). Bei der Einwirkung von HClO auf Allylendichlorid entsteht 1, 1, 2, 2-Tetrachlorpropan (?). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 536).

5. ***1, 1-Dichlortrimethylen*** $CCl_2\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Durch Zusammenbringen von Trimethylen und Chlor im zerstreuten Tageslichte (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 42, 496. — Flüssig. Siedep.: 75°. Spec. Gew. = 1,206 bei 15°/0°. Sehr beständig. Wird durch Kochen mit Natrium nicht verändert. Nimmt langsam Brom auf.

Trichlorpropylen $C_3H_3Cl_3$. 1. *α-**Trichlorpropylen*** $CH_3.CCl.CCl_2$ (?). *B.* Aus zweifach-gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ und alkoholischem Ammoniak oder Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 117). — Flüssig; Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,387 bei 14°. Verbindet sich mit Chlor zu krystallisirtem $C_3H_3Cl_5$.

2. β- (***1, 2, 3*** oder αβγ-) ***Trichlorpropylen*** $CH_2Cl.CCl:CHCl$. *B.* Aus α-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 361). — Flüssig. Siedep.: 142°; spec. Gew. = 1,414 bei 20°.

3. ***Aus rohem Butyrchloral*** und Natronlauge (PINNER, *B.* 5, 207). — Siedep.: 138 bis 140°. Giebt mit alkoholischem Kali $C_3H_2Cl_2$ (?).

Tetrachlorpropylen $C_3H_2Cl_4$. *B.* Aus Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$ (aus Aceton erhalten, S. 151) und alkoholischem Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 118). — Flüssig. Siedep.: 165°.

1, 1, 2, 3, 3-Pentachlorpropylen $C_3HCl_5 = CCl_2:CCl.CHCl_2$. *B.* Entsteht, neben s-$C_3H_2Cl_6$, aus α-Tetrachloraceton und PCl_5 (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 337). — Flüssig. Siedep.: 200°.

3. Derivate der Butylene C_4H_8.

Chlorbutylene C_4H_7Cl. 1. ***3-β-Chlor-3-Butylen*** $CH_3.CH_2.CCl:CH_2$. *B.* Aus β-Dichlorbutan $CH_3.CH_2.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). — Flüssig. Siedep.: 55°. Giebt mit alkoholischem Kali Aethylacetylen.

2. ***2-Methyl-1-Chlorpropylen, Isocrotylchlorid*** $(CH_3)_2.C:CHCl$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 oder alkoholischem Kali auf Isobutylidenchlorid; entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Isobutyraldehyd (OECONOMIDES, *Bl.* 35, 498). Entsteht, neben Isobutenylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen, besonders wenn die Einwirkung unterhalb 0° erfolgt (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 493). Flüssig. Siedep.: 62—65° (SCH.); 65—68° (OE.). Spec. Gew. = 0,9785 bei 12° (OE.). Wandelt sich beim Erhitzen mit viel Wasser, im Rohr, auf 80—90° glatt in Isobutyraldehyd um. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Aethylisocrotyläther $C_2H_5O.C_4H_7$.

3. ***2-Methyl-3-Chlorpropylen, Isobutenylchlorid*** $CH_3.C(CH_2Cl):CH_2$. *B.* Entsteht, neben Isocrotylchlorid, beim Zusammenbringen von Isobutylen mit Chlor, namentlich bei 0° oder darüber (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 495). — Flüssig. Siedep.: 72—75°; spec. Gew. = 0,955 bei 0°; = 0,933 bei 20°. Wird bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 90° fast gar nicht verändert. Liefert mit Natriumalkoholat oder mit alkoholischem Kali Aethylisobutenyläther $C_2H_5O.C_4H_7$. Geht, beim Erwärmen mit Potaschelösung, in Isopropylcarbinol $C_4H_7.OH$ über. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, bei 100°, zu Isobutylenchlorid $(CH_3)_2.CHCl.CH_2Cl$.

1, 1-Dichlor-2-Butylen $C_4H_6Cl_2 = CH_3.CH:CH.CHCl_2$. *B.* Aus Crotonaldehyd und PCl_5 (KEKULÉ, *A.* 162, 98). — Siedep.: 125—127°; spec. Gew. = 1,131 bei 20°. Giebt mit alkoholischem Kali: C_4H_5Cl (Siedep.: 64—65°) und $C_4H_6Cl.OC_2H_5$ (Siedep.: 133—135°). Liefert mit Brom ein Bromid $C_4H_6Cl_2Br_2$, das sich oberhalb 100° zersetzt und, bei längerem Kochen mit verdünnter Potaschelösung, in die Verbindung C_4H_6ClBrO (Siedep.: 115—120°) übergeht (NEWBURY, *Am.* 5, 113).

Tetrachlorbutylen $C_4H_4Cl_4$. *B.* Aus Butyrchloral und PCl_5 (JUDSON, *B.* 3, 790). — Siedep.: 200°.

Pentachlorbutylen $C_4H_3Cl_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol (LIEBEN, *B.* 8, 1017). — Oel; Siedep.: 185—188° bei 460 mm.

4. Derivate der Amylene C_5H_{10}.

Chloramylen C_5H_9Cl. 1. ***4-Chlor-4-Penten, Chlorpropyläthylen*** $CH_3.CH_2.CH_2.CCl:CH_2$. *B.* Aus 2, 2-Dichlorpentan $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). — Flüssig. Siedep.; 95—97°; spec. Gew. = 0,872 bei 5,1°.

2. ***3-Methyl-1-Chlor-1-Butylen, Chlorisopropyläthylen*** $(CH_3)_2.CH.CH:CHCl$. *B.* Aus Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$ (S. 153) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 414). — Flüssig. Siedep.: 85—87°.

Dasselbe (?) ***Chloramylen*** entsteht aus Isopropyläthylenchlorid und alkoholischer Natronlauge (KONDAKOW, *Ж.* 20, 147). — Flüssig. Siedep.: 91—96°.

3. ***3-Methyl-2-Chlor-2-Butylen, Methylisopropylchloräthylen*** $(CH_3)_2.CH:CCl.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methylisopropylketon mit PCl_5 (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 284). — Flüssig. Siedep.: 94° bei 748,8 mm; spec. Gew. = 0,9682 bei 0°.

4. ***3-Methyl-2-Chlor-3-Butylen, Chlormethyläthyläthylen*** $CH_3.CHCl.C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht, neben $C_5H_{10}.Cl_2$, beim Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen, in der Kälte (KONDAKOW, *Ж.* 17, 296). — Zersetzt sich, bei längerem Stehen mit Wasser, in HCl und den sekundären Alkohol $C_5H_{10}O$.

5. ***k-Chlor-3-Methyl-3-Butylen, α-Aethylallylchlorid*** $CH_2:C(C_2H_5).CH_2Cl$. *B.* Aus Amylen (aus Isoamyljodid und KHO erhalten) und Chlor (KONDAKOW, *Ж.* 20, 149). — Flüssig. Siedep.: 101—103°; leichter als Wasser. Liefert mit Potaschelösung (von 2%) α-Aethylallylalkohol $CH_2:C(C_2H_5).CH_2.OH$.

6. ***Isoprenhydrochlorid.*** Siedep.: 85—91° s. S. 133.

7. ***Valerylenhydrochlorid.*** (Siedep.: 100° s. S. 132).

Dichloramylen $C_5H_8Cl_2$. 1. ***2,3-Chlor-3-Penten, Methylchlorallylcarbinolchlorid*** $CH_3.CH:CCl.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methylchlorallylcarbinol $C_3H_4Cl.CH(OH).CH_3$ mit PCl_5 (GARZAROLLI, *A.* 223, 160). — Flüssig. Siedep.: 142—144° bei 736 mm. Schwerer als Wasser. Riecht durchdringend. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser, theilweise in Methylchlorallylcarbinol um.

2. ***Aus Hexylchloral.*** *B.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Behandeln von Hexylchloral mit koncentrirter Kalilauge (PINNER, *A.* 179, 35; *B.* 10, 1052). $C_6H_9Cl_3O + 2KOH = C_5H_8Cl_2 + CHO_2.K + KCl + H_2O$. Siedep.: 146°. Verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8Cl_2Br_2$ (Siedep.: 230—240°).

Trichloramylen $C_5H_7Cl_3$. *B.* Aus Tetrachlorpentan (Siedep.: 240°) und alkoholischem Kali (BAUER, *J.* 1860, 405). — Siedep.: 200°.

5. Derivate der Hexylene C_6H_{12}.

Chlorhexylen $C_6H_{11}Cl$. 1. ***2-Chlor-5-Hexylen, Diallylhydrochlorid*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Diallyldihydrochlorid, beim Erhitzen von Diallyl mit sehr koncentrirter Salzsäure (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 171). — Siedep.: 130 bis 140°.

2. ***4-Methyl-4-Chlor-1-Pentylen, Chlorid des Dimethylallylcarbinols*** $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Dimethylallylcarbinol und PCl_5 (M. und A. SAYTZEW, *A.* 185, 156). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 109—114°.

3. ***Chlorhexylen.*** *B.* Aus s-Methylpropyläthylenchlorid $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,9036. Liefert mit Vitriolöl ein Keton $C_6H_{12}O$.

4. ***Chlortetramethyläthylen.*** *B.* Aus (1 Mol.) Tetramethyläthylen $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ mit (1 Mol.) Chlor (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 432). — Flüssig. Siedep.: 113 bis 115°. Leichter als Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser, Dimethylisopropenylcarbinol $C_6H_{12}O$.

5. ***Hexenylchlorid.*** Siehe Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

Dichlorhexylen $C_6H_{10}Cl_2$. 1. ***2, 2-Dichlor-5-Hexylen*** $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. B. Aus Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$ und PCl_5 (HENRY, *J.* 1878, 379). — Siedet bei 150° unter theilweiser Zersetzung. Zerfällt durch heifses Wasser in HCl und Allylaceton; giebt mit alkoholischem Kali: Chlorhexin C_6H_9Cl (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878).

2. ***Chlorid aus*** Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und PCl_5 (s. Mesityloxyd).

Pentachlorhexylen $C_6H_7Cl_5$. Siehe Quercit $C_6H_{12}O_5$.

6. Derivate der Heptylene C_7H_{14}.

Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$. 1. ***Aus Butyron*** und PCl_5, neben $C_7H_{14}Cl_2$ (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 141°.

2. ***Durch Destillation von Isobutyron*** mit PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400). — Siedep.: 118—120°; spec. Gew. = 0,9513 bei 9°. Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethylallylen C_7H_{12} über (Siedep.: 70°).

3. ***Aus Oenanthylidenchlorid*** und alkoholischem Kali (LIMPRICHT, *A.* 102, 82). — Siedep.: 155° (kor.).

4. ***Heptinhydrochlorid.*** *B.* Aus Heptin und höchst koncentrirter Salzsäure bei 150° (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 23). — Siedet unter Zersetzung bei 140°; siedet unzersetzt im Vakuum bei 50—55°.

7. Derivat der Oktylene.

8-Chlor-7-Oktylen $C_8H_{15}Cl = C_6H_{13}.CH:CHCl$. *B.* Beim Behandeln des Aldehydes $C_8H_{16}O$ (aus Ricinusöl und NaOH) mit PCl_5 (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 277). — Flüssig. Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,9274 bei 0°.

8. Derivate der Nonylene C_9H_{18}.

Chlornononaphtylen $C_9H_{17}Cl$. 1. ***Nononaphtylenderivat.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in Nononaphtylen (KONOWALOW, *Ж.* 22, 119). — Flüssig. Siedep.: 185,5° (i. D.);

spec. Gew. = 0,9515 bei 0°; 0,9339 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 230° entstehen $PbCl_2$, C_9H_{16} u. s. w.

2. ***Chlornonylen.*** Siehe Nonenylalkohol $C_9H_{18}O$.

Dichlornononaphtylen $C_9H_{16}Cl_2$. *B.* Durch Chloriren von Nononaphtylen (KONOWALOW, Ж. 23, 447). — Flüssig. Siedep.: 230—235°; spec. Gew. = 1,1038 bei 0°. Beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat (und Eisessig) auf 200° entstehen Kohlenwasserstoffe $(C_9H_{14})_x$.

9. Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$.

Chlordekylen $C_{10}H_{19}Cl$. 1. ***Chlordekanaphten.*** *B.* Man leitet, an der Sonne, Chlor in kochendes Dekanaphten (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 333). Das Produkt siedet zwar konstant bei 205—206° (kor.), scheint aber ein Gemenge zu sein. Beim Behandeln desselben mit Silberacetat und Eisessig entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, daneben aber auch ein bei 220—227° siedender Ester. Beim Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Kali erhält man Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, die bei 155 bis 160° und bei 160—165° sieden. Diese Kohlenwasserstoffe nehmen begierig Brom auf, erhitzen sich beim Vermischen mit Vitriolöl, werden aber von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt.

2. ***Menthylchlorid.*** Siehe Menthol $C_{10}H_{19}.OH$.

Dichlordekylen $C_{10}H_{18}Cl_2$. Siehe Cineol $C_{10}H_{18}O$ (Campherarten $C_nH_{2n-2}O$).

10. Derivate der Undekylene $C_{11}H_{22}$.

Chlorhendekatylen $C_{11}H_{21}Cl$. 1. ***Chlorhendekanaphten.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in erhitztes Hendekanaphten entstehen isomere Chloride $C_{11}H_{21}Cl$, die bei 210—225° sieden (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 337). Durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, oder beim Behandeln mit Kaliumacetat liefern dieselben hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Mit Silberacetat gelingt aber die Darstellung eines Essigesters. Erhitzt man die Chloride mit alkoholischem Kali, so entstehen Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{20}$, die bei 166—180° sieden, sich direkt mit Brom und Schwefelsäure verbinden, aber durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt werden.

2. ***Aus Rautenöl.*** Siehe S. 157.

11. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$.

Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$. Siehe Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 137.
Eikosylenchlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. Siehe Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 137.

3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

1. Derivat des Acetylens C_2H_2.

Chloracetylen $C_2HCl = CCl:CH$. *B.* Beim Kochen von β-Dichlorakrylsäure mit Baryt (WALLACH, *A.* 203, 88). $CCl_2:CHCO_2H = C_2HCl + HCl + CO_2$. — Selbstentzündliches Gas. Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen Niederschlag. Beide Niederschläge explodiren beim Erwärmen äufserst heftig.

2. Derivat der Allylene C_3H_4.

Chlorallylen, Propargylchlorid, 1-Chlorpropin $C_3H_3Cl = CH:C.CH_2Cl$. *B.* Aus Propargylalkohol $CH:C.CH_2.OH$ und PCl_3 (HENRY, *B.* 8, 398). Flüssig. Siedep.: 65°; spec. Gew. = 1,0454 bei 5°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_4H_6.

Chlorbutin C_4H_5Cl. Siehe Dichlorbutylen S. 161.

Perchlorbutin. 1. ***Perchlormesol*** C_4Cl_6. *B.* Beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid mit überschüssigem JCl_3 auf 100—120° und dann auf 240°, neben CCl_4, C_2Cl_6 (KRAFFT, *B.* 10, 803). — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 39°. Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 283—284° (bei 733 mm).

2. ***Perchlorbutin, Perchlorpropadiën*** $CCl_2:CCl.CCl:CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlordioxypikolin $C_6H_4Cl_3NO_2$ mit viel PCl_5 auf 340—350° (HOFFMANN, *B.* 22, 1269). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 32° Siedet unter geringer Zersetzung bei 268—269°.

4. Derivat der Pentine C_5H_8.

Dichlorpentin, 2,4-Dichlor-1,4-Butadiën $C_5H_6Cl_2 = CH_2:CCl.CH_2.CCl:CH_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 4 Thln. PCl_5 in 1 Thl. Acetylaceton bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 221). $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + 2PCl_5 = C_5H_6Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$. Flüssig. Siedep.: 145°. Zersetzt sich, nach einigen Tagen, am Lichte. Alkoholisches Kali erzeugt den Aether $C_5H_5.OC_2H_5$.

Perchlorpentin C_5Cl_8. 1. ***Perchlormekylen.*** *B.* Beim Erhitzen von Komensäure mit PCl_5 auf 280—290° (OST, *J. pr.* [2] 27, 293). $2C_6H_4O_5 + 15PCl_5 = 2C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 8HCl + 5PCl_3 + 10POCl_3$. Beim Destilliren des Produktes mit Wasser geht zunächst C_2Cl_6 über, dann kommen schwerer flüchtige Oele, aus denen sich, nach längerem Stehen bei Winterkälte, Perchlormekylen abscheidet. Schiefwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 39°. Fängt bei 270° zu sieden an, unter Abgabe von Chlor. Riecht nach Campher. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***Oktochlor-r-penten*** $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 250° von (5 g) $\beta\gamma$- oder $\gamma\gamma$-Hexachlorketo-r-penten C_5Cl_6O mit (6 g) PCl_5 (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2214). — Dicke Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 41°; Siedep.: 283°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

5. Derivate der Hexine C_6H_{10}.

Chlorhexin C_6H_9Cl. 1. ***Aus Mesityloxyd.*** *B.* Durch Destillation von $C_6H_{10}Cl_2$ (aus Mesityloxyd und PCl_5) über Kalk (BAEYER, *A.* 140, 298). — Siedep.: 130°.

2. ***Chlordiallyl.*** *B.* Entsteht, neben $C_6H_{10}Cl_2$, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$ (HENRY, *J.* 1878, 379). Aus dem Dichlorhexylen $CH_3.CCl_2.CH_2.C_3H_5$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878). Flüssig: Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,9197 bei 18,2°. Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100°, in Diallylen C_6H_8 über.

Tetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. *B.* Aus Mannit $C_6H_8(OH)_6$ (s. d.) oder Dulcit (s. d.) und PCl_5.

6. Derivat der Heptine C_7H_{12}.

Chlorheptin, Diallylcarbinolchlorid, 4-Chlor-1,6-Heptadiën, $C_7H_{11}Cl = (CH_2:CH.CH_2)_2.CHCl$. *B.* Aus Diallylcarbinol $(C_3H_5)_2.CH.OH$ und PCl_5 (M. SAYTZEW, *A.* 185, 141). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 144°. Zerfällt, durch alkoholisches Kali, in HCl und Hepton C_7H_{10}.

7. Derivate der Dekine $C_{10}H_{18}$.

Chlordekin $C_{10}H_{17}Cl$. **Borneolchlorid** siehe Borneol $C_{10}H_{17}.OH$; **Geraniolchlorid** siehe Geraniol und Rainfarrenöl siehe Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.

Dichlordekin $C_{10}H_{16}Cl_2$ s. Campher $C_{10}H_{16}O$.

4. Chlorderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Phorylchlorid $C_9H_{13}Cl$. Siehe Phoron $C_9H_{14}O$.

C. Bromderivate.

I. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Bromderivate entsprechen, was Bildung und Verhalten anbetrifft, vollkommen den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Nur sieden die Bromderivate erheblich höher (um etwa 30°) als die entsprechenden Chlorderivate, auch gehen sie weit leichter doppelte Umsetzungen ein wie diese. Während z. B. eine alkoholische Lösung von Aethylchlorid C_2H_5Cl, selbst bei Siedehitze, auf Silbernitrat nicht einwirkt, erfolgt mit Aethylbromid leicht Umsetzung und Bildung von Aethylnitrat und AgBr.

Die Monobromderivate $C_nH_{2n+1}Br$ werden gebildet durch Einwirkung von HBr oder PBr_5 auf Alkohole oder durch Bromiren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Sie entstehen auch durch Uebergiefsen der Jodide $C_nH_{2n+1}J$ mit Brom. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} werden von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen; erst beim

Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr tritt Substitution ein. Bildung von Bromiden aus Chloriden mit $AlBr_3$ s. S. 67. — Zu ihrer Darstellung übergieſst man (zwei Atome) rothen Phosphor mit (5 Mol.) Alkohol und gieſst allmählich (fünf Atome) Brom hinzu.

Verbrennungswärme von $CH_3.Br$ und $C_2H_5.Br$: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 218.

Die Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ entstehen bei der Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Brom oder der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit 2 Mol. HBr und beim Behandeln der Bromide $C_nH_{2n+1}Br$ mit Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht oder auch von $AlBr_3$ u. s. w. Ein Gemisch der Bromide $C_nH_{2n+1}Br$ und $C_nH_{2n}Br_2$ erhält man durch abwechselndes Eintragen von (1 Mol.) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) und Alkohol in erwärmtes Vitriolöl (4 Thle. auf 1 Thl. HBr) (NIEMILOWICZ, *M.* 10, 818). Steigt hierbei die Temperatur zu hoch, so werden auch Bromide $C_nH_{2n-1}Br_3$ gebildet. Mit Holzgeist und Weingeist entstehen nur CH_3Br, resp. C_2H_5Br.

Die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$, deren Bromatome nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, tauschen, beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd (zur Bindung des freiwerdenden HBr) auf 140—150°, das Brom gegen Hydroxyl aus. Es entstehen zunächst Glykole, die aber bei der hohen Temperatur meist gleich weiter zerfallen in Wasser und Aldehyde oder Ketone. Sind die Bromatome an zweifach-hydrogenisirte C-Atome ($-CH_2Br$) gebunden, so entsteht vorzugsweise ein Glykol.

$$CH_2Br.CH_2Br + 2H_2O = OH.CH_2.CH_2.OH + 2HBr.$$

Sind die Bromatome an ein einfach- und an ein zweifach-hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Glykole, Aldehyde und Ketone.

$$\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}HBr\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix} + 2HBr \text{ und } \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_2OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}HO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O\\ \dot{C}H_3\end{matrix} + H_2O.$$

Sind die Bromatome an ein zweifach und an ein gar nicht hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Aldehyde.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ \dot{C}H_2(OH)\end{matrix} + 2HBr = (CH_3)_2.CH.CHO + 2HBr + H_2O.$$

Sind die Bromatome an einfach- und an gar nicht hydrogenisirte C-Atome gebunden, so entstehen nur Ketone.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ CH_3.\dot{C}HBr\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ CH_3.\dot{C}H(OH)\end{matrix} + 2HBr = \begin{matrix}(CH_3)_2.CH\\ CH_3.\dot{C}O\end{matrix} + 2HBr + H_2O.$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ (CH_3)_2.\dot{C}Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ (CH_3)_2.\dot{C}(OH)\end{matrix} + 2HBr = \begin{matrix}(CH_3)_3.C\\ CH_3.\dot{C}O\end{matrix} + 2HBr + H_2O.$$

(ELTEKOW, *Ж.* 10, 211.)

Relative Beständigkeit der Bromide $C_nH_{2n+1}.Br$. REMSEN und HILLYER (*Am.* 8, 251) untersuchten das Verhalten der Bromide, in alkoholischer Lösung, gegen NH_3, NaOH, Silbersalze, Zn und H_2SO_4, Zn und NaOH. Ammoniak greift, in der Kälte, das Normalpropylbromid viel rascher an als das Isopropylbromid. Silbersalze wirken umgekehrt rascher auf Isopropylbromid als auf Normalpropylbromid (vgl. Jodide). LENGFELD (*Am.* 11, 40) dehnte diese Versuche aus und berücksichtigte dabei den Einfluss der Temperatur, Konzentration u. s w. Er fand, dass die Beständigkeit normaler Bromide mit steigendem Molekulargewicht wächst und jene der primären Isobromide fällt.

I. Derivate des Methans CH_4.

Methylbromid CH_3Br. *B.* Beim Erhitzen der Kakodylsäureverbindung $As(CH_3)_2HO_2.HBr$ (BUNSEN, *A.* 46, 44). Aus Holzgeist, Brom und Phosphor (PIERRE, *A.* 56, 146). — Siedep.: 4,5° bei 757,6 mm; spec Gew. = 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasser, in der Kälte, ein krystallisirtes Hydrat $CH_3.Br + 20H_2O$ (?) (MERRILL, *J. pr.* [2] 18, 293).

Methylenbromid CH_2Br_2. *B.* Durch Zugieſsen von Brom zu, unter Wasser befindlichem, CH_2J_2 (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Aus CH_3Br und Br bei 250° (STEINER, *B.* 7, 507). Beim Eintragen von Trioxymethylen in, auf 100° erhitztes, $AlBr_3$ (GUSTAVSON, *Ж.* 23, 255). — Flüssig. Siedep.: 98,5° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 2,4930 bei 0° (HENRY, *A. ch.* [5] 30, 268). Spec. Gew. = 2,541 bei 0° (G.). Siedep.: 96,5—97,5° (kor); spec. Gew. = 2,4985 bei 15°; 2,47745 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 520). Liefert mit $SbCl_5$ blos CH_2Cl_2 und kein C_2H_2ClBr. Mit PCl_5 entstehen bei 120—190° CCl_4 und CBr_4 (HÖLAND, *A.* 240, 229). Giebt, beim Erhitzen mit 20 Thln. H_2O und überschüssigem Bleioxyd auf 150°, Aethylenglykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558).

Bromoform $CHBr_3$. *B.* Aus Bromal und Kali (LOEWIG, *A.* 3, 295). Bei der Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Weingeist (DUMAS, *A.* 16, 165), Aepfelsäure oder Citronensäure (CAHOURS, *A.* 64, 351). Nebenprodukt bei der Gewinnung von Brom aus den Mutterlaugen der Salinen. Geht daraus in das käufliche Brom über (HERMANN, *A.* 95, 211). — *D.* Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, Weingeist hinzugegossen und destillirt; vgl. GÜNTHER, *J.* 1887, 741.

Flüssig. Erstarrt bei 2,5° (THORPE, *Soc.* 37, 201). Schmelzp.: 7,6° (STEUDEL, *P.* [N. F.] 16, 373). Siedep.: 151,2° (kor.); spec. Gew. = 2,83413 bei 0°/4° (THORPE). Spec. Gew. = 2,775 bei 14,5° (SCHMIDT, *B.* 10, 194). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Schmelzp.: 7,8°; Siedep.: 120,3° (kor.) bei 330 mm; spec. Gew. = 2,9045 bei 15°; 2,88421 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 533). Siedep.: 46° bei 15,14 mm; 50,6° bei 20,8 mm; 54,6 bei 25,24 mm; 61,8° bei 37,88 mm; 68,2° bei 54,46 mm; 150,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. und Druck*, 96). Setzt sich kaum um mit $SnCl_4$ (GUSTAVSON, *Ж.* 23, 255). Zerfällt, beim Erhitzen mit Silberpulver, glatt in AgBr und Acetylen. Mit alkoholischem Kali entsteht keine Ameisensäure, sondern CO und C_2H_4. $CHBr_3 + 3KHO + C_2H_6O = CO + C_2H_4 + 3KCl + 3H_2O$. Nach dieser Gleichung müssten gleiche Volume CO und C_2H_4 erhalten werden, es treten aber genau 3 Vol. CO auf 1 Vol. C_2H_4 auf (HERMANN; LONG, *A.* 194, 23).

Bromkohlenstoff CBr_4 (BOLAS, GROVES, *Z.* 1870, 441; 1871, 432; *A.* 156, 60). *B.* Aus Alkohol und Brom (SCHÄFFER, *B.* 4, 366). Durch Erhitzen von Bromoform oder Brompikrin mit $SbBr_5$ oder mit Bromjod auf 150°. Durch Uebergiefsen eines Gemenges von $CHBr_3$ und Br_2 mit schwacher Kalilauge und Stehenlassen an der Sonne (HABERMANN, *A.* 167, 174). Aus Jodkohlenstoff CJ_4 und Brom (GUSTAVSON, *A.* 172, 176). Aus CCl_4 und $AlBr_3$ bei 100° (GUSTAVSON, *Ж.* 13, 286). Findet sich im Brom, das aus Seepflanzen bereitet wird (HAMILTON, *Soc.* 39, 48). — *D.* 2 Thle. CS_2, 3 Thle. Jod und 14 Thle. Brom werden 96 Stunden (HÖLAND, *A.* 240, 238) lang auf 150° erhitzt (B., G., *A.* 156, 60).

Tafeln. Schmilzt bei 92,5°; siedet fast unzersetzt bei 189,5°. Sublimirt langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 350° zerfällt Bromkohlenstoff langsam in Br, C_2Br_4 und endlich in Perbrombenzol C_6Br_6 (WAHL, *B.* 11, 2239). Die alkoholische Lösung zersetzt sich, beim Sieden, unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkoholisches Kali wirkt sofort ein, unter Bildung von Bromkalium und Kaliumcarbonat. Mit Natriumamalgam und wässerigem Alkohol entstehen $CHBr_3$ und CH_2Br_2. Setzt sich mit $SnCl_4$ bei 130° allmählich um in CBr_4 und $SnCl_4$ (GUSTAVSON).

Chlorbrommethan CH_2ClBr. *B.* Aus CH_2ClJ und Brom (HENRY, *J. pr.* [2] 32, 431. Beim Ueberleiten von CH_3Cl und Brom über schwach rothglühenden Bimsstein (BESSON, *B.* 25 [2], 15). — Bleibt bei —55° flüssig. Siedep.: 68—69°; spec. Gew. = 1,9907 bei 19° (H.); 1,90 bei 15° (B.).

Chlordibrommethan $CHClBr_2$. *B.* Beim Behandeln von Chlordibromaldehyd $CClBr_2.CHO$ mit Kalilauge (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601). Beim Ueberleiten von CH_3Cl und Brom über schwach glühenden Bimsstein (BESSON, *B.* 25 [2], 15). Beim Behandeln von Dichlortetrabromaceton mit Ammoniakgas oder mit Baryt (LEVY, JEDLIČKA, *A.* 249, 74). — Flüssig. Erstarrt bei —22°. Siedet bei 118—120° bei 730 mm unter geringer Zersetzung (L., J.). Spec. Gew. = 2,4450 bei 15° (J., N.).

Dichlorbrommethan $CHCl_2Br$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd $CCl_2Br.CHO$ mit Kalilauge (JACOBSEN, NEUMEISTER). Aus CH_2Cl_2 und (1 Mol.) Brom bei 220° (ARNHOLD, *A.* 240, 207). — Flüssig. Siedep.: 91—92°; spec. Gew. = 1,9254 bei 15° (J., N.).

Dichlordibrommethan CCl_2Br_2. *B.* Aus CH_2Cl_2 und (2 Mol.) Brom bei 250° (ARNHOLD, *A.* 240, 208). — Schmelzp.: 38°; Siedep.: 150,2° (kor.).

Trichlorbrommethan CCl_3Br. *B.* Beim Erhitzen von $CCl_3.SO_2Br$ mit Alkohol auf 100° (LÖW, *Z.* 1869, 624). $CCl_3.SO_2Br = CCl_3Br + SO_2$. Bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform (PATERNÒ, *J.* 1871, 259; FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 538) oder auf trichloressigsaures Kalium bei 120° (HOFF, *B.* 10, 678). — Flüssigkeit von gleichem Geruch wie CCl_4. Siedep.: 104,07° (kor.); spec. Gew. = 2,05496 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 203; vgl. PATERNÒ, *J.* 1871, 259.

Verbindung $CCl_3Br.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 22).

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Aethylbromid C_2H_5Br. *B.* Aus Alkohol, Phosphor und Brom (SERULLAS, *A. ch.* [2] 34, 99). Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol (LOEWIG, *A.* 3, 288). Aethylen

verbindet sich, in Gegenwart von $AlBr_3$, schon bei 0° mit HBr zu Aethylbromid (GUSTAVSON, Ж. 16, 95). — *D.* Man destillirt 4 Thle. KBr mit einem Gemisch aus 2 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. Alkohol (von 96%) (DE VRIJ, *J.* 1857, 441).

Siedep.: 38,37° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Spec. Gew. = 1,44988 bei 15°; = 1,43250 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 497); = 1,4134 bei 38,4°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 563). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,496 439 — 0,002 045 0.t; Brechungsexponent μ t/D = 1,436 464 — 0,000 629 95.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 234). Kritische Temperatur: 236° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Spannkraft der Dämpfe: REGNAULT, *J.* 1860, 39; 1863, 67. Fällt Silberlösung bei Siedehitze. Giebt mit Wasser bei 200° Aether $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO). Beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid entstehen zwei isomere Derivate C_2H_4ClBr (Siedep.: 84,5 und 106°), und daneben drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 137, 151, 158—162°) (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483). Aethylbromid und Brom, auf 180—200° erhitzt, bilden: 1. Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$. 2. Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$. 3. $CH_2Br.CHBr_2$. 4. $C_2H_2Br_4$ (TAWILDAROW, *A.* 176, 12). Leitet man, um $C_2H_5.Br$ darzustellen, Bromdampf durch Alkohol, dem rother Phosphor zugegeben wurde, so tritt zuweilen eine heftige Reaktion ein, und man erhält dann: $C_2H_4Br.Br$, $C_2H_3Br.Br_2$. und $C_2H_2Br_2.Br_2$ (BERTRAND, FINOT, *Bl.* 34, 28). Aluminiumbromid ist, in der Kälte, ohne Einwirkung auf Aethylbromid. Beim Kochen mit Aluminiumbromid entstehen HBr, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$ (s. Butylen) (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 34, 167).

Wirkt anästhetisch, wie Chloroform (ROBIN, *J.* 1851, 508; RABUTEAU, *B.* 10, 95).

Verbindung $C_2H_5Br + 2H_2S + 23H_2O$. Krystalle (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 29).

Dibromäthan $C_2H_4Br_2$. 1. ***Aethylenbromid, 1, 2-Dibromäthan*** $CH_2Br.CH_2Br$. *B.* Aus Aethylen und Brom (BALARD, *A. ch.* [2] 32, 375). Entsteht, neben Bromäthylidenbromid, beim Erhitzen von C_2H_5Br mit Brom auf 180° (TAWILDAROW, *A.* 176, 14). Beim Erhitzen von C_2H_5Br mit Brom und Eisendraht auf 100° entsteht nur Aethylenbromid (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4249). — Apparat zur Darstellung: ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64.

Krystallisirt in der Kälte und schmilzt bei + 9,53° (REGNAULT, *J.* 1863, 74). Siedep: 131,6° (REGNAULT). Spec. Gew. = 2,21324 bei 0°; = 2,19011 bei 10,9°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 177. Siedep.: 129,5° bei 745 mm; spec. Gew. = 2,1785 bei 20°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 137). Siedep.: 25,5° bei 9,38 mm; 35° bei 18,9 mm; 52,1° bei 50,78 mm; 129° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 94). Schmelzp.: 7,6—7,8°; Siedep.: 130,3° bei 759,5 mm; spec. Gew. = 1,9246 bei 130,3°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Spec. Gew. bei t°/4° = 2,217 490—0,001 995 0.t—0,000 001 94.t²; Brechungsexponent μ t/D = 1,549 299—0,000 570 57.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Rauchende Salpetersäure wirkt auf Aethylenbromid, in der Wärme, heftig ein und erzeugt Bromessigsäure, Oxalsäure und Stickstoffoxybromid. Mäfsigt man die Reaktion durch Abkühlen, so wird keine Oxalsäure gebildet, sondern nur Bromessigsäure (KACHLER, *M.* 2, 559). Daneben entsteht Dibromdinitromethan $CBr_2(NO_2)_2$. Zerfällt mit Zink, in alkoholischer Lösung, glatt in C_2H_4 und $ZnBr_2$ (GLADSTONE, *B.* 7, 364). Ebenso wirkt ein Gemenge von Kupfer, Jodkalium und Wasser bei höherer Temperatur (BERTHELOT, *J.* 1857, 267). Beim Erhitzen mit KJ und H_2O entsteht C_2H_6. Alkoholisches Kali wirkt leicht ein und bildet Monobromäthylen C_2H_3Br und, wenn es im Ueberschusse angewendet war, Acetylen. Bei mehrstündigem Kochen mit wässeriger Kalilösung zerfällt Aethylenbromid in KBr und C_2H_3Br (STEMPNEVSKY, *A.* 192, 240). Beim Kochen mit nicht zu koncentrirter Potasche- oder Sodalösung erhält man Glykol $C_2H_4(OH)_2$, neben C_2H_3Br. Bei anhaltendem Erhitzen mit 26 Thln. Wasser auf 100° entsteht ebenfalls Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354; vgl A. 186, 393). Erhitzt man Aethylenbromid mit überschüssigem Wasser und PbO auf 220°, so entsteht Aldehyd, indem der zuerst gebildete Glykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558) hierbei in Aldehyd übergeht. $C_2H_4(OH)_2 = C_2H_4O + H_2O$ (NEVOLE, *B.* 9, 447). Mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht Aethylenjodid (SOROKIN, *Z.* 1870, 519). Liefert, beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser, Aldehyd, während beim Erwärmen mit Silbercarbonat und Wasser Glykol entsteht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1368). Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Benzol wird Dibromäthylsulfat $(C_2H_4Br)_2SO_4$ gebildet, während beim Erwärmen mit Silbersulfat und Wasser Bromäthylschwefelsäure entsteht (B., W.).

2. ***Aethylidenbromid, 1, 1-Dibromäthan*** $CH_3.CHBr_2$. *B.* Aus Aethylbromid und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* 1860, 346; CAVENTOU, *A.* 120, 322). Entsteht nicht bei der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd, wohl aber von PCl_3Br_2 (PATERNÒ, PISATI, *B.* 5, 289). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Bromäthylen $CH_2:CHBr$ mit schwacher HBr auf 100° (REBOUL, *Z.* 1870, 199).

Siedep.: 109—110° bei 751 mm (DENZEL, *A.* 195, 202). Siedep.: 112,5° bei 755,1 mm; spec. Gew. = 2,10006 bei 17,5°; = 2,08905 bei 20,5° (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 302). Siedep.:

108—110° (kor.); spec. Gew. = 2,10294 bei 15°; 2,08540 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 523). Spec. Gew. bei t° 4° = 2,099625—0,0022283.t- 0,00000097.t^2; Brechungsexponent μt D = 1,524548—0,00058907.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236.) Wird von alkoholischem Kaliumsulfhydrat nicht angegriffen (Unterschied und Trennung von Aethylenbromid). Giebt mit Ammoniak bei 140° Collidin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Aldehyd und HBr. Giebt mit $SbCl_5$ nur Aethylidenchlorid (HENRY, *Bl.* 42, 262).

Verbindung $C_2H_4Br_2 + 2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 30).

Bromäthylenbromid, Vinyltribromid, 1, 1, 2-Tribromäthan $C_2H_3Br_3 = CH_2Br.CHBr_2$. *B.* Aus C_2H_3Br und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 243). Aus Jodäthylen C_2H_3J und Brom (SIMPSON, *J.* 1857, 461). Aus Aethylbromid und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* 1860, 364; CAVENTOU, *A.* 120, 323) oder Aethylenbromid und Brom bei 200° (TAWILDAROW, *A.* 176, 22).

Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —26° (BOUCHARDAT, *J.* 1885, 1165). Siedep.: 186,5° (W.); 187—188° bei 721 mm (DENZEL, *A.* 195, 202). Siedep.: 73° bei 11,5 mm; 83° bei 18 mm; 187—188° bei 751,5 mm (von 14,5°); spec. Gew. = 2,6189 bei 17,5°/4°; = 2,6107 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 138). Spec. Gew. bei t° 4° = 2,623 483—0,002 251 3.t + 0,000 001 26.t^2; Brechungsexponent μ t D = 1,599 911 - 0,000 544 44.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Zerfällt, mit alkoholischem Kaliumacetat bei 150°, glatt in CH_2:CBr_2 und HBr. Ebenso wirkt ein Gemenge von H_2O und PbO. Mit Natriumalkoholat erhält man CH_2:CBr_2 und CHBr:CHBr (TAWILDAROW, *A.* 176, 22). MICHAEL (*Am.* 5, 192) erhielt bei dieser Reaktion nur CH_2:CBr_2, aber kein CHBr:CHBr. Mit alkoholischem Kali entstehen beide Körper und daneben Acetylen und Bromacetylen C_2HBr. Beim Erhitzen mit überschüssigem, absolutem Alkohol auf 160-180° werden Aethylbromid und wahrscheinlich Bromacetaldehyd (?) gebildet (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 110). $C_2H_3Br_3 + C_2H_5.OH = C_2H_5Br + HBr + C_2H_3BrO$. Giebt mit $SbCl_5$: $CH_2Br.CHCl_2$. Beim Erhitzen mit Cyansilber und Alkohol auf 120—130° entsteht die Verbindung $C_2H_3(CN)_3.3AgCN$, welche aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisirt und durch Aether in AgCN und ein Oel ($C_2H_3.Cy_3$?) zerlegt wird (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 282). Bei anhaltendem Kochen von Bromäthylenbromid mit konc. Ammoniumsulfitlösung entsteht Aethantrisulfonsäure $C_2H_3(SO_3H)_3$, neben kleinen Mengen der Säuren $OH.C_2H_3(SO_3H)_2$, $C_2H_4(SO_3H)_2$ und $CH_2(SO_3H)_2$ (MONARI, *B.* 18, 1343).

Das isomere **1, 1, 1-Tribromäthan** $CH_3.CBr_3$ ist nicht bekannt.

Dibromäthylendibromid $C_2H_2Br_4$. 1. ***Unsymmetrisches, Acetylidentetrabromid, 1, 1, 1, 2-Tetrabromäthan*** a-$CH_2Br.CBr_3$. *B.* Aus CH_2:CBr_2 und Brom (LENNOX, *A.* 122, 124; REBOUL, *A.* 124, 270). — Siedet nicht unzersetzt bei 200°; erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 103,5° bei 13,5 mm; spec. Gew. = 2,9292 bei 17,5° 4°; = 2,9216 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 140). Spec. Gew. bei t°/4° = 2,919824—0,0022500.t; Brechungsexponent μ t/D = 1,638 465—0,000 537 18. t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 232).

Aus Aethylbromid und Brom entsteht bei 180° eine nicht ganz unzersetzt bei 208—211 siedende Verbindung $C_2H_2Br_4$, die bei — 20° nicht erstarrt (TAWILDAROW). — Das Tetrabromäthan aus $CH_2Br.CHBr_2$, und Brom siedet unzersetzt bei 195—197° bei 300 mm) und bei 225—227° (bei 732 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Beim Erhitzen von 6 Thln. Brenzweinsäure mit 30 Thln. Brom und 50 Thln. H_2O auf 130° entsteht $C_2H_2Br_4$, das bei 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei — 17° erstarrt; spec. Gew. = 2,93 bei 0° (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 427). — Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat erhielten SELL und SALZMANN (*B.* 7, 496) ein bei 150° (?) siedendes Bromid $C_2H_2Br_4$, das bei 0° erstarrte.

2. ***Symmetrisches (Acetylentetrabromid 1,1, 2, 2-Tetrabromäthan)*** s-$CHBr_2$.$CHBr_2$ (SABANEJEW, *A.* 178, 113). *B.* Beim Einleiten von Acetylen in, unter Wasser befindliches, Brom (REBOUL, *A.* 124, 269; vgl. BERTHELOT, *Bl.* 5, 97). — *D.* Man verwandelt das rohe Acetylentetrabromid, durch Behandeln mit Alkohol und Zinkstaub, in Acetylendibromid, wodurch beigemengtes Bromäthylenbromid in Bromäthylen übergeht. Das Acetylendibromid, reinigt man durch Destillation und verbindet es dann mit Brom (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 138).

Erstarrt nicht bei — 20° (BOURGOIN). Siedep.: 137—137,2° bei 36 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2074). Siedep.: 114° bei 12 mm; spec. Gew. = 2,9710 bei 17,5°/4°; = 2,9629 bei 21,5°/4° (A., *A.* 221, 139). Spec. Gew. bei t°/4° = 3,013 830—0,002 4050 t + 0,000 003 79. t^2; Brechungsexponent μ t/D = 1,647884—0,00049663 t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Zerfällt bei 190° in HBr, Brom und C_2HBr_3. Ebenso beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischem Ammoniak oder Kaliumacetat oder bei der Einwirkung von Natrium. Beim Kochen mit alkoholischem Kali treten Acetylen und Bromacetylen C_2HBr auf. Wird in alkoholischer Lösung von Zink, in der Kälte, in Acetylendibromid CHBr:CHBr und, in der Wärme, in Acetylen umgewandelt. Giebt, beim Erhitzen mit Wasser und Brom

auf 180°, C_2Br_4 und wenig C_2Br_6. Zerfällt, beim Erhitzen mit $AlCl_3$ unter 14 mm Quecksilberdruck, in $CH_2Br.CHBr_2$, C_2Br_6 und HBr (ANSCHÜTZ, A. 235, 169). Chlor erzeugt $C_2Cl_4Br_2$ (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4). Liefert mit Benzol und $AlCl_3$ Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Pentabromäthan $C_2HBr_5 = CHBr_2.CBr_3$. *B.* Aus Tribromäthylen C_2HBr_3 (LENNOX, A. 122, 125) oder Bromacetylen C_2HBr (REBOUL, A. 124, 268) und Brom. Beim Stehen von Tribromäthylen an der Luft (DEMOLE, *Bl.* 34, 204). $3C_2HBr_3 + 3O + H_2O = C_2HBr_5 + 2C_2H_2Br_2O_2$ (Dibromessigsäure). Aus Acetylenbromid $C_2H_2.Br_4$ und Brom bei 165° (BOURGOIN, *Bl.* 23, 173). Aus krystallisirtem C_2Br_4 (?) Schmelzp.: 54,5°) und Brom bei 160° (BOURGOIN, *B.* 8, 437). Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 120° (ORLOWSKY, Ж. 9, 280). — Prismatische Nadeln; Schmelzp.: 56—57° (B.). Schmelzp.: 54°; siedet unter Zersetzung bei 210° (bei 300 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2208). Schmelzp.: 48—50° (REBOUL). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Perbromäthan (Dreifach-Bromkohlenstoff) $C_2Br_6 = CBr_3.CBr_3$. *B.* Aus Pentabromäthan, Brom und Wasser bei 180° (REBOUL, A. 124, 271). Aus CCl_4, C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 durch Vermischen mit Brom und Eintragen von Aluminium (GUSTAVSON, Ж. 13, 287). — Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Aether, leicht in CS_2. Zerfällt bei 200—210°, ohne zu schmelzen, in Br und C_2Br_4. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von C_2Br_4) (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2239).

Chlorbromäthane C_2H_4ClBr. 1. ***Symmetrisches, Aethylenchlorobromid, 1-Chlor-2-Bromäthan*** $CH_2Cl.CH_2Br$. *B.* Aus Aethylenchlorojodid und Brom (HENRY, A. 156, 14). Aus Aethylenbromid und 1 Mol. $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 421) oder mit $HgCl_2$ bei 150—180° (MONTGOLFIER, GIRAUD, *Bl.* 33, 12). Aus salzsaurem Glykol $C_2H_4Cl.OH$ und Brom bei 130° (DEMOLE, *B.* 9, 556). Beim Chloriren von Aethylbromid (LESCOEUR, *Bl.* 29, 484). — *D.* Man übergiefst Brom mit einem Gemisch aus gleichen Volumen starker Salzsäure und Wasser und sättigt das auf 0° gehaltene Gemisch erst mit Chlor und dann mit Aethylen (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 380; vgl. SIMPSON, *Bl.* 31, 410).

Flüssig; Siedep.: 107—108°; spec. Gew. = 1,79 bei 0° (L.); = 1,705 bei 11° (M., G.); = 1,689 bei 19°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_2H_3Cl. Liefert mit Rhodankalium Chloräthylrhodanid $CH_2Cl.CH_2.SCN$.

2. ***Unsymmetrisches, Aethylidenchlorobromid 1, 1-Chlorbromäthan*** $CH_3.CHClBr$. *B.* Aus C_2H_3Br und koncentrirter Salzsäure bei 100° (REBOUL, A. 155, 215). Aus Aethylchlorid und Brom an der Sonne (DENZEL, A. 195, 193). Beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483). — Siedep.: 84—84,5° (i. D.) bei 750 mm; spec. Gew. = 1,667 bei 16°. Siedep.: 82,7° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Wird von alkoholischem Kali, bei gewöhnlicher Temperatur, erst nach längerer Zeit angegriffen. Giebt, mit Silberoxyd, Aldehyd und mit Silberacetat Aethylidenacetat. Liefert mit krystallisirtem Jodcalcium Aethylidenjodid (SPINDLER, *A.* 231, 278).

Chlordibromäthane $C_2H_3ClBr_2$. 1. ***1-Chlor-1, 1, Dibromäthan, Aethenylchlorodibromid*** α-$CH_3.CClBr_2$. *B.* Aus Aethylchlorid und Brom an der Sonne (DENZEL, *A.* 195, 196). — Siedep.: 123—124° (i. D.) bei 753 mm; spec. Gew. = 2,134 bei 16°. Giebt mit alkoholischem Kali $CH_2:CClBr$.

2. ***1-Chlor-1, 2-Dibromäthan, Chloräthylenbromid*** β-$CH_2Br.CHClBr$. *B.* Aus C_2H_3Cl und Brom (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 287). Entsteht, neben $CH_3.CClBr_2$, beim Bromiren von Aethylchlorid (DENZEL, *A.* 195, 196). Entsteht auch beim Behandeln von rohem Chlorbromjodäthan mit Brom (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 162,5—163° (i. D.); spec. Gew. = 2,268 bei 16°. Giebt mit alkoholischem Kali $CH_2:CClBr$. Mit $SbCl_5$ entsteht $CH_2Br.CHCl_2$.

3. ***1-Chlor-2, 2-Dibromäthan, β-Chloräthylidenbromid*** $CH_2Cl.CHBr_2$. *B.* Aus rohem Chlorbromjodäthan und Brom (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Giebt mit alkoholischem Kali α-Dibromäthylen.

1-Chlor-1, 1, 2-Tribromäthan $C_2H_2ClBr_3 = \alpha$-$CH_2Br.CClBr_2$. *B.* Beim Bromiren von Aethylchlorid, von $CH_3.CClBr_2$ oder $CH_2Br.CHBrCl$ (DENZEL, *A.* 195, 197). Aus α-CH_2: CClBr und Brom (HENRY, *Bl.* 42, 262). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—201° (i. D.) bei 735 mm. Siedet unzersetzt bei 170—171° (bei 335 mm); bei 165—167° (bei 285 mm); spec. Gew. = 2,602 bei 16°. Alkoholisches Kali erzeugt sofort $CHBr:CBrCl$. Mit $SbCl_5$ wird $CH_2Br.CCl_3$ gebildet.

1-Chlor-1, 1, 2, 2-Tetrabromäthan $C_2HClBr_4 = \alpha$-$CHBr_2.CBr_2Cl$. *B.* Beim Bromiren von Aethylchlorid (DENZEL, *A.* 195, 199). Aus C_2HCl und Brom (WALLACH, *A.* 203, 89). Aus Chlordibromäthylen und Brom (MABERY, *Am.* 5, 255). — Krystalle. Schmelzp.: 32 bis 33°. Siedep.: 200—205° bei 285 mm; spec. Gew. = 3,366 bei 16° (D.). Sehr leicht

löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht campherartig. Greift die Schleimhäute der Augen und Nase stark an.

Chlorpentabromäthan C_2ClBr_5. *B.* Aus $C_2H_2ClBr_3$ oder C_2HClBr_4 und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung.

Dichlorbromäthane $C_2H_3Cl_2Br$. 1. ***1, 1, 1-Dichlorbromäthan, Aethenyldichlorobromid*** α-$CH_3.CCl_2Br$. *B.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ (DENZEL, *A.* 195, 199). — Siedep.: 98—99° (i. D.) bei 758 mm; spec. Gew. = 1,752 bei 16°.

2. ***1, 1-Dichlor-2-Bromäthan, β-Bromäthylidenchlorid*** β-$CH_2Br.CHCl_2$. *B.* Bei der Einwirkung von $SbCl_5$ auf $CH_2Br.CHClBr$ oder $CH_2Br.CHBr_2$ (HENRY, *Bl.* 42, 262). Aus α-Dichloräthylalkohol (DE LACRE, *Bl.* 47, 959). — Siedep.: 138°. Giebt mit alkoholischem Kali 1, 1-Dichloräthylen.

3. ***1, 2-Dichlor-1-Bromäthan, Bromäthylenchlorid*** γ-CH_2Cl-$CHBrCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylchlorid entstehen nach LESCOEUR (*Bl.* 29, 485) drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$: 1. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,88 bei 0°; — 2. Siedep.: 151°; spec. Gew. = 1,998 bei 0°; — 3. Siedep.: 158—162°; spec. Gew. = 2,113 bei 0°.

Dichlordibromäthan $C_2H_2Cl_2Br_2$. 1. ***1, 1-Dichlor-1, 2-Dibromäthan, α-Dichloräthylenbromid*** α-$CH_2Br.CBrCl_2$. *B.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid (DENZEL, *A.* 195, 200). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 2,270 bei 16°.

2. ***1, 1-Dichlor-2, 2-Dibromäthan, Acetylendichlorodibromid (β-Dibromäthylidenchlorid)*** $CHBr_2.CHCl_2$. *B.* Durch Versetzen von kaltgehaltenem Acetylendibromid mit $SbCl_5$ (SABANEJEW, *A.* 216, 257). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 2,391 bei 19°. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylenchlorobromid C_2H_2ClBr. Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht CCl_2:CHBr.

3. ***1, 2-Dichlor-1, 2-Dibromäthan, Acetylendichlorodibromid*** $CHClBr.CHClBr$. *B.* Aus Acetylendichlorid und Brom oder aus Acetylen und Chlorbromlösung (SABANEJEW, *A.* 216, 262). — *D.* Man leitet Chlor in kalt gehaltenes Acetylendibromid (S. 182). — Flüssig. Siedep.: 190—195°. Spaltet beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylendichlorid ab.

1, 1-Dichlor 1, 2, 2-Tribromäthan $C_2HCl_2Br_3$ = α-$CHBr_2.CBrCl_2$. *B.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid (DENZEL, *A.* 195, 201). — Siedep.: 215—220°.

1, 2-Dichlor-1, 2, 2, 2-Tetrabromäthan $C_2Cl_2Br_4$ = $CBr_3.CCl_2Br$. *B.* Entsteht, neben $C_2HCl_2Br_3$, aus $CH_2Br.CHCl_2$ und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; entwickelt bei 175° Brom und schmilzt bei 180° unter lebhafter Zersetzung.

1, 1, 1-Trichlor-2-Bromäthan $C_2H_2Cl_3Br$ = $CH_2Br.CCl_3$. *B.* Aus $CH_2Br.CClBr_2$ und $SbCl_5$ (HENRY, *Bl.* 42, 262). — Siedep.: 151—153°; spec. Gew. = 1,8839. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali wird nur KCl abgeschieden.

1, 1, 1-Trichlor-2, 2-Dibromäthan (**β-Trichloräthylidenbromid**) $C_2HCl_3Br_2$ = α-$CHBr_2.CCl_3$. *B.* Aus Chloral und PCl_3Br_2 (PATERNÒ, *J.* 1871, 512). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 200°; destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 14—15 mm. Spec. Gew. = 2,317 bei 0°; = 2,295 bei 19,5°. Giebt mit alkoholischem Kali bei 143—160° siedendes $C_2Cl_2Br_2$ (?).

Tetrachlor-Dibromkohlenstoff $C_2Cl_4Br_2$. 1. ***Symmetrischer, 1, 1, 2, 2-Tetrachlordibromäthan*** $CCl_2Br.CCl_2Br$. *B.* Aus C_2Cl_4 und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI; BOURGOIN, *Bl.* 24, 114). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Aetheralkohol). Zerfällt gegen 200° in Brom und C_2Cl_4; ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure.

2. ***Unsymmetrischer, 1, 1, 1, 2-Tetrachlordibromäthan*** $CCl_3.CClBr_2$. *B.* Aus Acetylentetrabromid $CHBr_2.CHBr_2$ und Chlor (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4). Aus Pentachloräthan und Brom bei 200° (PATERNÒ, *J.* 1871, 259). — Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem und in Aether. Entwickelt bei 185° Chlor. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin in Chlor und $C_2Cl_2Br_2$.

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Propylbromid C_3H_7Br. 1. ***Normales, 1-Brompropan*** $CH_3.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus Normalpropylalkohol und HBr (LINNEMANN, *A.* 161, 40).

Siedep.: 70,82° (kor.); spec. Gew. = 1,388 bei 0°; = 1,3577 bei 16°. Spec. Gew. = 1,3520 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 13). Siedep.: 71° (i. D.); spec. Gew. = 1,3536 bei 19°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 159. Giebt mit Brom Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$. Geht, beim Kochen mit Bromaluminium, in Isopropylbromid über, ebenso bei längerem Erhitzen auf 280° (ARONSTEIN, *B.* 14, 608). $C_3H_7.Br = CH_3.CH:CH_2 + HBr = CH_3.CHBr.CH_3$. Die Umwandlung ist aber niemals eine vollkommene (Isopropylbromid bleibt beim Erhitzen auf 280°, im Rohr, unverändert) (ARONSTEIN, *R.* 1, 134). Nach GUSTAVSON (*Ж.* 15, 61) genügt ein fünf Minuten langes Kochen von Propylbromid mit 10% $AlBr_3$, um eine völlige Umwandlung in Isopropylbromid hervorzurufen. Bei Anwendung von 4% $AlBr_3$ ist die Umwandlung nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, vollendet. Mit 1% $AlBr_3$ ist sie nach 24 Stunden nur unvollständig. Bei der Einwirkung von $AlBr_3$ auf Propylbromid entstehen gleichzeitig HBr und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}. Die Verbindung $AlBr_3.C_4H_8$ bewirkt ebenfalls, in der Kälte, eine Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid, nicht aber die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie $AlBr_3.3C_6H_6$ oder $AlBr_3.3C_7H_8$ (GUSTAVSON).

Verbindung $C_3H_7Br + 2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 35).

2. ***Sekundäres, 2-Brompropan*** $(CH_3)_2CHBr$. *B.* Aus Isopropylalkohol und Bromwasserstoffgas bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 41). Entsteht auch aus Propylenbromid und HJ bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 57) und beim Kochen von Normalpropylbromid mit $AlBr_3$ (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279 (s. Propylbromid). — *D.* Man tröpfelt (1½ Atom) Brom in (1 Mol.) abgekühltes Isopropyljodid (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 105).

Siedep.: 59—59,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,3097 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 13). Spec. Gew. = 1,3583 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 646. Siedep.: 60° (i. D.); spec. Gew. = 1,3190 bei 19°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 160. Chlor wirkt, in der Kälte, nicht auf Isopropylbromid ein.

Dibrompropan $C_3H_6Br_2$. 1. ***Gewöhnliches Propylenbromid, 1,2-Dibrompropan*** $CH_3.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Propylen und Brom (REYNOLDS, *A.* 77, 120; CAHOURS, *J.* 1850, 496; WÜRTZ, *A.* 104, 244). Aus Isopropylbromid (LINNEMANN, *A.* 136, 51) oder Propylbromid (LINNEMANN, *A.* 161, 41) und Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4250). Aus Allylbromid $CH_2:CH.CH_2Br$ und koncentrirter HBr bei 100°, neben normalem Propylenbromid (GEROMONT, *A.* 158, 370).

Siedep.: 141,6° (kor.); spec. Gew. = 1,9463 bei 17° (L.); = 1,955 bei 9°. Siedep.: 141,5—141,9° (i. D.); spec. Gew. = 1,9307 bei 18°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 175. Entwickelt mit Zink und Essigsäure stürmisch Propylen (vgl. LINNEMANN, *B.* 10, 1111); ebenso mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen mit 4 Vol. concentrirter HJ auf 150° entsteht Isopropylbromid. Beim Erhitzen mit 15 bis 20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° werden Aceton, Propionaldehyd und Propylenglykol gebildet (ELTEKOW, *Ж.* 10, 212). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit 36 Thln. Wasser, in HBr, Propylenglykol und wenig Aceton (NIEDERIST, *A.* 196, 358). Liefert, beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser, Propionaldehyd, aber keinen Propylenglykol (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1497). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Brompropylene C_3H_5Br und mit überschüssigem Kali Allylen C_3H_4.

2. ***Normales Propylenbromid (Trimethylenbromid, 1,3-Dibrompropan)*** $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus Allylbromid und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (GERMONT, *A.* 158, 370). Beim Erhitzen von Trimethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 639). *D.* Man sättigt trocknes Allylbromid bei — 16 bis — 19° mit trocknem Bromwasserstoffgase, lässt im Dunkeln bei 35—40° stehen und wiederholt die Sättigung so oft, bis kein HBr mehr absorbirt wird (ERLENMEYER, *A.* 197, 180). Ganz trocknes Bromwasserstoffgas verbindet sich nicht mit Allylbromid (ROTH, *B.* 14, 1351).

Flüssig. Siedep.: 165° (i. D.); spec. Gew. = 1,9736 bei 16,7°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 176; vgl. (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 472). Siedep.: 164,5—165,5° (i. D.) bei 731 mm; spec. Gew. = 1,9228 bei 17,6°/4° (FREUND). Zink wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein (Unterschied von gewöhnlichem $C_3H_6.Br_2$). Wandelt sich, bei mehrstündigem Stehen mit (10%) $AlBr_3$, in Propylenbromid um (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 36, 303). (Propylenbromid erleidet, selbst bei 120°, keine Umlagerung durch $AlBr_3$.) Beim Behandeln, mit alkoholischem Kali, entstehen Allylbromid und Aethylallyläther. Geht beim Erwärmen mit Ag_2O und Wasser oder beim Kochen mit (35 Thln.) Wasser fast glatt in Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ über. Natrium entwickelt bei 220° Trimethylen. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, Trimethylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$.

3. ***Bromacetol (2,2-*** oder ***β-Dibrompropan)*** $CH_3.CBr_2.CH_3$. *B.* Aus Aceton und PBr_5 (LINNEMANN, *A.* 138, 125) oder PCl_3Br_2 (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48).

Aus Allylen und höchst koncentrirter HBr oder aus 2-Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ und HBr (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 465). — *D.* Siehe α-C_3H_5Br (S. 184). — Siedep.: 114—114,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,8149 bei 0°; = 1,7825 bei 20° (F., L.); = 1,875 bei 10° (R.). Wird von alkoholischem Kali viel langsamer zersetzt als Propylenbromid; zerfällt, mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumacetat, in HBr und β-Brompropylen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Aceton. Mit Zink und Essigsäure wird Propan C_3H_8 gebildet (LINNEMANN, *A.* 161, 67).

4. ***Propylidenbromid (1, 1-** oder α-**Dibrompropan)*** $CH_3.CH_2.CHBr_2$. *B.* Aus $CH_3.CH:CHBr$ und koncentrirter HBr, in der Kälte, neben Propylenbromid (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 467). Propionaldehyd und PBr_5 geben nur Spuren von Propylidenbromid. — Siedep.: etwa 130°.

Tribrompropan $C_3H_5Br_3$. 1. ***1, 1, 2-Tribrompropan, Brompropylenbromid*** $CH_3.CHBr.CHBr_2$. *B.* Aus $CHBr:CH.CH_3$ und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 481). Aus Iso-α-Brompropylen und Brom (LANGBEIN, *A.* 248, 325). Aus Propylenbromid und Brom (?) (WÜRTZ, *A.* 104, 246). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 61). — Siedep.: 200—201° (kor.); spec. Gew. = 2,356 bei 18°. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub, $CHBr:CH.CH_3$.

2. ***1, 2, 2-Tribrompropan, gebromtes Bromacetol*** $CH_3.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2:CBr.CH_3$ und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 476). — Siedep.: 190—191° (kor.); spec. Gew. = 2,349 bei 8°; = 2,33 bei 12°.

3. ***1, 2, 3-Tribrompropan, Tribromhydrin*** $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369). Aus Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 247). Aus Allylbromid $C_3H_5.Br$ und Brom (*Darstellung*) (TOLLENS, *A.* 156, 168). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 63). Beim Erwärmen von Propylenbromid, Trimethylenbromid oder Propylbromid mit Brom und Eisendraht auf 100° (KRONSTEIN, *B.* 24, 4245). — Erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Siedep.: 219 bis 221° (HENRY); spec. Gew. = 2,436 bei 23° (W.). Festes Kali erzeugt zwei isomere Dibrompropylene $C_3H_4Br_2$. Alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther $C_3H_3O.C_2H_5$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromdiallylamin $(C_3H_4Br)_2NH$, und dann Pikolin. Durch Natrium wird wenig Diallyl gebildet (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 475); lässt man Natrium auf eine ätherische Lösung von Tribromhydrin einwirken, so entsteht α-Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$. Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricyanhydrin $C_3H_5(CN)_3$.

Tetrabrompropan $C_3H_4Br_4$. 1. ***Allylentetrabromid, 1, 1, 2, 2-Tetrabrompropan*** $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. *B.* Aus Allylen und Brom ((OPPENHEIM, *A.* 132, 124). — Flüssig; siedet bei 225—230° unter theilweiser Zersetzung; siedet unzersetzt bei 110 bis 130° bei 10 mm; spec. Gew. = 2,94 bei 0°. Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 190—195° [PINNER, *A.* 179, 59]) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 183—185°; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

2. ***s-Allylentetrabromid, 1, 2, 2, 3-Tetrabrompropan*** $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Aus s-Allylen und Brom (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 204). — Wird bei —18° krystallinisch und bei 0° flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 215—230°. Spec. Gew. = 2,729 bei 0°; = 2,653 bei 18°/0°. Liefert, mit Zinkstaub und Alkohol, s-Allylen.

3. ***Tetrabromglycid.*** *B.* Aus Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 2,64.

4. ***Dibrompropylenbromid.*** *B.* Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *A.* 76, 284). — Siedep.: 226°; spec. Gew. = 2,469.

5. ***Dreifachgebromtes Isopropylbromid.*** *B.* Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°.

Pentabrompropan $C_3H_3Br_5$. *B.* 1. ***Aus Tribrompropylen*** $C_3H_3Br_3$ und Brom (PINNER, *A.* 179, 60; vgl. OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 173°.

2. ***Tribrompropylenbromid.*** *B.* Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *J.* 1850, 496). — Siedep.: 255°: spec. Gew. = 2,601.

3. ***Propargylpentabromid, 1, 2, 2, 3, 3-Pentabrompropan*** $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Zähe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10°.

Chlorbrompropan C_3H_6ClBr. 1. ***(Normales) Trimethylenchlorobromid (γ-Chlorpropylbromid, 1, 3-Chlorbrompropan)*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus CH_2Br.

$CH_2.CH_2Br$ und $HgCl_2$ oder aus Allylchlorid und rauchender HBr bei 100°, neben sehr wenig $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ (Reboul, *A. ch.* [5] 14, 487). — Siedep.: 140—142° bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei 8°. Giebt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Aethylallyläther. Liefert mit alkoholischem KCN γ-Chlorbutyronitril.

2. ***1-Chlor-, 2-Brompropan*** $CH_3.CHBr.CH_2Cl$. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und rauchender HBr, neben 1,3-C_3H_6ClBr (Reboul). — Siedep.: 120°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HCl und β-Brompropylen C_3H_5Br.

3. ***Chlorobromid*** $CH_3.CHCl.CH_2Br$ (?). *B.* Durch Kochen von Propylenbromid mit $HgCl_2$ (Friedel, Silva, *Bl.* 17, 532). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,585 bei 0°; = 1,475 bei 16°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und C_3H_5Cl. Offenbar entstehen aus $C_3H_6Br_2$ und $HgCl_2$ die Chlorobromide 2 und 3.

4. ***Chlorobromid*** $C_3H_6.BrCl$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf Propylen (Simpson, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 118—120°.
Identisch mit dem Chlorobromid 2 oder 3.

5. ***Chlorbromacetol (2, 2-Chlorbrompropan)*** $CH_3.CClBr.CH_3$. *B.* Aus $CH_3.CCl:CH_2$ und koncentrirter HBr, in der Kälte (Reboul, *A. ch.* [5] 14, 482). — Siedep.: 93—95,5° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,474 bei 21°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr, β-C_3H_5Cl und schliefslich in Allylen.

6. ***Propylidenchlorobromid (1, 1-Chlorbrompropan)*** $CH_3.CH_2.CHClBr$. *B.* Aus $CH_3.CH:CHCl$ und rauchender HBr in der Kälte (Reboul). — Siedep.: 110—112°; spec. Gew. = 1,59 bei 20°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und α-C_3H_5Cl.

Chlordibrompropane $C_3H_5ClBr_2$. 1. ***α-Chlorpropylenbromid, 1-Chlor-1, 2-Dibrompropan*** $CH_3.CHBr.CHClBr$. *B.* Aus $CHCl:CH.CH_3$ und Brom (Reboul, *Bl.* 26, 278). — Siedep.: 177—177,5° (kor.).

2. ***β-Chlorpropylenbromid, 2-Chlor-1, 2-Dibrompropan*** $CH_3.CClBr.CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2:CCl.CH_3$ und Brom (Friedel, Silva, *B.* 17, 533; Reboul, *Bl.* 26, 278). — Siedep.: 169—170°; spec. Gew. = 2,064 bei 0° (Friedel, *A.* 112, 237). Giebt, mit alkoholischem Kaliumacetat, erst C_3H_4ClBr und dann Aethylpropargyläther (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 372).

3. ***γ-Chlorpropylenbromid (Chlorallylbromid, 1-Chlor-2, 3-Dibrompropan)*** $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$. *B.* Aus $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 373). Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und PBr_5 (Reboul, *B. Spl.* 1, 230) oder PCl_3Br_2 (Darmstädter, *A.* 152, 320). — Siedep.: 195° (O.), 195—200° (D.), 202—203° (R.); spec. Gew. = 2,085 bei 9° (R.), = 2,004 bei 15° (D.). Zerfällt, mit festem Kali, in HBr und $CH_2:CBr.CH_2Cl$. Mit alkoholischem Kali wird Aethylpropargyläther gebildet.

4. ***Chlordibromhydrin, 2-Chlor-1, 3-Dibrompropan*** $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. *B.* Aus Dibromhydrin und PCl_5 (Berthelot, Luca, *J.* 1857, 476). — Siedep.: 200°.

5. ***Bromallylchlorobromid*** $(C_3H_5.Br)ClBr$. *B.* Aus Allylbromid und Chlorbrom, in der Kälte (Simpson, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 197—199°.

Chlortribrompropan $C_3H_4ClBr_3$. *B.* Aus $CH_2:CBr.CH_2Cl$ und Brom (Reboul, *A. Spl.* 1, 231). — Siedep.: 238°; spec. Gew. = 2,39 bei 14°.

Dichlorbrompropan $C_3H_5Cl_2Br$. 1. ***Brompropylenchlorid*** $CH_3.CHCl.CHBrCl$ (?). *B.* Aus (α-?) Brompropylen und Chlor (Linnemann, *A.* 138, 123). — Siedep.: 156—160°.

2. ***1, 3-Dichlor-2-Brompropan, Bromdichlorhydrin*** $CH_2Cl.CHBr.CH_2Cl$. *B.* Aus Dichlorhydrin und PBr_5 (Berthelot, Luca, *J.* 1857, 477). — Siedep.: 176°.

3. ***1, 2-Dichlor-3-Brompropan, Dichlorobromhydrin*** $CH_2Cl.CHCl.CH_2Br$. *B.* Aus Chlorbromhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Br$ und PCl_5.

4. ***Allyldichlorobromid.*** *B.* Aus Allylbromid und Chlorbrom bei 100° (Simpson, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 180—187°.

Dichlorodibromopropan $C_3H_4Cl_2Br_2$. 1. ***1, 2-Dichlor-1, 2-Dibrompropan, Allylendichlorodibromid*** $CH_3.CClBr.CHClBr$. *B.* Aus Allylendichlorid und Brom (Friedel, Silva, *J.* 1872, 322; Pinner, *A.* 179, 44). — Siedep.: 190° (F., S.); 188° (P.). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 143°).

2. ***1, 2-Dichlor-2, 3-Dibrompropan, α-Epidichlorhydrinbromid*** $CH_2Cl.CClBr.CH_2Br$. *B.* Aus α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ und Brom (Friedel, Silva, *J.* 1872, 323). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,161 bei 0°; = 2,112 bei 25°.

3. ***1, 3-Dichlor-2, 3-Dibrompropan, β-Epidichlorhydrinbromid*** $CH_2Cl.CHBr.CHClBr$. *B.* Aus β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CH:CHCl$ und Brom (Reboul, *A. Spl.* 1, 231;

Friedel, Silva, *J.* 1872, 324; Hartenstein, *J. pr.* [2] 7, 313). — Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 2,10 bei 13° (R.); 220—225°; spec. Gew. = 2,190 bei 0; = 2,147 bei 25° (F., S.). Siedep.: 212°; spec. Gew. = 2,083 bei 17,5° (H.).

4. ***2, 2-Dichlor-1, 3-Dibrompropan, α-Dichlortrimethylenbromid*** $CH_2Br.CCl_2.CH_2Br$. *B.* Aus Dichlortrimethylen und Brom, an der Sonne (Gustavson, *J. pr.* [2] 42, 498). — Flüssig. Siedep.: 203—207° (i. D.).

Dichlortribrompropan $C_3H_3Cl_2Br_3$. *B.* Aus Dichlorobrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 143°) und Brom (Pinner, *A.* 179, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. In kaltem Alkohol ziemlich löslich. Geht, durch alkoholisches Kali, wieder in das bei 143° siedende $C_3H_3Cl_2Br$ über.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Butylbromid $C_4H_9.Br$. 1. ***Normales, 1-Brombutan*** $CH_3.(CH_2)_2.CH_2Br$. *B.* Aus Normalbutylalkohol und HBr (Lieben, Rossi, *A.* 158, 161).

Siedep.: 100,4° bei 744 mm; spec. Gew. = 1,3050 bei 0°; = 1,2792 bei 20°; = 1,2571 bei 40° (Lieben, Rossi). Siedep.: 99,88° (kor.); spec. Gew. = 1,305 bei 0°; = 1,299 bei 20° (Linnemann, *A.* 161, 193). Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei 166—167° siedendes Dibrombutan $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (?). Wird, beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 240—260°, fast glatt in HBr und C_2Br_4 gespalten (Merz, Weith, *B.* 11, 2244).

2. ***Isobutylbromid, 1-Brom-2-Methylpropan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2Br$. *B.* Aus Isobutylalkohol, Brom und Phosphor (Würtz, *A.* 93, 114).

Siedep.: 92,33° (kor.); spec. Gew. = 1,2038 bei 16° (Linnemann, *A.* 162, 16); = 1,27221 bei 15°; = 1,25984 bei 25° (Perkin, *J. pr.* [2] 31, 498). Siedep.: 90,5—91° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 1,1456 bei 91°/4° (Schiff, *B.* 19, 563). Giebt mit Brom bei 150°: $C_4H_7Br_3$, aber Isobutyljodid liefert mit Brom: $(CH_3)_2.CHBr.CH_2Br$ (Linnemann, *A.* 162, 34). Wandelt sich bei 240° zum gröfsten Theile in tertiäres Butylbromid um.

3. ***Tertiäres Butylbromid, 2-Brom-2-Methylpropan*** $(CH_3)_3.CBr$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylbromid auf 240° (Eltekow, *B.* 8, 1244). Aus Trimethylcarbinol und PBr_5 (Reboul, *J.* 1881, 409). Durch Einleiten von Isobutylen in Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (Roozeboom, *B.* 14, 2396 (Darstellung). — Siedep.: 72° bei 761,5 mm. Spec. Gew. = 1,20200 bei 15°; = 1,18922 bei 22° (Perkin, *J. pr.* [2] 31, 499). Zerfällt oberhalb 300° fast ganz in HBr und Isobutylen.

Dibrombutan $C_4H_8Br_2$. 1. ***1, 2-Dibrombutan (Normalbutylenbromid)*** $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus 1-Butylen und Brom (Würtz, *A.* 152, 23). Aus Normalbutylbromid und Brom bei 150° (Linnemann, *A.* 161, 199). Aus Aethylacetylen und konc. HBr bei 100° (Reboul, *B.* [2] 24, 905). — Siedep.: 165,6—166°; spec. Gew. = 1,876 bei 0° (Würtz); = 1,8503 bei 0° und = 1,8204 bei 20°/0° (Grabowsky, Saytzew, *A.* 179, 332). Giebt mit Natrium 1-Butylen.

2. ***1, 4-Dibrombutan, Tetramethylendibromid*** $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetramethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (Gustavson, Demjanow, *J. pr.* [2] 39, 543). — Flüssig. Siedep.: 188—190°.

3. ***2, 2-Dibrombutan*** $CH_3.CH_2.CBr_2.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Brombutylen (Siedep.: 83—84°), beim Schütteln von (1 Vol.) Crotonylen $CH_3.C:C.CH_3$ mit (3 Vol.) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (Wislicenus, Hölz, *A.* 250, 232). Entsteht auch aus Brombutylen $CH_3.CH:CBr.CH_3$ und überschüssiger Bromwasserstoffsäure (W., H.). — Oel. Siedep.: 144—145°. Liefert, mit Wasser auf 160° erhitzt, Methyläthylketon.

4. ***2, 3-Dibrombutan (β-Butylenbromid)*** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Aus 2-Butylen und Brom (Würtz, *A.* 144, 236). — Siedep.: 158°. Spec. Gew. = 1,821 bei 0°. Zerfällt, beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150°, glatt in $PbBr_2$ und Methyläthylketon (Eltekow, *Ж.* 10, 219).

5. ***1, 2-Dibrom-2-Methylpropan (Isobutylenbromid*** $(CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. *B.* Aus Isobutylen und Brom (Linnemann, *A.* 162, 36; vgl. Würtz, *A.* 104, 249). — Siedep.: 148—149° bei 737 mm; spec. Gew. = 1,798 bei 14° (Linnemann). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutyraldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Isobutyraldehyd und wenig Isobutylenglykol (Eltekow, *Ж.* 10, 214). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und $(CH_3)_2.C:CHBr$.

6. ***Butan*** und Brom geben bei 100° $C_4H_8Br_2$ (Siedep.: 155—162°) (Carius, *A.* 126, 215).

Tribrombutan $C_4H_7Br_3$. 1. ***1, 2, 2-Tribrombutan*** $C_2H_5.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Aus Aethylacetylen (Reboul, *B.* 24 [2], 907). — Siedep.: 112—115° bei 40 mm; spec. Gew. = 2,136 bei 17°.

2. ***2, 2, 3-Tribrombutan*** $CH_3.CHBr.CBr_2.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in stark gekühltes Brombutylen $CH_3.CH:CBr.CH_3$ (Wislicenus, Hölz, *A.* 250, 237). — Siedet fast unzersetzt bei 204—208°. Liefert, mit alkoholischem Natriumäthylat, Isocrotonylenbromid (Siedep.: 149—150°). Mit Zink entsteht Brombutylen (Siedep.: 87—88°).

3. ***1, 1, 2-Tribrom-2-Methylpropan*** $(CH_3)_2.CBr.CHBr_2$. *B.* Aus Isocrotylbromid $(CH_3)_2.C:CHBr$ (S. 185) und Brom (Norton, Williams, *Am.* 9, 89). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 208—215° (Caventou, *A.* 127, 93). Siedep.: 155—161° bei 235 mm; spec. Gew. = 2,187 bei 17°. Liefert, mit alkoholischem Natron, Dibromisobutylen (Siedep.: 154—155°).

Derselbe Körper (?) (Siedep.: 173° bei 240 mm) findet sich unter den Einwirkungsprodukten eines Gemenges von HBr und Vitriolöl auf Isobutylalkohol (Niemilowicz, *M.* 10, 826).

4. ***1, 2, 3-Tribrom-2-Methylpropan*** (?) $CH_2Br.CBr(CH_3).CH_2Br$ (?). *B.* Beim Einleiten von Isobutylen in ein Gemisch von Brom und CS_2 (Norton, Williams, *Am.* 9, 88). — Flüssig. Siedep.: 173—183° bei 235 mm; spec. Gew. = 2,15 bei 17°. Liefert, mit alkoholischem Natron, eine bei 158—161° siedende Verbindung $C_4H_6Br.OH$ (?).

Tetrabrombutan $C_4H_6Br_4$. 1. ***Butintetrabromid.*** *B.* Aus Aethylacetylen und Crotonylen C_4H_6 und Brom (s. S. 130, 131).

Bei der Einwirkung von Brom auf Vinyläthylen entstehen zwei Tetrabromide, die man durch kaltes Ligroïn trennt (Ciamician, Magnaghi, *B.* 19, 570; 20, 3064; vgl. Caventou, *A.* 127, 95; *B.* 6, 70; Henninger, *B.* 6, 70; Helbing, *A.* 172, 291). Ungelöst bleibt das α-Tetrabromid. Das Filtrat davon wird abdestillirt und der Rückstand im Kältegemisch aus NaCl und Eis zum Erstarren gebracht. Man presst ab, löst die Masse in Ligroïn und verdunstet die filtrirte Lösung (Ciamician, Magnanini, *B.* 21, 1439).

2. ***α-Tetrabromid, 1, 2, 3, 4-Tetrabrombutan*** $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrofuranbromid $\begin{matrix}CHBr.CH_2\\CHBr.CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ mit rauchender HBr auf 110° (Grimaux, Cloëz, *Bl.* [3] 3, 417). Entsteht in kleiner Menge aus Erythrit und PBr_5 (Colson, *Bl.* 48, 53). — Monokline (La Valle, *B.* 21, 1432) Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119° (C., M.); 116° (Grimaux, Cloëz, *Bl.* 48, 21). Siedet nicht unzersetzt bei 260—270°; wandelt sich hierbei theilweise in das β-Derivat um. Siedep.: 180—181° bei 60 mm (Ciamician, Magnanini). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (von 85 %); löslich in 20 Thln. siedendem Alkohol (G., Cl.). Unlöslich in Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali in Dibromerythren $C_4H_4Br_2$ und HBr zerlegt. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetetersäure und festem $AgNO_3$ entsteht ein flüssiges Oel $C_4H_3Br_2(NO_2)(NO_3)_2$ (?), vom spec. Gew. 1,80—1,82, das sich in NH_3, aber nicht in Wasser löst (Colson, *Bl.* 48, 56).

3. ***β-Tetrabromid, 2, 2, 3, 3-Tetrabrombutan*** (?) $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$. *B.* Das α-Tetrabromid wandelt sich, bei der Destillation, theilweise in das β-Tetrabromid um (Grimaux, Cloëz, *Bl.* 48, 32). Trimetrische Tafeln (La Valle, *B.* 19, 572). — Schmelzp.: 37,5° (Gr., Cl.); 38—39° (C., M.). Riecht campherartig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie das α-Derivat.

4. ***Dimethylacetylentetrabromid*** $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$. *B.* Aus Dimethylacetylen und Brom, in der Kälte (Faworsky, *J. pr.* [2] 42, 144). Krystallisirt (aus Ligroïn), bei Zimmertemperatur, in tetragonalen (Fedorow, *J. pr.* [2] 42, 145), bei —10° in rhombischen Krystallen, die aber rasch trübe werden. Beide Formen schmelzen bei 230°, sind in Alkohol fast unlöslich, aber sehr leicht löslich in Ligroïn.

5. ***Tetrabromisobutan*** $(CH_3)_2.CBr.CBr_3$ (?). *B.* Aus Dibromisobutylen $C_4H_6Br_2$ (Siedep.: 154—155°) und Brom (Norton, Williams, *Am.* 9, 89; vgl. Caventou, *A.* 127, 96). — Lange Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexabrombutan $C_4H_4Br_6$. 1. ***1, 2, 2, 3, 3, 4-Hexabrompropan, Dibromerythrentetrabromid*** $CH_2Br.CBr_2.CBr_2.CH_2Br$. *B.* Aus Dibromerythren $C_4H_4Br_2$ und Brom (Grimaux, Cloëz, *Bl.* 48, 34). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 170°. Sehr wenig löslich in Aether.

2. ***Erythrenhexabromid.*** *B.* Beim Erhitzen von Vinyläthylentetrabromid mit Brom auf 175—180° entsteht ein flüssiges Bromid $C_4H_4Br_6$ und in kleiner Menge ein festes (Colson, *Bl.* 48, 53).

a. Flüssiges Bromid. Spec. Gew. = 2,9 bei 15°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°, Erythritsäure $C_4H_8O_5$ (?).

b. Festes Bromid. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 169°. Spec. Gew. = 3,4. Wenig löslich in Alkohol und Aether.

3. ***Isobutylderivat.*** *B.* Aus 1 Thl. Isobutylbromid und 18 Thln. jodhaltigen Broms bei 150—170° (Merz, Weith, *B.* 11, 2245). — Nadeln (aus Alkohol); Prismen oder Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Aether, CS_2, schwerer in siedendem Alkohol, spärlich in kaltem. Wird von jodhaltigem Brom sehr langsam bei 320—340° angegriffen; dabei entsteht Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$.

Dichlordibrombutan $C_4H_6Cl_2Br_2$. Siehe S. 161.

1, 1, 1-Trichlor-2-Brom-2-Methylpropan, tertiäres Bromisobuttersäuretrichlorid $C_4H_6Cl_3Br = (CH_3)_2.CBr.CCl_3$. *B.* Aus Acetonchloroform und PBr_5 (Willgerodt, Dürr, *J. pr.* [2] 39, 284). — Sublimirt vor dem Schmelzen. Siedep.: 185—190°.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Amylbromid $C_5H_{11}Br$. 1. ***Normales, 1-Brompentan*** $CH_3(CH_2)_3.CH_2Br$. *B.* Aus Normalamylalkohol und HBr (Lieben, Rossi, *A.* 159, 73). — Siedep.: 128,7° bei 739,4 mm; spec. Gew. = 1,246 bei 0°; = 1,2234 bei 20°; = 1,2044 bei 40°.

2. ***2-Brompentan, Methylpropylcarbinolbromid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus (s-)Methyläthyläthylen und HBr (Würtz, *A.* 125, 118). Durch Erhitzen von Isoamylbromid auf 230° (Eltekow, *B.* 8, 1244). — Siedep.: 113°.

3. ***1-Brom-3-Methylbutan, Isoamylbromid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus Isoamylalkohol, Phosphor und Brom (Cahours, *A.* 30, 298). — Siedep.: 120,4° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,2358 bei 0° (Balbiano, *J.* 1876, 348); = 1,2058 bei 22° (Lachowicz, *A.* 220, 171). Siedep.: 118,5° bei 756,3 mm; spec. Gew. = 1,0881 bei 118°/4° (R. Schiff, *B.* 19, 563; vgl. *B.* 14, 2766). Siedep.: 17,8° bei 10,2 mm; 24,3° bei 17,32 mm; 27,6° bei 20,76 mm; 39,0° bei 39,06 mm; 48,7° bei 65,72 mm; 118,6° bei 760 mm (Kahlbaum, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 649.

4. ***2-Brom-3-Methylbutan, Methylisopropylcarbinolbromid*** $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ und HBr (Wyschnegradsky, *A.* 190, 357). — Siedep.: 114—116°.

5. ***3-Brom-3-Methylbutan, Dimethyläthylcarbinolbromid*** $CH_3.CH_2.CBr.(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HBr (Wyschnegradsky, *A.* 190, 337). — Siedep.: 108 bis 109°.

6. ***4-Brom-3-Methylbutan, β-Methylbutylbromid*** $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2Br$. *B.* Aus dem Alkohol $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2OH$ und HBr (Lieben, Zeisel, *M.* 7, 62). — Siedep.: 116,5—118° (kor.) bei 753,9 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,222 bei 15,7°.

7. ***Aktives Amylbromid.*** *B.* Aus aktivem Amylalkohol, Phosphor und Brom (Le Bel, *Bl.* 25, 545; Chapman, Smith, *Z.* 1869, 471). — Siedep.: 117—120°; spec. Gew. = 1,225 bei 15°.

Dibrompentan $C_5H_{10}Br_2$. 1. ***1, 5-Dibrompentan, Pentamethylendibromid*** $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von Penatmethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (Gustavson, Demjanow, *J. pr.* [2] 39, 543). — Flüssig. Siedep.: 204—206°. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Pentamethylen C_5H_{10}.

2. ***2, 2-Dibrompentan, Methylpropyldibrommethan*** $CH_3.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und PCl_3Br_2 (Bruylants, *B.* 8, 413). — Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und das Bromamylen $CH_2:CBr.CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°).

3. ***2, 3-Dibrompentan, s-Methyläthyläthylenbromid*** $CH_3.CHBr.CHBr.C_2H_5$. *B.* Aus s-Methyläthyläthylen und Brom (Wagner, Saytzew, *A.* 179, 307). — Siedep.: 178°; spec. Gew. = 1,7087 bei 0°; = 1,6868 bei 14°/0°.

4. ***2, 5-Dibrompentan, Methyltetramethylenbromid*** $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine siedende, wässerige Lösung von γ-Pentylenglykol $CH_3.CH(OH).C_2H_4.CH_2.OH$ (Colman, Perkin, *Soc.* 53, 91). Beim Erhitzen von γ-Pentylenoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (Lipp, *B.* 22, 2570). — Schweres Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 145—147° bei 150 mm (C., P.), bei 200 bis 202° bei 718 mm (L.).

5. ***1, 1-Dibrom-3-Methylbutan (Isoamylidenbromid, Isobutyldibrommethan)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_3Br_2 (Bruylants, *B.* 8, 406). — Siedep.: 170—180°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Bromamylen

$(CH_3)_2$.CH.CH:CHBr (Siedep.: 110—111°). Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in Isopropylacetylen C_5H_8 über.

6. ***2,3-Dibrom-3-Methylbutan, Trimethyläthylenbromid*** $(CH_3)_2$.CBr.CHBr.CH_3. *B.* Aus Trimethyläthylen und Brom (Würtz, *A. ch.* [3] 55, 458; Bauer, *Bl.* 2 [1860], 149). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 170—175° (B.). Zerfällt, beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150°, glatt in $PbBr_2$ und Methylisopropylketon, (Eltekow, *Ж.* 10, 215).

Das Bromid des Fuselölamylens (Trimethyläthylen?) siedet bei 175°; 61,5° bei 12 mm (Hell, Wildermann, *B.* 24, 221). Amylenbromid zerfällt, bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser, in HBr und Methylisopropylketon $C_5H_{10}O$. Alkoholisches KCN spaltet HBr ab. Es zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und Bromamylen C_5H_9Br, das bei 100—110° siedet und sich mit Chlor und Brom zu krystallisirten Körpern $C_5H_9BrCl_2$ und [Schmelzp.: 207° (H., W.)] $C_5H_9Br_3$ verbindet (Bauer, *A.* 120, 167). Alkoholisches Kali bildet mit dem C_5H_9Br bei 150° Aethylvaleryläther $C_5H_9.OC_2H_5$ (Eltekow). Schüttelt man Bromamylen mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und destillirt das Produkt, so entsteht Diäthylketon $(C_2H_5)_2$.CO(?). Silberacetat wirkt auf das $C_5H_9Br_3$ ein und erzeugt den Essigester des Bromamylenglykols $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ (Bauer, *J.* 1861, 664). Mit alkoholischem Kali erhält man aus $C_5H_9Br_3$ Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ und Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (Reboul, *A.* 133, 84).

Aus Amylen und Brom entsteht, in der Hitze, ein flüssiges Tribrompentan, das bei 118—119° bei 20 mm oder bei 106° bei 12 mm siedet (H., W.).

7. ***Valerylendihydrobromid.*** Siehe Valerylen C_5H_8 S. 132.

Tibrompentan $C_5H_9Br_3$. 1. Siehe ***Fuselölamylenbromid*** $C_5H_{10}Br_2$ (oben).

2. Bei der Einwirkung eines Gemenges von konc. HBr und Vitriolöl auf Isoamylalkohol, in der Wärme, entsteht ein bei 175° bei 100 mm siedendes Tribrompropan, aus welchem feuchtes Silberoxyd ein bei 98° siedendes Oel $C_5H_{10}O_2$ erzeugt (Niemilowicz, *M.* 10, 827).

3. Siehe Valerylen C_5H_8 S. 132.

Tetrabrompentan $C_5H_8Br_4$. 1. Siehe Tetrabromide des Valerylens, Propylacetylens, Isopropylacetylens, Isopren.

4. ***Piperylentetrabromid.*** Siehe S. 132.

Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$. Siehe Derivate des Valerylens.

Hexabrompentan $C_5H_6Br_6$. Siehe Derivate des Valerylens.

Chordibrompentan $C_5H_9ClBr_2$. Siehe Isopren C_5H_8. S. 133.

Dichlordibrompentan $C_5H_8Cl_2Br_2$. 1. ***2,3-Dichlor-3-4-Dibrompentan, Methylchlordibrompropylcarbinolchlorid*** CH_3.CHBr.CClBr.CHCl.CH_3. *B.* Aus Methylchlorallylcarbinolchlorid C_3H_4Cl.CHCl.CH_3 und Brom (Garzarolli, *A.* 223, 161). — Schweres Oel. Riecht nach Terpentin. Siedep.: 140—145° bei 31 mm.

2. ***Dichloramylenbromid.*** Siehe Dichloramylen $C_5H_8Cl_2$. S. 162.

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

Hexylbromid $C_6H_{13}Br$. 1. ***Normales, 1-Bromhexan*** $CH_3(CH_2)_4.CH_2Br$. *B.* Aus Normalhexylalkohol und HBr (Lieben, Janecek, *A.* 187, 137). — Siedep.: 155,5° (kor.) bei 743,8 mm; spec. Gew. = 1,1935 bei 0°; = 1,1725 bei 20°; = 1,1561 bei 40°.

2. ***Sekundäres Hexylbromid, 2-Bromhexan*** C_4H_9.CHBr.CH_3. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Normalhexan (Schorlemmer, *A.* 188, 250). — Siedep.: 143—145°.

3. ***5-Brom-4-Methylpentan, Methylpropylcarbincarbinolbromid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2Br$. *B.* Aus dem Alkohol $C_6H_{14}O$ mit HBr (bei 0° gesättigt) bei 100 bis 150° (Lieben, Zeisel, *M.* 4, 33). — Siedep.: 142—145° (kor.) bei 748,3 mm. Liefert, beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 150°, viel Hexylen.

Dibromhexan $C_6H_{12}Br_2$. 1. ***2,3-Dibromhexan, β-Hexylenbromid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Aus β-Hexylen und Brom (Erlenmeyer, Wanklyn, *A.* 135, 141). — Siedep.: 195—197° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 1,6058 bei 0°; = 1,5809 bei 19°/0° (Hecht, Strauss, *A.* 172, 69). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und $C_6H_{11}Br$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (43,5 g H_2SO_4 und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol (Hecht, *B.* 11, 1423); beim Kochen mit Chromsäuregemisch: CO_2, Essigsäure, Buttersäure und $C_6H_{11}Br_3$.

2. ***2, 5-Dibromhexan*** $CH_3.CHBr.C_2H_4.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Diallyl und Bromwasserstoffgas (DEMJANOW, *Ж.* 22, 117). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 210°.

3. ***3, 4-Dibrom-4-Methylpentan, Dimethyläthyläthylenbromid*** $(CH_3)_2.CBr.CHBr.C_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt bei 185—192° (JAWEIN, *A.* 195, 255).

4. ***1, 5-Dibromhexan (δ-Hexylenbromid)*** $CH_3.CHBr.(CH_2)_3.CH_2Br$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. δ-Hexylenglykol mit 5 Thln. HBr (spec. Gew. = 1,85) (PERKIN, *Soc.* 51, 722; 53, 205) allmählich zum Kochen und leitet gleichzeitig HBr hindurch. Nach 1 Stunde lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 153—154° bei 100 mm.

5. ***2, 3-Dibrom-2, 3-Dimethylbutan, Tetramethyläthylenbromid*** $(CH_3)_2.CBr.CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetramethyläthylen und Brom (PAWLOW, *A.* 196, 124). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 140° (ELTEKOW); 169 bis 170° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 84). Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150°, in $PbBr_2$ und Pinakolin $CH_3.CO.C(CH_3)_3$ (ELTEKOW, *Ж.* 10, 220).

6. ***1, 2-Dibrom-3, 3-Dimethylbutan, Pseudobutyläthylenbromid*** $(CH_3)_3.C.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Pseudobutyläthylen und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Krystallisirt.

7. ***Hexylidenbromid.*** *B.* Durch Behandeln von (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 293). — Siedep.: 210—212°.

Tribromhexan $C_6H_{11}Br_3$. Siehe Bromhexylen $C_6H_{11}Br$ (S. 186).

Tetrabromhexan $C_6H_{10}Br_4$. 1. ***1, 2, 4, 5-Tetrabromhexan, Allylpropenyltetrabromid*** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CHBr.CH_2Br$. a. Festes. Perlmutterglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63—64° (GRINER, *thèse*). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. Flüssiges. Bleibt bei —50° flüssig. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (GR.).

2. ***1, 2, 5, 6-Tetrabromhexan, Diallyltetrabromid*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Diallyl und Brom (TOLLENS, WAGNER, *B.* 6, 589).

Nach SABANEJEW (*Ж.* 17, [2] 35) und GRINER (*thèse*) läßt sich das rohe Diallyltetrabromid, durch Krystallisiren aus Aether oder $CHCl_3$, in bei 64—65° und bei 54—56° schmelzende Krystalle trennen.

Nach CIAMICIAN und ANDERLINI (*B.* 22, 2498) entstehen, beim Einleiten von Diallyl (durch einen Luftstrom) in abgekühltes Brom, festes und flüssiges Diallyltetrabromid. Man verjagt das Brom durch Erwärmen, trocknet den Rückstand über CaO im Vakuum und krystallisirt ihn aus verd. Alkohol um. In der Mutterlauge bleibt das flüssige Tetrabromid gelöst.

a. Festes Tetrabromid. Trimetische (NEGRI, *B.* 22, 2498) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 63°. Siedet nicht unzersetzt an der Luft. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol, schwerer in Ligroïn.

b. Flüssiges Tetrabromid (?). Siedet unter geringer Zersetzung bei 135—149° bei 8 mm (C., A.).

3. ***2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan, Dipropenyltetrabromid*** $CH_3.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.CH_3$. a. α-Derivat. Flache Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182—183° (GRINER). Schwer löslich in $CHCl_3$.

b. β-Derivat. Prismen. Schmelzp.: 95—97° (GRINER).

c. γ-Derivat. Hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 64—65° (GRINER).

Alle 3 Derivate liefern mit alkoholischem Kali dasselbe Dimethyldiacetylen C_6H_6.

4. ***Diisopropenyltetrabromid, 2, 3, k², k³-Tetrabrom-2, 3-Dimethylbutan*** $CH_3.CBr(CH_2Br).CBr(CH_2Br).CH_3$. *B.* Aus Diisopropenyl und Brom, in der Wärme (MARIUZA, *Ж.* 21, 435). — Krystalle (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung bei 131°.

5. ***Aus Jodhexylen*** $C_6H_{11}J$ (aus Pinakonhydrat) und Brom (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Krystalle. Schmelzp.: 142°.

6. ***Hexoylentetrabromid.*** *B.* Aus Mannithexoylen C_6H_{10} und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054).

7. ***Hexoylentetrabromid.*** *B.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Bogheadkohle) und Brom (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Nadeln; Schmelzp.: 112°; Siedep.: 318° (kor.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

8. ***Aus dem Hexin*** C_6H_{10} Nr. 10 aus Dimethylallylcarbinolchlorid s. S. 134.

Hexabromhexan $C_6H_8Br_6$. 1. ***Dibromdiallylbromid*** $(C_3H_4Br)_2.Br_4$. *B.* Aus Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ (Siedep.: 210°) und Brom (HENRY, *B.* 7, 23). — Blättchen; Schmelzp.: 76—77°.

2. ***Diallylenhexabromid.*** *B.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878). — Sehr dickes Oel.

3. ***Aus sekundärem Hexyljodid.*** *B.* Entsteht, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_8$, beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf 120 bis 130° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2250). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

4. ***Aus Hexan und Brom.*** Siehe S. 103.

Oktobromhexan $C_6H_6Br_8$. 1. ***Dipropargyloktobromid.*** Siehe Dipropargyl C_6H_6 S. 140.

2. ***Aus sekundärem Hexyljodid.*** *B.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) und Brom bei 130° (MERZ, WEITH, 11, 2250). — Säulen, zu Drusen vereinigt. Schmelzp.: 135°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

3. ***Bei anhaltendem Bromiren von Hexan*** (WAHL, *B.* 10, 1234).

Hexenylchloriddibromid $C_6H_{11}ClBr_2$. Siehe Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

Chlortetrabromhexan $C_6H_9ClBr_4$. *B.* Aus Chlordiallyl und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).

7. Derivate der Heptane C_7H_{16}.

Heptylbromid $C_7H_{15}Br$. 1. ***Normalheptylbromid, 1-Bromheptan*** $CH_3(CH_2)_5CH_2Br$. *B.* Aus Normalheptylalkohol und Br (CROSS, *A.* 189, 3). — Siedep.: 178,5° bei 750,6 mm; spec. Gew. = 1,133 bei 16°.

2. ***Sekundäres, 2-Bromheptan (Methylnormalamylcarbinolbromid)*** $C_5H_{11}.CHBr.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Normalheptan (aus Petroleum?) (VENABLE, *B.* 13, 1650; SCHORLEMMER, *A.* 188, 253) oder von Heptan (aus dem Safte von Pinus Sabiniana dargestellt) mit Brom bei Siedehitze. — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 165—167°; spec. Gew. = 1,422 bei 17,5 (V.). Zerfällt, mit Natriumalkoholat, in HBr und Heptylen.

3. ***Tertiäres, 2-Brom-2, 3, 3-Trimethylbutan*** $(CH_3)_3.C.C(CH_3)_2.Br$. *B.* Aus dem Alkohol $(CH_3)_3.C.C(CH_3)_2.OH$ und PBr_3 (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 87). — Fest. Schmelzp.: 150°. Löslich in Alkohol und viel leichter in Aether.

Heptylenbromid $C_7H_{14}Br_2$. 1. ***Aus Heptylen*** (aus Paraffin) und Brom (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 12). — Spec. Gew. = 1,5146 bei 18,5°. Zersetzt sich bei 150°.

2. ***Aus Heptylen*** (durch Zerlegen von Heptylbromid, aus dem Heptan des Oeles von Pinus sabiniana gewonnen, mit KHO bereitet) (VENABLE, *Am. Soc.* 4, 22). — Flüssig. Siedep.: 209—211°. Liefert mit alkoholischem Kali bei 156—158° $C_7H_{13}Br$ (VENABLE, *Am. Soc.* 4, 255).

3. ***Oenanthylidenbromid*** $CH_3.(CH_2)_5.CHBr_2$. *B.* Aus Oenanthol und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 409). — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in $C_7H_{13}Br$ (Siedep.: 165°) und C_7H_{12} (Siedep.: 100°, fällt ammoniakalische Silberlösung) über.

Hexabromheptan (Heptonbromid) $C_7H_{10}Br_6$. *B.* Aus Hepton C_7H_{10} und Brom (M. SAYTZEW, *A.* 185, 144). — Oelig.

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Oktylbromid $C_8H_{17}Br$. 1. ***Normaloktylbromid, 1-Bromoktan*** $CH_3(CH_2)_6.CH_2Br$. *B.* Aus Normaloktylalkohol, Brom und Phosphor (ZINCKE, *A.* 152, 5). — Flüssig. Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,116 bei 16° (Z.). Siedep.: 203—204° (kor.); spec. Gew. = 1,11798 bei 15°; 1,10993 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 500).

2. ***Sekundäres, 2-Bromoktan*** $C_6H_{13}.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 130). — *D.* Man sättigt wiederholt sekundären Oktylalkohol bei 0° mit Bromwasserstoffgas und erhitzt das Gemenge einige Stunden lang auf 100° (ALECHIN, *Ж.* 15, 175). — Siedep.: 191° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514). Siedep.: 187,5 bis 188,5° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0989 bei 22° (LACHOWICZ, *A.* 220, 185).

Dibromoktan $C_8H_{16}Br_2$. 1. ***Methylpropylbutylenbromid, 3, 4-Dibrom-4-Methylheptan*** $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).C_3H_7$: SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 445.

2. ***s-Dimethyldiäthylenbromid, 3, 4-Dibrom-4-Methyl-3-Aethylpentan***

$(CH_3)_2CBr.CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus s-Dimethyldiäthyläthylen und Brom (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 172). — Flüssig; spec. Gew. = 0,7535 bei 0°, 0,7385 bei 20°.

3. ***Oktylenbromid.*** *B.* Aus Oktylen aus Ricinusöl (RUBIEN, *A.* 142, 297) oder Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 14) und Brom. — Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert es Bromoktylen $C_8H_{15}Br$ (Siedep.: 185°) und C_8H_{14} (Siedep.: 133—134°).

Dieses Bromoktylen $C_8H_{15}Br$ verbindet sich mit Brom zu öligem **Tribromoktan** $C_8H_{15}Br_3$ und im Sonnenlichte zu **Tetrabromoktan** $C_9H_{14}Br_4$ (RUBIEN).

4. ***Oktylenbromid*** aus dem Oktylen (aus Aethylpropylketon, C_2H_5J und Zn): SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 443.

Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}Br_4$. *B.* Aus Capryliden C_8H_{14} (aus Bromoktylen) und Brom (RUBIEN, *A.* 142, 299). — Nicht destillirbares Oel. Schwer löslich in Weingeist.

9. Derivat der Nonane C_9H_{20}.

Nonylenbromid $C_9H_{18}Br_2$ aus Nonylen (aus Paraffin) und Brom ist nicht unzersetzt flüchtig. Mit alkoholischem Kali liefert es Bromnonylen $C_9H_{17}Br$ (Siedep.: 208—212°) (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 18).

10. Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$.

Dibromdekan $C_{10}H_{20}Br_2$. 1. ***Dekylenbromid.*** *B.* Aus Petroleumdekylen und Brom (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromdekylen $C_{10}H_{19}Br$ (Siedep.: 215°) und HBr.

2. ***Diamylenbromid.*** *B.* Aus Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, *J.* 1861, 661; *A.* 135, 344). — Nicht flüchtiges Oel. Giebt mit alkoholischem Kali Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°).

Tribromdekan (**Bromdiamylenbromid**) $C_{10}H_{19}Br_3$. *B.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, *Z.* 1868, 315). — Oel, zersetzt sich bei 100°.

Tetrabromdekan $C_{10}H_{18}Br_4$. 1. ***Dekenylentetrabromid.*** *B.* Aus Dekenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und Brom (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 249). — Nicht flüchtiges Oel.

2. ***Aus Dekin*** (aus Allyldipropylcarbinol). Siehe S. 136.

11. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{24}$.

Methylnonylcarbinolbromid $C_{11}H_{23}Br = C_9H_{19}.CHBr.CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol $C_9H_{19}.CH(OH).CH_3$, Brom und Phosphor (GIESECKE, *Z.* 1870, 431). — Zerfällt, bei der Destillation, in HBr und Undekylen $C_{11}H_{22}$.

12. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$.

Dodekylenbromid $C_{12}H_{24}.Br_2$. *B.* Aus Dodekylen $C_{12}H_{24}$ und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1371). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —15°.

13. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$.

Tetradekylenbromid $C_{14}H_{28}Br_2$. *B.* Aus Tetradekylen $C_{14}H_{28}$ und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1372). — Schmelzp.: 0°.

14. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{32}$.

Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$. Siehe Triamylen $C_{15}H_{30}$ S. 124.

15. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$.

Cetylbromid $C_{16}H_{33}Br$. *B.* Aus Cetylalkohol und Bromphosphor (FRIDAU, *A.* 83, 15). —Schmelzp.: 15°.

Cetenbromid $C_{16}H_{32}.Br_2$. *B.* Aus Ceten $C_{16}H_{32}$ und Brom (KRAFFT, *B.* 17,1373). — Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 13,5°. Siedet unzersetzt bei 225—227° bei 15 mm (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2353).

16. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{38}$.

Oktadekylenbromid $C_{18}H_{36}Br_2$. *B.* Aus Oktadekylen und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1373). — Silberglänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 24°. Schwer löslich in Weingeist.

2. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Die Bildung und das Verhalten dieser Körper ist genau ebenso wie bei den analogen Chlorderivaten.

I. Derivate des Aethylens C_2H_4.

Bromäthylen (**Vinylbromid, Bromaldehyden**) $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$. *B.* Aus Aethylenbromid (Regnault, *A.* 15, 63) oder Aethylidenbromid (Beilstein, *J.* 1861, 609) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen und HBr (Reboul, *J.* 1872, 304). — *D.* 16 Thle. KHO werden in 80 Thln. Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 46 Thle. Aethylenbromid auf einmal zugesetzt, worauf die Kältemischung entfernt wird (Glöckner, *A. Spl.* 7, 109). — Man übergieſst Aethylenbromid mit wässeriger Kalilauge, lässt Alkohol zutropfen bis zum Verschwinden der beiden Schichten und erwärmt dann auf 40—50° (Semenow, *J.* 1864, 480).

Flüssig, Siedep.: 16° bei 750 mm (Anschütz, *A.* 221, 141; vrgl. Lwow, *B.* 11, 1259). Spec. Gew. = 1,5286 bei 11°/4°; = 1,5167 bei 14°/4° (Anschütz). Zerfällt, mit Natriumisoamylat $C_5H_{11}.ONa$ bei 100°, in HBr und Acetylen (Sawitsch, *A.* 119, 185); ebenso, wenn seine Dämpfe durch heiſses, alkoholisches Kali streichen (Miasnikow, *A.* 118, 330). Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht vielleicht Vinylacetat $C_2H_3O_2.C_2H_3$ (Miasnikow, *A.* 115, 329). Silberacetat ist bei 100° ohne Wirkung. Quecksilberacetat erzeugt, bei 100°, Aldehyd (Glinsky, *Z.* 1867, 675). Ag(CN) oder K(CN) sind ohne Wirkung (Baumann, *A.* 163, 311). Beim Erhitzen von Bromäthylen für sich oder mit Wasser auf 160° entstehen Kondensationsprodukte; beim Erhitzen mit Wasser und PbO oder mit Wasser und Kaliumacetat tritt Spaltung in HBr und Acetylen ein (Kutscherow, *B.* 14, 1534). Chromsäure wirkt nur schwer auf C_2H_3Br ein und erzeugt wenig Oxalsäure; leichter reagirt angesäuerte Chamäleonlösung und liefert Ameisensäure, aber keine Essigsäure (K.).

Mit rauchender Salzsäure verbindet sich Bromäthylen zu Aethylidenchlorobromid $CH_3.CHBrCl$; mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Aethylenbromid. Wird die Bromwasserstoffsäure aber vorher mit $^1/_2$ Vol. Wasser versetzt, so bildet sich Aethylidenbromid. Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit C_2H_3Br, in der Kälte, zu Aethylidenbromojodid $CH_3.CHBrJ$ (Reboul); bei 100° entstehen daneben Aethylenbromojodid $CH_2Br.CH_2J$, Aethylidenjodid u. a. K. (Gagarin, *Ж.* 6, 204). — C_2H_3Br wird leicht von koncentrirter Schwefelsäure absorbirt. Die Lösung giebt beim Destilliren mit Wasser Crotonaldehyd (Zeisel, *A.* 191, 370). $2C_2H_3Br + H_2O = C_4H_6O + 2HBr$. — Eine wässerige Lösung von BrOH erzeugt mit Bromäthylen, bei 0°, gebromtes Aethylenbromid $C_2H_3Br.Br_2$, Glykoldibromhydrin $C_2H_4Br_2O$ und den Körper $C_2H_7BrO_3 = CH_2Br..CH(OH)_2.H_2O$ (?). Dieser Körper krystallisirt, schmilzt bei 40—45° und siedet bei 89—91°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (Demole, *B.* 9, 49).

Bromäthylen wandelt sich im Sonnenlichte rasch in eine polymere Modifikation um, die fest, amorph ist und sich in H_2O, Alkohol oder Aether nicht löst (vrgl. Lwow, *B.* 11, 1258). Durch eine Spur Jod wird die Polymerisation verhindert. Spec. Gew. = 2,075. Zersetzt sich bei 125—130°. Siedende, alkoholische Kalilauge ist ohne Wirkung.

Verbindung $C_2H_3Br + 2H_2S + 23H_2O$ (Forcrand, *A. ch.* [5] 28, 31).

Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$. 1. ***1,1-*** oder ***Unsymmetrisches (Acetylidenbromid)*** α-$CH_2:CBr_2$. *B.* Aus Bromäthylenbromid und alkoholischem Kali (Sawitsch, *A.* 122, 183; Reboul, *A.* 124, 270; Fontaine, *A.* 156, 260), oder Natriumalkoholat (Tawildarow, *A.* 176, 22). Beim Schütteln einer abgekühlten, alkoholischen Lösung von Dibromäthylenbromid $CBr_3.CH_2Br$ mit Zink (Sabanejew, *A.* 216, 255). Aus $CH_2Cl.CHBr_2$ und alkoholischem Kali (Henry, *Bl.* 42, 262). — *D.* Man kocht 24 Stunden lang ein Gemenge von 1 Mol. Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$, 2 Mol. Kaliumacetat, $^1/_2$ Mol. Potasche und überschüssigem Alkohol (spec. Gew. = 0,825) (Demole, *Bl.* 29, 205).

Siedep.: 91—92° bei 754 mm; spec. Gew. = 2,1780 bei 20,6°/4° (Anschütz, *A.* 221, 142). Wandelt sich leicht in eine polymere Modifikation um, die fest ist und sich nicht in H_2O, Alkohol oder Aether löst; spec. Gew. = 3,053 bei 14,5° (Sawitsch, *J.* 1860, 431). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromacetylbromid $CH_2Br.COBr$ (Demole, *B.* 11, 316). In höherer Temperatur geht Dibromäthylen, an der Luft, leichter in Bromacetylbromid über, bei niederer Temperatur entsteht mehr polymeres Dibromäthylen. Eine Lösung von $C_2H_2Br_2$ in Benzol bildet fast nur polymeres Dibromäthylen, während eine alkoholische Lösung fast nur Bromessigester erzeugt (Demole, *B.* 11, 1307). Dibromäthylen verbindet sich mit unterbromiger Säure zu Bromacetylbromid und dem gebromten Keton $C_4H_2Br_6O$. Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyläthylen $CH_2:C(C_6H_5)_2$.

2) ***1, 2-*** oder ***Symmetrisches (Acetylendibromid)*** CHBr:CHBr. *B.* Brom wird zu einer Lösung von Acetylen in absolutem Alkohol gefügt (SABANEJEW, *A.* 178, 116). Man übergiefst überschüssiges Zink mit 2 Thln. Acetylentetrabromid und lässt, unter guter Kühlung, 1 Thl. Alkohol zutröpfeln. Sobald das Gemisch sich beim Umschütteln nicht mehr erwärmt, giefst man die Flüssigkeit ab, fällt mit Wasser und etwas H_2SO_4 und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Man destillirt so lange, bis Oel und Wasser zu gleichen Theilen übergehen; zuletzt geht Acetylentetrabromid über (SABANEJEW, *A.* 216, 252).

Flüssig. Siedep.: 110° bei 753,6 mm; spec. Gew. = 2,2714 bei 17,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 141). Siedep.: 109,4° (reduc.); spec. Gew. = 2,2983 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_3 99103 . t + 0{,}0_5 17519 . t^2 + 0{,}0_8 11776 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 72). Spec. Gew. bei t°/4° = 2,270 785—0,001 940 3t—0,000 007 72t²; Brechungsexponent μ^t_D = 1,555 620—0,000 597 60.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Polymerisirt sich nicht (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2075). Liefert, bei gelindem Erwärmen mit (3 Mol.) alkoholischen Kalis, Acetylen und Dibromvinyläthyläther $C_2HBr_2.OC_2H_5$, während mit (2 Mol.) alkoholischen Natrons glatte Spaltung in HBr und Bromacetylen erfolgt (SABANEJEW, *Ж.* 17, 173). Beim Erhitzen von Acetylendibromid mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin auf 110—120° entstehen Dimethylamin, Tetramethyliumbromid u. a. Körper. Ebenso entstehen mit Triäthylamin: Teträthyliumbromid und Diäthylamin (PLIMPTON *B.* 14, 1822). Liefert mit Benzol und $AlBr_3$ Dibenzyl. Wird durch Erhitzen mit 40—50 Vol. Wasser auf 200—220° wenig zersetzt unter Bildung von Bromacetylen. Dieselbe Spaltung erfolgt vollständig unter Kochen mit Potaschelösung (1 Thl. K_2CO_3, 7 Thle. Wasser) oder mit wässeriger Cyankaliumlösung. Mit alkoholischem Cyankalium entstehen Bromacetylen und das Nitril einer Säure $C_4H_6O_5$. Mit Kaliumacetat wird Bromvinylacetat $C_2H_2Br.C_2H_3O_2$ gebildet und mit Phenolkalium Bromvinylphenyläther $C_2H_2BrO.C_6H_5$. Mit Silberacetat bildet Acetylendibromid ein Additionsprodukt $C_2H_2Br.2Ag.C_2H_3O_2$ (?), das, bei längerem Kochen mit Wasser, in seine Bestandtheile zerfällt, mit HCl aber reichlich Acetylen entwickelt (SABANEJEW).

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Bromäthylenbromid beobachtete TAWILDAROW (*A.* 176, 22) die Bildung zweier isomerer Dibromäthylene, von denen das eine bei 91°, und das andere bei 157° siedete, ein spec. Gew. = 2,120 bei 17° und eine Dampfdichte bei 184° = 6,97 (statt 6,44) besafs.

Tribromäthylen C_2HBr_3 = $CHBr:CBr_2$. *B.* Aus $CH_2Br.CBr_3$ und alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* 122, 125). Aus Acetylentetrabromid: bei der Destillation, durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 180°, oder bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Aetzkali (SABANEJEW, *A.* 178, 122). Durch Kochen eines Gemenges von Dibromäthylenbromid, Kaliumacetat, Potasche und Alkohol (DEMOLE, *Bl.* 29, 207). — *D.* Man kocht ein Gemenge von (1 Mol.) Acetylentetrabromid, das in dem doppelten Gewicht Alkohol gelöst ist, mit (etwas mehr als 2 Mol.) Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat 24 Stunden lang am Kühler (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 280).

Flüssig. Siedep.: 163—164°; spec. Gew. = 2,708 bei 20,5° (S., D.). Siedep.: 75° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 336). Spec. Gew. bei t°/4° = 2,732 812—0,002 204 8.t—0,000 002 74.t²; Brechungsexponent μ^t_D = 1,610 553—0,000 567 88.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zink und Alkohol, in HBr, Acetylen und Bromacetylen. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Phenolkalium C_6H_5OK, Dibromvinylphenyläther $C_2HBr_2.OC_6H_5$, während bei 160° Phenoxylessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ entsteht. Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Dibromacetylbromid $CHBr_2.COBr$. Geht an der Luft in Pentabromäthan C_2HBr_5 über.

Beim Behandeln von Acetylensilber, unter Wasser, mit Brom erhielt BEREND (*A.* 135, 262) nur mit Wasserdämpfen flüchtiges, **flüssiges Tribromäthylen**.

Perbromäthylen C_2Br_4 = $CBr_2:CBr_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol oder Aether (LÖWIG, *P.* 16, 397). Beim Behandeln von Pentabromäthan C_2HBr_5 mit alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* 122, 126). Beim Erhitzen von Aethyljodid mit Brom oder von Aethylenbromid mit jodhaltigem Brom auf 250°; daneben entsteht etwas C_2Br_6 (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2238). — Tafeln; Schmelzp.: 53° (M., W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bei mehreren Reaktionen wurden krystallisirte Bromide erhalten, die man für Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$ hielt, welche offenbar aber Tetrabromäthylen C_2Br_4 waren. So zersetzte BEREND (*A.* 135, 262) unter Wasser befindliches Acetylensilber mit Brom und erhielt bei der darauf folgenden Destillation, neben öligem C_2HBr_3, Krystalle, die bei 42° schmolzen. — BOURGOIN (*J.* 1873, 314 und *B.* 7, 1644) erhielt durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 190° ein in langen Nadeln krystallisirendes Bromid, das bei 54,5° schmolz und bei 206° siedete. — Endlich beobachtete KESSEL (*B.* 10,

1669) beim Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf 100—210°, die Bildung eines Bromids, das aus Aetheralkohol in Schuppen krystallisirte, bei 52° schmolz und bei 220° siedete.

Die Chlorobromide des Aethylens verlieren beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Haloïde. Befinden sich Bromatome an beiden Kohlenstoffatomen, so nimmt das Zink nur Brom fort, sind aber Bromatome an ein Kohlenstoffatom gebunden, so nimmt das Zink Chlor und Brom auf.

Chlorbromäthylen C_2H_2ClBr. 1. ***1, 2-*** oder ***Symmetrisches (Acetylenchlorobromid)*** CHCl:CHBr. *B.* Beim Eintröpfeln von (18 g) Brom zu, unter Wasser befindlichem, Acetylenchlorojodid (20 g) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 393). Beim Behandeln von Acetylendichlorodibromid $CHCl_2.CHBr_2$, in alkoholischer Lösung, mit Zink (SABANEJEW, *A.* 218, 259). — Flüssig. Siedep.: 81—82°; spec. Gew. = 1,8157 bei 0° (P.). Siedep.: 80 bis 83°; spec. Gew. — 1,7787 bei 0°; = 1,7467 bei 20° (S.). Polymerisirt sich nicht beim Stehen.

2. ***1, 1-*** oder ***Unsymmetrisches*** *α*-CH_2:CBrCl. *B.* Aus Chloräthylenbromid CH_2Br. CHClBr und alkoholischem Cyankalium (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 288) oder kalter, alkoholischer Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, *B.* 11, 1304). Aus $CH_3.CBr_2Cl$ oder $CH_2Br.CHBrCl$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 206). Aus rohem Chlorbromjodäthan (aus Bromäthylen und Chlorjod gebildet) und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 62—63° bei 750 mm (D.); 55—58° (M.). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von $CH_2Cl.COBr$ und $CH_2Br.COCl$ (D., D.). Wandelt sich rasch in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Modifikation um.

1-Chlor-1, 2-Dibromäthylen C_2HClBr_2 = CHBr:CBrCl. *B.* Aus $CH_2Br.CBr_2Cl$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 207). Beim Kochen von Chlortribrompropionsäure mit Barytwasser (MABERY, *Am.* 5, 255). $C_3H_2ClBr_3O_2$ = C_2HClBr_2 + HBr + CO_2. — Siedep.: 141—142° bei 734 mm; spec. Gew. = 2,275 bei 16°.

Chlortribromäthylen C_2ClBr_3. *B.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, *B.* 12, 2208). — Schmelzp.: 34°; Siedep.: 203—205° bei 734 mm.

1,1-Dichlor-2-Bromäthylen C_2HCl_2Br = CHBr:CCl_2. *B.* Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Siedep.: 114—116° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,906 bei 16°.

1, 1-Dichlor-2, 2-Dibromäthylen $C_2Cl_2Br_2$ = CCl_2:CBr_2. *B.* Beim Erhitzen von $CCl_3.CClBr_2$ mit Anilin (BOURGOIN, *Bl.* 24, 116). Aus $CHBr_2.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch. Siedep.: 194° (?). Verbindet sich mit Chlor zu $CCl_3.CBr_2Cl$.

2. Derivate des Propylens C_3H_6.

Monobrompropylen C_3H_5Br. 1. ***1-*** (oder *γ*-) ***Brompropylen (Allylbromid)*** CH_2:CH.CH_2Br. *B.* Aus Allylalkohol und PBr_3 (TOLLENS, *A.* 156, 152). — *D.* Man übergiefst KBr mit H_2SO_4, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhitzt und lässt Allylalkohol zutropfen (GROSHEINTZ, *Bl.* 30, 98).

Siedep.: 70—71° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 1,461 bei 0°, = 1,436 bei 15° (T.). Siedep.: 70—71°; spec. Gew. = 1,4336 bei 17°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 144. Brechungsvermögen: μ_α = 1,46166 (BRÜHL, *A.* 235, 6). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 660. Verbindet sich mit HBr zu Propylenbromid und Trimethylenbromid; mit ClHO zu $C_3H_5ClBr.OH$.

2. ***2-*** oder *β*-***Brompropylen (Bromwasserstoffallylen)*** CH_2:CBr.CH_3. *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali (REYNOLDS, *A.* 77, 122), neben *α*-C_3H_5Br (REBOUL). Aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und koncentrirter HBr (REBOUL). — *D.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL).

Siedep.: 47—48° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 20°; = 1,39 bei 9°. Verbindet sich, auch in der Kälte, leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°). Verhält sich gegen alkoholisches Kali und essigsaures Quecksilberoxyd wie *β*-Chlorpropylen. Liefert, beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100°, Allylen (REBOUL, *J.* 1881, 408).

3. ***3-*** oder ***Iso-α-Brompropylen*** CHBr:CH.CH_3 = $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ H.C.Br \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben *β*-C_3H_5Br, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.*

[5] 14, 479). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von $\alpha\beta$-dibrombuttersaurem Natrium (aus Crotonsäure dargestellt) mit Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 391; LANGBEIN, *A.* 248, 325). — *D.* Man behandelt das Gemenge von α- und β-C_3H_5Br mit sehr koncentrirter HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste α-C_3H_5Br bleibt unverbunden. Von den gebildeten Bromiden $C_3H_6Br_2$ wird das bei 115—135° siedende, zum gröfsten Theil aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Hierdurch werden die beigemengten isomeren Bromide $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und $CH_3.CH_2.CHBr_2$ zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL).

Siedep.: 59,5—60° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei 19,5°. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HBr als β-C_3H_5Br. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid. Giebt mit alkoholischem Kali Allylen; ebenso beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *J.* 1881, 408).

4. ***3-Brompropylen*** $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \vdots \\ H.C.Br \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 1, 1, 2-Tribrompropan $CH_3.CHBr.CHBr_2$ mit Zinkstaub (LANGBEIN, *A.* 248, 325). — Flüssig. Siedep.: 63—64°. Wird von alkoholischem Kali viel schwerer in HBr und Allylen zerlegt wie Iso-α-Brompropylen.

Dibrompropylen $C_3H_4Br_2$. 1. ***1, 2-Dibrompropylen, α-Epidibromhydrin (α-Bromallylbromid)*** $CH_2:CBr.CH_2Br$. *B.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ und festem Kali, neben β-Epidibromhydrin (HENRY, *A.* 154, 371), Propargylbromid C_3H_3Br und etwas Dipropargyl C_6H_6 (HENRY, *B.* 14, 404). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht nur α-$C_3H_4Br_2$ (TOLLENS, *A.* 156, 168). — Siedep.: 140—143°. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, α-Bromallylalkohol $C_3H_4Br.OH$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht s-Allylen $CH_2:C:CH_2$.

2. ***1, 3-Dibrompropylen, β-Epidibromhydrin (β-Bromallylbromid)*** $CHBr:CH.CH_2Br$. *B.* Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230). Aus $OH.CH(CH_2Br)_2$ und P_2O_5 (LESPIEAU, *Bl.* [3] 6, 420). — Flüssig. Siedep.: 91° bei 105 mm; siedet nicht unzersetzt bei 155°; spec. Gew. = 2,12 bei 0° (L.) Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 2,06 bei 11° (R.). Beim Behandeln mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des β-Bromallylalkohols.

3. ***2, 3-Dibrompropylen, Allylendibromid*** $CHBr:CBr.CH_3$. *B.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 126). Aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei 110—120° (LINNEMANN, *A.* 136, 56). — Siedep.: 132° (O.); 127—131° (L.); spec. Gew. = 2,05 bei 0°; = 1,98 bei 15°. Entwickelt mit Natrium Allylen.

Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$. 1. ***Propargyltribromid (1, 2, 3-*** oder ***$\alpha\beta\gamma$-Tribrompropylen)*** $CHBr:CBr.CH_2Br$. *B.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53 bei 10°.

2. ***2, 3, 3-*** oder ***$\alpha\alpha\beta$-Tribrompropylen*** $CH_3.CBr:CBr_2$ (?). Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Kaliumacetat (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719) oder Natronlauge (PINNER, *A.* 179, 59). — Siedet unzersetzt bei 183—185° (O.); bei 190 bis 195° (P.). Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem $C_3H_3Br_5$. Aus Allylensilber und Brom erhielt LIEBERMANN (*A.* 135, 276) ein Bromid $C_3H_3Br_3$, das bei der Destillation in HBr und $C_3H_4Br_2$ zerfiel. Es war offenbar $C_3H_5Br_3$ und nicht $C_3H_3Br_3$.

Pentabrompropylen C_3HBr_5. *B.* Aus Allylbromid und jodhaltigem Brom bei 210° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2243). — Oel; zersetzt sich völlig bei 180°. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 280—300°: CBr_4, C_2Br_4, C_2Br_6.

Chlorbrompropylen C_3H_4ClBr. 1. $CH_3.CCl:CHBr$ (?). *B.* Aus $CH_3.CClBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *A.* 112, 237). — Siedep.: 105°.

3. ***Chlorbromglycid (1-Chlor-2-Brompropylen, α-Bromallylchlorid)*** $CH_2:CBr.CH_2Cl$. *B.* Aus $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$ und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 374). Aus β-Bromallylalkohol und PCl_5 (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 126—127°; spec. Gew. = 1,69 bei 14° (R.). Siedep.: 120° (H.).

4. ***1-Chlor-3-Brompropylen, β-Bromallylchlorid*** $CHBr:CH.CH_2Cl$. *B.* Aus β-Bromallylalkohol und PCl_5 (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,63 bei 11°.

5. ***2-Chlor-1-Brompropylen, α-Chlorallylbromid*** $CH_2:CCl.CH_2Br$. *B.* Aus α-Chlorallylalkohol uud PBr_3 (HENRY, *Bl.* 39, 526). — Siedep.: 121°.

Dichlorbrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$ = $CH_3.CCl:CClBr$ (?). *B.* Aus Allylendichlorobromid und alkoholischem Kali (PINNER, *A.* 179, 45). — Flüssig. Siedep.: 143°. Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem $C_3H_3Cl_2Br_3$ (Schmelzp.: 207°).

3. Derivate der Butylene C_4H_8.

Brombutylen C_4H_7Br. 1. ***2-Brom-2-Butylen*** $\begin{matrix}CH_3.C.H\\ \vdots\\ Br.C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Dibrommethyläthylessigsäure $C_5H_8Br_2O_2$ (aus Angelikasäure und Brom) mit Wasser oder Sodalösung (JAFFÉ, *A.* 135, 300; PAGENSTECHER, *A.* 195, 126). Aus 2, 2, 3-Tribrombutan mit Alkohol und Zinkstaub (WISLICENUS, PÜCKERT, *A.* 250, 250). — Flüssig. Siedep.: 87—88°.

2. ***3-Brom-3-Butylen, α-Brom-α-Aethyläthylen*** $CH_2:CBr.C_2H_5$. *B.* Aus $C_2H_5.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *B.* 24 [2], 905). — Siedep.: 88°; spec. Gew. = 1,28 bei 21°.

3. ***3-Brom-2-Methylpropylen, Isocrotylbromid*** $(CH_3)_2C:CHBr$. *B.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524; vgl. CAVENTOU, *A.* 127, 93). — Flüssig. Siedep.: 91°. Wird von höchst koncentrirtem Kali bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat auf 170° erhitzt, entsteht Aethylisocrotyläther $C_4H_7.O.C_2H_5$. Chromsäurelösung oxydirt zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure. Ammoniak ist ohne Wirkung.

Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$. 1. ***2, 3-Dibrom-2-Butylen, Crotonylenbromid*** $\begin{matrix}CH_3.C.Br\\ \vdots\\ CH_3.C.Br\end{matrix}$. *B.* Aus Crotonylen C_4H_6 und Brom (CAVENTOU, *A.* 127, 349). — Flüssig. Siedep.: 146—147° (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* 250, 237).

2. ***Dibrombutylen*** $(CH_3)_2.C:CBr_2$ (?). *B.* Aus Tribromisobutan $(CH_3)_2.CBr.CHBr_2$ und alkoholischem Natron (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89; vgl. CAVENTOU, *A.* 127, 96). — Siedep.: 154—155°.

Tetrabrombutylen, Dibromerythrendibromid, 1,2,2,3-Tetrabrom-3-Butylen $C_4H_4Br_4$ = $CH_2Br.CBr_2.CBr:CH_2$. *B.* Aus Dibromerythren $C_4H_4Br_2$ und Brom (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* 48, 34). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$. 1. ***Derivat des Butans.*** *B.* Beim Erhitzen von Hexabrombutan $C_4H_4Br_6$ mit jodhaltigem Brom auf 320—340° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

2. ***Hexabromtetramethylen*** = $\begin{matrix}CBr_2.\ CHBr\\ \vdots\qquad \vdots\\ CHBr.CBr_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Tetrabromacetylen, beim Einleiten von Acetylen in siedendes Brom (SABANEJEW, *Ж.* 21, 1). — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 172—174°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung von Tetrabromacetylen). Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen der Benzollösung mit Silberpulver tritt $^1/_3$ des Brom als AgBr aus, dabei bildet sich ein in langen Nadeln krystallisirender Körper $(C_2HBr_2)_x$, der bei 55—56° schmilzt.

4. Derivate der Amylene C_5H_{10}.

Bromamylen C_5H_9Br. Durch Behandeln der isomeren Amylenbromide mit alkoholischem Kali entstehen verschiedene Bromamylene (s. S. 176).

1. Aus ***Fuselölamylen.*** Siedep.: 100—110°.

2. Aus ***Isovaleraldehyd.*** Siedep.: 110—111°.

3. ***4-Brom-4-Amylen*** $CH_2:CBr.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). — Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°.

4. Aus ***Dibromhydroäthylcrotonsäure*** $C_6H_{10}Br_2O_2$ mit Sodalösung, in der Kälte (FITTIG, *A.* 200, 36). $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_5H_9Br + CO_2 + HBr$. — Siedep.: 110—112°.

5. ***Valerylenhydrobromid.*** Siehe Valerylen C_5H_8 S. 132.

6. ***Isoprenhydrobromid.*** Siehe Isopren C_5H_8 S. 133.

Dibromamylen $C_5H_8Br_2$. 1. ***Propylacetylendibromid.*** S. Propylacetylen C_5H_8 S. 131.

2. ***Isopropylacetylendibromid.*** Siehe Isopropylacetylen C_5H_8 S. 131.

3. ***Valerylendibromid.*** Siehe Valerylen C_5H_8 S. 132.

5. Derivate der Hexylene C_6H_{12}.

Bromhexylen $C_6H_{11}Br$. 1. Aus ***β-Hexylenbromid.*** $CH_3.(CH_2)_3.CBr:CH_2$. (?) *B.* Beim Behandeln von *β*-Hexylenbromid mit alkoholischem Kali (Caventou, *A.* 135, 126; Reboul, Truchot, *A.* 144, 247; Hecht, Strauss, *A.* 172, 70). — Siedep.: 138—141° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 1,2205 bei 0°; 1,2025 bei 15°/0°. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, in Hexoylen C_6H_{10} über. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (Hecht, *B.* 11, 1424). Verbindet sich mit Brom zu Bromhexylenbromid $C_6H_{11}Br_3$, das im Vakuum bei 125—135° siedet.

2. ***Hexenylbromid.*** Siehe Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

Dibromhexylen $C_6H_{10}Br_2$. ***Hexoylenbromid.*** *B.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Mannithexylen) und Brom (Hecht, *B.* 11, 1054). — Flüssig; spec. Gew. = 1,6977 bei 0°; = 1,5543 bei 100°. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen.

Tetrabromhexylen $C_6H_8Br_4$. 1. ***Diallylentetrabromid.*** *B.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (Henry, *J.* 1878, 380).

2. ***1, 2, 3, 4-Tetrabrom-5-Penten*** $CH_2:CH.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus *ω*-Divinyl-s-Dibromäthan $[CH_2:CH.CHBr-]_2$, gelöst in $CHCl_3$, und Brom, in der Kälte, entstehen zwei Verbindungen $C_6H_8Br_4$, die man durch Krystallisation aus $CHCl_3$ trennt (Griner, *Thèse*, S. 78).

1. *α*-***Derivat.*** Prismen. Schmelzp.: 112°.

2. *β*-***Derivat.*** Entsteht nur in kleiner Menge (7%). Prismen. Schmelzp.: 108—109°.

Oktobromhexylen $C_6H_4Br_8$. 1. Aus ***Hexyljodid.*** *B.* Entsteht, neben $C_6H_8Br_6$ und $C_6H_6Br_8$, beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid mit überschüssigem Brom auf 120—130° (Merz, Weith, *B.* 11, 2249). — Rhomboëder. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in heifsem Benzol.

2. Aus ***Hexan.*** Siehe Hexan S. 103.

6. Derivate der Heptylene C_7H_{14}.

Bromheptylen $C_7H_{13}Br$. 1. Aus ***Oenanthylidenbromid*** $C_7H_{14}Br_2$ (S. 179). — Siedep.: 165°.

2. Aus ***Heptylenbromid*** (S. 179). — Siedep.: 156—158°.

3. ***Tetramethylenpropylbromid*** $C_2H_5.CHBr.\overset{CH_2}{C}H.\overset{CH_2}{C}H_2$. *B.* Aus $C_2H_5.CH(OH).CH:C_3H_6$ und HBr (spec. Gew. = 1,83) (Perkin, Sinclair, *Soc.* 61, 58). — Flüssig. Siedep.: 110° bei 120 mm.

7. Derivate der Oktylene C_8H_{16}.

Bromoktylen $C_8H_{15}Br$. Siehe Oktylenbromid $C_8H_{16}Br_2$ S. 180.

Dibromoktylene $C_8H_{14}Br_2$. ***Conylenbromid.*** *B.* Aus Conylen und Brom (Wertheim, *A.* 123, 182). — Spec. Gew. = 1,5679 bei 16,25°.

8. Derivat der Nonylene C_9H_{18}.

Bromnonylen $C_9H_{17}Br$. Siehe Nonylenbromid $C_9H_{18}Br_2$ S. 180.

Dibromdimethylheptamethylen $C_9H_{16}Br_2 = CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.CBr.CH_3 \\ CH_2.CH_2.CBr.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Dioxydimethylheptamethylen $C_9H_{16}(OH)_2$, gelöst in viel $CHCl_3$, und PBr_5 (Kipping, Perkin, *Soc.* 59, 220). — Dickes Oel. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

9. Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$.

Bromdekylen $C_{10}H_{19}Br$. 1. *B.* Aus Dekylenbromid und alkoholischem Kali (Reboul, Truchot, *A.* 144, 248). — Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180°, Dekenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und den Aether $C_{10}H_{19}.OC_2H_5$.

Dibromdekylen $C_{10}H_{18}Br_2$. 1. ***Dekenylenbromid.*** *B.* Aus Dekenylen und Brom in der Kälte (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 249). — Flüssig.

2. ***Dekindibromide.*** Siehe Dekenylen und Rutylen $C_{10}H_{18}$ S. 136.

10. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$.

Eikosylendibromid $C_{20}H_{38}Br_2$. Siehe Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 137.

3. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

1. Derivat des Acetylens C_2H_2.

Bromacetylen C_2HBr = CH:CBr. *B.* Aus gebromtem Aethylenbromid $C_2H_3Br_3$ — resp. Dibromäthylen CH_2:CBr_2 — und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* 119, 183; REBOUL, *A.* 124, 267), neben Acetylen (REBOUL, *A.* 125, 81). Aus $CH_2Br.CBr_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL). Beim Eintröpfeln von 70 ccm absol. Alkohol in ein Gemisch aus 19 g NaOH, gelöst in 20 ccm H_2O, und 60 g Acetylendibromid (SABANEJEW, *Ж.* 17, 175). (Man nimmt die Zersetzung in einem Kolben vor, aus welchem die Luft durch Stickstoff vertrieben ist, und der vor Sonnenstrahlen geschützt ist.) Man leitet das Gas durch abgekühlte Röhren, die mit Stickstoff gefüllt sind. — Gas. Verflüssigt sich in einem Gemisch aus Kochsalz und Schnee. Wird bei drei Atmosphären Druck flüssig. In Wasser ziemlich löslich. Dibromäthylen CH_2:CBr_2 löst bei 15° das 50—60 fache Vol. Entzündet sich an der Luft und brennt mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme. Verpufft beim Mischen mit Sauerstoff. In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt es einen Niederschlag von Acetylenkupfer. $C_2HBr + 2Cu_2O + H_2O = C_2H_2.Cu_2O + 2CuO + HBr$.

Wandelt sich, am Lichte, allmählich in feste, polymere Modifikationen um, die sich beim Schmelzen zersetzen und schwer löslich sind. Daneben entsteht etwas s-Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$ (= $3C_2HBr$).

2. Derivate der Allylene C_3H_4.

Bromallylen C_3H_3Br. 1. ***Propargylbromid, 1-Brompropin*** CH:C.CH_2Br. *B.* Entsteht, neben $C_3H_4Br_2$, aus Propargylalkohol CH:C.CH_2.OH und PBr_3 (HENRY, *B.* 6, 728). — Flüssig. Siedep.: 88—90°; spec. Gew. = 1,59 bei 11°, = 1,52 bei 20°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ (S. 172) HENRY, *B.* 7, 761).

2. ***Polymeres Bromallylen.*** Siehe $\alpha\beta$-Dibromcrotonsäure $C_4H_4Br_2O_2$.

3. Derivat der Butine C_4H_6

Dibromerythren, ***2, 3-Dibrom-1,3-Butadiën*** $C_4H_4Br_2$ = CH_2:CBr.CBr:CH_2. *B.* Aus Vinyläthylentetrabromid CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br und alkoholischem Kali (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* 48, 34). — Scheint nur in Lösung unzersetzt zu existiren. Diese Lösung absorbirt direkt Brom. Verdünnt man eine Lösung von Dibromerythren, so scheidet sich polymeres Dibromerythren ab, ein amorphes, unlösliches Pulver.

4. Derivat der Pentine C_5H_8.

Bromvalerylen C_5H_7Br. *B.* Aus Valerylendibromid und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt bei 125—130°. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag von Valylenkupfer. $2C_5H_7Br + 2Cu_2O = (C_5H_5)_2Cu_2 + Cu_2Br_2 + 2H_2O$.

5. Derivate der Hexine C_6H_{10}.

Dibromhexin $C_6H_8Br_2$. 1. ***Dibromdiallyl.*** *B.* Diallyltetrabromid $C_6H_{10}.Br_4$ wird mit festem Aetzkali destillirt (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,6560 bei 18°. Giebt, mit Aetzkali, erst Bromdiallylen C_6H_7Br und dann Dipropargyl C_6H_6. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_8Br_6$ (Schmelzp.: 76—77° (S. 179).

2. ***3, 4-Dibrom-1, 5-Hexadiën,*** ω_2***-Divinyl-s-Dibromäthan*** CH_2:CH.CHBr. CHBr.CH:CH_2. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Divinylglykol in 4 Thle. PBr_3 bei 0° (GRINER, *thèse*, S. 77). — Trikline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84,5—85°. Liefert mit alkoholischem Kali den Diäthyläther $C_6H_8(OC_2H_5)_2$.

Tetrabromhexin $C_6H_6Br_4$. 1. ***2, 3, 4, 5-Tetrabrom-2, 4-Hexadiën, Dimethyldiacetylentetrabromid*** CH_3.CBr:CBr.CBr:CBr.CH_3. *B.* Aus Dimethyldiacetylen

und Brom; beide gelöst in viel CS_2, bei -15^0 (GRINER, *thèse*, S. 54). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Durch alkoholisches Kali, Natriumamalgam oder Zinkkupfer wird Dimethyldiacetylen regenerirt.

2. ***Dipropargyltetrabromid.*** Siehe S. 140.

4. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

1. Derivate der Hexone C_6H_8.

Bromdiallylen C_6H_7Br. *B.* Beim Behandeln von Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ mit Kali (HENRY, *B.* 14, 400). — Flüssig. Siedep.: 150°. Schwerer als Wasser. Absorbirt energisch Brom. Bewirkt Niederschläge in ammoniakalischen Silber- und Kupferoxydullösungen.

Perbromhexon C_6Br_8. *B.* Aus sekundärem Hexyljodid und überschüssigem Brom bei 130—140°. Erhitzt man höher — auf 220° — so wird Perbrombenzol C_6Br_6, neben wenig CBr_4, gebildet (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2247). — Lange, rhombische Prismen (aus CS_2 oder Benzol). Zerfällt bei 200°, ohne zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6. Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2, ziemlich spärlich in Alkohol oder Aether. Wird von molekularem Silber bei 170° nicht angegriffen.

Aus Hexan und Brom entsteht ein isomeres (?) Perbromhexon (s. S. 103).

2. Derivat der Oktone C_8H_{12}.

Bromokton $C_8H_{11}Br$. *B.* Aus Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}.Br_4$ (S. 180) und alkoholischem Kali (RUBIEN, *A.* 142, 300). — Siedep.: 203—205°.

D. Jodderivate.

1. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Jodide $C_nH_{2n+1}J$ können nicht dargestellt werden durch Behandeln der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit Jod. Eine Einwirkung in diesem Sinne ist nur möglich, wenn durch Hinzuziehung von anderen Stoffen (HgO, HJO_3) die Rückwirkung des entstehenden Jodwasserstoffes aufgehoben wird (vgl. S. 67). Man stellt die Jodide durch Erwärmen der Alkohole mit PJ_3 dar oder zweckmäßsiger: man sättigt die Alkohole kalt mit Jodwasserstoffgas und erwärmt hierauf im Wasserbade. Die zwei- und mehratomigen Alkohole $C_nH_{2n+2}O_X$ geben bei der Destillation mit überschüssiger, wässeriger Jodwasserstoffsäure stets ein sekundäres Jodid $C_nH_{2n+1}J$.

Die Jodide $C_nH_{2n+1}J$ können auch dargestellt werden durch mehrstündiges Erhitzen der Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) auf 130° (LIEBEN, *Z.* 1868, 712) oder mit krystallisirtem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 257).

Von Chlor und Brom werden die Jodide, unter Abscheidung von Jod, in Chloride oder Bromide übergeführt. In ihrem Verhalten gleichen die Jodide $C_nH_{2n+1}J$ ganz den Bromiden, resp. Chloriden, nur erfolgen alle Umsetzungen noch leichter als bei den entsprechenden Bromiden. Aethyljodid giebt mit $AgNO_3$, schon in der Kälte, einen Niederschlag von AgJ. Durch Natrium lässt sich den Jodiden viel leichter das Jod entziehen als den Bromiden das Brom. Aus Aethyljodid entsteht auf diese Weise Butan.

Die tertiären Jodide $C_nH_{2n+1}J$ setzen sich sehr leicht mit Wasser um, schon beim Schütteln damit in der Kälte, unter Bildung von HJ und tertiärem Alkohol. Die kohlenstoffreicheren Jodide erleiden diese Umwandlung rascher als die kohlenstoffärmeren. Ebenso leicht erfolgt Umsetzung der tertiären Jodide mit (primären) Alkoholen (bei 100°) unter Bildung von (primärem) Jodid und tertiärem Alkohol. $C_5H_{11}.J + CH_3.OH = C_5H_{11}.OH + CH_3J$. Beim Erhitzen der tertiären Jodide mit Estern von organischen Säuren tritt Spaltung in HJ und Alkylene ein. $C_5H_{11}.J + C_2H_3O_2.CH_3 = C_5H_{10} + CH_3J + C_2H_4O_2$. Die frei werdende Jodwasserstoffsäure bewirkt sofort weitere Spaltung des organischen Esters.

Aus dem Verhalten der organischen Jodverbindungen gegen Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester schliefst WISLICENUS (*A.* 212, 246), dass die doppelten Umsetzungen bei homologen Jodiden mit steigendem Molekulargewicht immer langsamer erfolgen, dass also die Haftenergie des Jodes an Radikale mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Bei isomeren Jodiden (oder überhaupt Alkylhaloïden) erfolgen die Umsetzungen am leichtesten, wenn das Jodid an ein primäres, am langsamsten, wenn es an ein tertiäres

Radikal gebunden ist. Alkylhaloïde mit ungesättigten Radikalen setzen sich viel rascher um, als Haloïdverbindungen gesättigter Radikale.

Die Jodide $C_nH_{2n}J_2$ entstehen durch direkte Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Jod oder durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Es lagern sich, in diesem Falle, beide Jodatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom. $CH:CH + 2HJ = CH_3.CHJ_2$. Die Jodide $C_nH_{2n}J_2$ können auch durch Erhitzen der Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ mit krystallisirtem Jodcalcium bereitet werden; sogar das Chloroform $CHCl_3$ setzt sich mit Jodcalcium um.

Die Jodide $C_nH_{2n}J_2$ sind wenig beständig und zersetzen sich schon beim Aufbewahren an der Luft. Sie gehen noch viel leichter doppelte Umsetzungen ein, als die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$.

I. Derivate des Methans CH_4.

Methyljodid CH_3J. *B.* Aus Holzgeist, Jod und Phosphor (Dumas, Peligot, *A.* 15, 30). — *D.* Wie bei Aethyljodid.

Siedep.: 42,8°; spec. Gew. = 2,3346 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_211440.t + 0{,}0_540465.t^2 - 0{,}0_727393.t^3$ (Dobriner, *A.* 243, 23). Siedep.: 42,3° (kor.); spec. Gew. = 2,28517 bei 15°; = 2,25288 bei 25° (Perkin, *J. pr.* [2] 31, 500). Spec. Zähigkeit: Pribram, Handl, *M.* 2, 644. 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von 15° (Bardy, Bordet, *A. ch.* [5] 16, 569). Setzt sich, beim Erhitzen mit Weingeist auf 125°, um in Aethyljodid und Methyläthyläther. $2C_2H_6O + CH_3J = C_2H_5J + C_2H_5O.CH_3 + H_2O$ (Busse, Kraut, *A.* 177, 272). 1 Thl. Methyljodid, mit 15 Thln. Wasser auf 100° erhitzt, zerfällt quantitativ in HJ und Holzgeist (Niederist, *A.* 196, 350).

Hydrat $(CH_3J)_2 + H_2O$. *B.* Beim Stehen von Methyljodid an feuchter Luft (Forcrand, *J.* 1880, 472). — Krystallinisch. Schmelzp.: —4°.

Verbindung $CH_3J + 2H_2S + 23H_2O$ (Forcrand, *A. ch.* [5] 28, 21).

Methylenjodid CH_2J_2. *B.* Aus Jodoform und Natriumalkoholat (Butlerow, *A. ch.* [3] 53, 313). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit Jod (Hofmann, *A.* 115, 267). Aus Chloroform oder Jodoform und Jodwasserstoff (Lieben, *Z.* 1868, 712). — *D.* Man erhitzt 50 g CHJ_3 mit 200 g HJ (Siedep.: 127°) zum Kochen und trägt allmählich Stücke Phosphor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr bräunt. Dann wird wieder CHJ_3 und Phosphor eingetragen u. s. f. (Baeyer, *B.* 5, 1095).

Bildet bei 0° Blätter, die bei + 4° schmelzen. Siedet bei 180° unter theilweiser Zersetzung. Siedep.: 151—153° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 3,28528 bei 15°; = 3,26555 bei 25° (Perkin, *J. pr.* [2] 31, 505). Mit Wasser und Kupfer auf 100° erhitzt, entstehen Aethylen und Homologe desselben (Butlerow, *A.* 120, 356). Wird von Brom in CH_2Br_2, von Chlor in CH_2Cl_2 umgewandelt. Methylenjodid wirkt lebhaft auf Natriumisobutylat C_4H_9ONa ein, unter Bildung von Isobutylen, Methylisobutyläther, Methylendiisobutyläther $CH_2(OC_4H_9)_2$, Isobuttersäure, einer Säure $C_8H_{16}O_3$ u. s. w. (Gorbow, Kessler, *Ж.* 19, 454). Liefert mit Zinkäthyl Butan (Lwow, *B.* 4, 479) $2CH_2J_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_{10} + C_2H_4.J_2 + ZnJ_2$. Mit Silberacetat entsteht Methylenacetat, mit Silberoxalat aber Trioxymethylen. Alkoholisches Natriumsulfid erzeugt Thioformaldehyd. Mit KSCN entsteht Methylenrhodanid. Trimethylamin erzeugt das Jodid $(CH_2J)N(CH_3)_3J$, ebenso Triäthylphosphin das Jodid $(CH_2J)P(C_2H_5)_3J$. Mit Anilin erhält man die Base $CH_2(NH.C_6H_5)_2$, mit $P(C_6H_5)_3$ das Jodid $CH_2[P(C_6H_5)_3]_2J_2$. Verbindet sich mit Quecksilber zu $CH_2J.HgJ$.

Jodoform CHJ_3. *B.* Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (Serullas, *A. ch.* [2] 22, 72; 25, 311; Bouchardat, *A.* 22, 225) (Reaktion auf Weingeist). In gleicher Weise aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. s. w., d. h. aus Körpern, welche die Gruppen $CH_3.CO.C$ . . ., $CH_3.CH(OH).C$ . . . enthalten (Lieben, *A. Spl.* 7, 218, 377). Beim Erhitzen von Chloroform mit krystallisirtem Jodcalcium auf 100° (Spindler, *A.* 231, 263). — *D.* 32 Thle. K_2CO_3 werden in 80 Thln. H_2O gelöst, 16 Thle. Weingeist (95%) hinzugegeben, auf 70° erwärmt und allmählich 32 Thle. Jod hinzugefügt. Nach völliger Entfärbung wird das CHJ_3 abfiltrirt und im Filtrat das Jodkalium durch 16—24 Thle. HCl und 2—3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ zerlegt. Man neutralisirt mit K_2CO_3, fügt dann noch 32 Thle. K_2CO_3, 16 Thle. Weingeist und 6 Thle. Jod hinzu (Rother, *J.* 1874, 317). Curtman (Privatmitth.) empfiehlt: 7,5 Thle. K_2CO_3, 50 Thle. H_2O, 8 Thle. Alkohol (von 94%) und 10 Thle. Jod. Man operirt bei 70°. Ausbeute: 20—22% des verwendeten Jods. — Man tröpfelt eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit in eine Lösung von (50 g) KJ, (6 g) Aceton und (2 g) Natron in 1—2 l Wasser (Suilliot, Raynaud, *Bl.* 51, 4). $3KJ + 3NaClO + C_3H_6O = 3KCl + CHJ_3 + Na.C_2H_3O_2 + 2NaOH$.

Gelbliche Blättchen, aus sechsseitigen, hexagonalen Tafeln bestehend (Rammelsberg, Kokscharow, *J.* 1857, 431). Schmelzp.: 119°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Eisessig lösen bei 15° 1,307 Thle. und bei 30° 2,109 Thle. CHJ_3 (Klobukow,

Ph. Ch. 3, 353). Zersetzt sich, in Gegenwart von Luft, an der Sonne nach der Gleichung: $2CHJ_3 + O_2 = J_6 + 2CO_2 + H_2O$ (DACCOMO, *G.* 16, 251). Giebt mit Natriumalkoholat: Methylenjodid, Milchäthyläthersäure und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* 114, 204). Mit Natriumisobutylat $C_4H_9.ONa$ entstehen: Ameisensäure, Isobuttersäure, β-Dimethylakrylsäure $C_5H_8O_2$, Isobutyläther-α-Oxyisobuttersäure $C_4H_9O.C_4H_7O_2$, eine Säure $C_8H_{16}O_3$, Methylisobutyläther $CH_3O.C_4H_9$, Methylendiisobutyläther $CH_2(OC_4H_9)_2$, Isobutylen und das Aldehydderivat $(CH_3)_2.C(OC_4H_9).CH(OH).OC_4H_9$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 448). Wird von wässeriger Silbernitratlösung, schon in der Kälte, zerlegt, nach der Gleichung: $CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = CO + 3AgJ + 3HNO_3$ (GRESHOFF, *R.* 7, 342). Jodoform und PCl_5 bilden Chloroform. Entwickelt mit Metallen (Silberpulver, besonders leicht mit Zinkstaub) Acetylen, neben einigen anderen Körpern (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 107); mit Eisenpulver und Wasser erhält man CH_2J_2 und CH_3J (CAZENEUVE, *J.* 1884, 569).

Empfindliche Reaktion: man bringt in eine Proberöhre sehr wenig Phenol und Kalilauge, fügt einen bis drei Tropfen einer alkoholischen Jodoformlösung hinzu und erwärmt vorsichtig. Es scheidet sich ein rother Beschlag aus, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminrother Farbe löst (LUSTGARTEN, *M.* 3, 717). (Nachweis von Jodoform im Harn u. s. w.).

Quantitative Bestimmung: RICHMOND, *B.* 25 [2] 130.

Jodkohlenstoff CJ_4. *B.* Aus CCl_4 mit AlJ_3 (GUSTAVSON, *A.* 172, 173) oder mit krystallisirtem Jodcalcium bei 80° (SPINDLER, *A.* 231, 264). Aus CCl_4 und BJ_3 (MOISSAN, *B.* 24, [2] 733). — Dunkelrothe, reguläre Oktaëder. Spec. Gew. = 4,32 bei 20°. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Durch HJ, oder beim Kochen mit Wasser, entsteht Jodoform.

Chlorjodmethan CH_2ClJ. *B.* Beim Versetzen der Verbindung $CH_2.Cl.HgJ$ (siehe Quecksilbermethyl) mit einer Lösung von Jod in KJ (SAKURAI, *Soc.* 41, 362). $CH_2Cl.HgJ + J_2 = CH_2ClJ + HgJ_2$. Aus Methylenjodid und ClJ in der Kälte (SAKURAI, *Soc.* 47, 198). — Oel. Siedep.: 109°; spec. Gew. = 2,447 bei 11°; = 2,444 bei 14,5°; = 2,49 bei 20°.

Dichlorjodmethan $CHCl_2J$. *B.* Aus Jodoform und Sublimat oder PCl_5 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576). Aus CH_2Cl_2 und BrJ bei 110—180° (HÖLAND, A. 240, 234). — Flüssig, siedet bei 131°; spec. Gew. = 2,454 bei 0° (BORODIN, *A.* 126, 239).

Dichlordijodmethan CCl_2J_2. *B.* Entsteht, neben $CHCl_2J$, beim Erhitzen von 6,3 g CH_2Cl_2 mit 38 g Jod und 24 g Brom auf 110—180° (HÖLAND, *A.* 240, 233). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmilzt bei 85° unter Zersetzung. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol.

Bromjodmethan CH_2BrJ. *B.* Aus Methylenjodid und Bromjod (HENRY, *J. pr.* [2] 32, 431). — Flüssig. Siedep.: 138—140°; spec. Gew. = 2,926 bei 17°.

Dibromjodmethan $CHBr_2J$ (?). B. Aus Jodoform und Brom (SERULLAS; BOUCHARDAT, *A.* 22, 233). — Erstarrt bei 0° zu Krystallen, die bei über + 6° schmelzen.

Ist nach LÖSCHER (*B.* 21, 410) nur eine Lösung von Jodoform in Bromoform.

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Aethyljodid C_2H_5J. *B.* Aus Alkohol und HJ (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 91, 89). Aus Alkohol, Jod und Phosphor (SERULLAS, *A. ch.* [2] 25, 323; 42, 119). *D.* Man übergiefst 1 Thl. rothen Phosphor mit 5 Thln. Weingeist (90%) und trägt allmählich 10 Thle. Jod ein (BEILSTEIN, *A.* 126, 250).

Flüssig. Siedep.: 72,34°, spec. Gew. = 1,9444 bei 14,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 204); = 1,96527 bei 4°; = 1,94332 bei 15°; = 1,92431 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 501); = 1,1810 bei 72,2°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Siedep.: 72,5°; spec. Gew. = 1,9795 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0.0_3 1152.t + 0.0_6 26031.t^2 + 0.0_7 14181.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 24). Fällt Silbersolution schon in der Kälte. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen mit Silbersalzen, Metallen, Ammoniak u. s. w. Durch Brom wird sofort Jod ausgeschieden und C_2H_5Br gebildet. Ebenso wirkt Chlor (DUMAS, STAS, *A.* 35, 162). Chlorjod bildet Aethylchlorid und Jod. Salzsäure ist ohne Wirkung auf Aethyljodid, aber Aethylchlorid setzt sich mit HJ leicht um in C_2H_5J und HCl (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). Bei überschüssigem HJ entsteht (bei 150°) Aethan. Salpetersäure scheidet aus Aethyljodid sofort Jod ab (MARCHAND, *J. pr.* 33, 186). Silber entzieht dem Aethyljodid Jod und bildet Butan. Aethyljodid, mit Wasser auf 150° erhitzt, bildet Aether $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO, *J.* 1856, 567). Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali entstehen Aethyläther und eine kleine Menge Aethylen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 166).

Verbindung $C_2H_5J + 2H_2S + 23H_2O$. Reguläre Oktaëder (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 33).

Dijodäthan $C_2H_4J_2$. 1. ***Aethylenjodid*** $CH_2J.CH_2J$. *B.* Aus Aethylen und Jod, an der Sonne (FARADAY, *Gm.* 4, 682), auch im Schatten und besonders in der Wärme

(REGNAULT, *A.* 15, 67). Aus Aethylenchlorid und krystallisirtem Jodcalcium bei 80° (SPINDLER, *A.* 231, 265). — *D.* Ein Brei von Jod und absolutem Alkohol wird, unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod, mit Aethylen gesättigt (SEMENOW, *J.* 1864, 483). — Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 81—82° (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwärmen mit Alkohol auf 70° entsteht $C_2H_4J.OC_2H_5$. $HgCl_2$ bildet, in der Kälte, $C_2H_4.ClJ$ und beim Erwärmen $C_2H_4.Cl_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1869, 345).

2. ***Aethylidenjodid*** $CH_3.CHJ_2$. *B.* Durch Vereinigung von Acetylen CH:CH mit 2HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). Aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164) oder krystallisirtem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 266). Aus CH_2:CHBr und HJ (FRIEDEL, *B.* 7, 823). — Bei 177—179° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,84 bei 0°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und C_2H_3J.

1, 1, 1-Trijodäthan (**Methyljodoform**) $C_2H_3J_3 = CH_3.CJ_3$. *B.* Aus 1, 1, 1-Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ und AlJ_3 (BOISSIEU, *Bl.* 49, 16). — Gelbe Oktaëder (aus Alkohol). Schmilzt bei 95° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und Benzol, etwas weniger in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol.

Chlorjodäthan C_2H_4ClJ. 1. ***1-Chlor-2-Jodäthan, Aethylenchlorojodid*** $CH_2Cl.CH_2J$. *B.* Aus Aethylenjodid und ClJ (SIMPSON, *A.* 125, 101). — *D.* Aethylen wird in eine wässerige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 140° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 140,1° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 189); 137—138° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 964). Spec. Gew. = 2,16439 bei 0°; = 2,13363 bei 15,3°/0° (THORPE). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und C_2H_3Cl; durch Zn und H_2SO_4 in HCl, HJ und C_2H_4. Giebt mit feuchtem Silberoxyd bei 160—200° Glykol (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 242). $2C_2H_4ClJ + 2Ag = C_2H_4 + C_2H_4.Cl_2 + 2AgJ$. Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen C_2H_4 und $C_2H_4J_2$.

2. ***1, 1-Chlorjodäthan, Aethylidenchlorojodid*** $CH_3.CHClJ$. *B.* Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, *Bl.* 31, 411). — *D.* Man löst 1 Thl. AlJ_3 in 3 Thln. CS_2 und fügt allmählich, unter Eiskühlung, (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. - Flüssig. Siedep.: 117—119°; spec. Gew. = 2,054 bei 19°.

1, 1-Dichlor-2-Jodäthan $C_2H_3Cl_2J = CH_2J.CHCl_2$. *B.* Aus Chloräthylen C_2H_3Cl und Chlorjod (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 171—172°; spec. Gew. = 2,2187. Giebt mit alkoholischem Kali: KJ, KCl und 1, 1-Dichloräthylen.

Bromjodäthan C_2H_4BrJ. 1. ***1-Brom-2-Jodäthan, Aethylenbromojodid*** $CH_2Br.CH_2J$. *B.* Aus C_2H_3Br und koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 213). Aus C_2H_4 und wässrigem Bromjod (SIMPSON, *J.* 1874, 326; vgl. FRIEDEL, *B.* 7, 655; LAGERMARK, *B.* 7, 907; GAGARIN, *Ж.* 6, 203). — *D.* Etwas mehr als 1 Mol. Jod wird in 1 Mol. Brom (in der sechsfachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt gut um. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 163°; spec. Gew. = 2,516 bei 29°. In kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in HBr und C_2H_3J und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, *Ж.* 5, 334). Silberacetat erzeugt Glykolacetat. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° entsteht viel Jodoform.

2. ***1, 1-Bromjodäthan, Aethylidenbromojodid*** $CH_3.CHBrJ$. *B.* Aus C_2H_3Br und HJ in der Kälte (PFAUNDLER, *J.* 1865, 483; REBOUL, *A.* 155, 212). Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* 31, 412). — *D.* PJ_3 wird in eine Röhre gebracht, dazu C_2H_3Br in einem Proberöhrchen und die zur Zersetzung des PJ_3 nöthige Menge Wasser in einer Glaskugel. Man schmilzt die Röhre zu und sprengt die Glaskugel mit Wasser durch Einstellen der Röhre in ein Kältegemisch. Das Rohr bleibt eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen (LAGERMARK, *B.* 7, 912). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 142—143°; spec. Gew. = 2,50 bei 1°; = 2,452 bei 16°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali oder mit Ag_2O, in HJ und C_2H_3Br. Brom erzeugt Aethylidenbromid. Mit Silberacetat entsteht bei 125° Aldehyd.

Jodäthylenbromid $C_2H_3JBr_2$. *B.* Aus C_2H_3Br und BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 327). — Flüssig. Siedep.: 170—180°; spec. Gew. = 2,86 bei 29°. Zerfällt mit Ag_2O in BrJ und C_2H_3Br.

Jodäthylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ. *B.* Aus C_2H_3Br und ClJ (SIMPSON, *A.* 136, 142). — Flüssig. Siedep.: 190—200° (S.). (Siedep.: 185—195°; spec. Gew. = 2,53 (HENRY,

Bl. 42, 263). Liefert mit alkoholischem Kali viel KCl, neben etwas KJ; gleichzeitig entstehen CH_2:CClBr und CH_2:CBrJ (H.).

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Propyljodid C_3H_7J. 1. ***Normalpropyljodid, 1-Jodpropan*** $CH_3.CH_2.CH_2.J$. *B.* Aus 60 g Propylalkohol, 127 g Jod und 10 g rothem Phosphor (CHANCEL, *Bl.* 39, 648; vgl. LINNEMANN, *A.* 160, 240). — Siedep.: 102,2° (kor.); spec. Gew. = 1,784 bei 0°; = 1,7472 bei 16° (LINNEMANN). Siedep.: 101,7° bei 740,9 mm; spec. Gew. = 1,7427 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 15). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22; ZANDER, *A.* 214, 161. Siedep.: 102,5°; spec. Gew. = 1,7829 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_2 10276.t + 0{,}0_5 18658.t^2 - 0{,}0_{10}508.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 25). Liefert mit AlJ_3 Propan, während mit $AlCl_3$ oder mit $AlBr_3$ Propylen entsteht (KEREZ, *A.* 231, 306).

2. ***Isopropyljodid, 2-Jodpropan*** $(CH_3)_2.CHJ$. *B.* Bei der Destillation von Propylenglykol $CH_3.CH(OH).CH_2OH$ (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381) oder Glycerin (ERLENMEYER, *A.* 126, 305; 139, 211) mit wässeriger Jodwasserstoffsäure. Aus Allyljodid und HJ (SIMPSON, *A.* 129, 127). Durch Vereinigen von Propylen mit HJ (BERTHELOT, *A.* 104, 184; ERLENMEYER, *A.* 139, 228; BUTLEROW, *A.* 145, 275). Aus Propylenchlorojodid C_3H_6.ClJ und HJ (SOROKIN, *Z.* 1870, 519). — *D.* 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. = 1,25) und 160 g Wasser werden allmählich mit 55 g weifsen Phosphors versetzt. Man destillirt hierauf, so lange noch ölige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zurückgegossen und abermals destillirt. Das nun mit Sodalösung und Wasser gewaschene Oel wird mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt. Man sättigt dasselbe mit Jodwasserstoffgas und lässt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 364).

Siedep.: 89,5° (kor.); spec. Gew. = 1,7109 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 50). Siedep.: 88,6—88,9° bei 737,2 mm; spec. Gew. = 1,7033 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 15). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22; ZANDER, *A.* 214, 162. Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 647. Zerfällt, beim Erhitzen mit 15 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° leicht in HJ und Isopropylalkohol (NIEDERIST).

Dijodpropan $C_3H_6J_2$. 1. ***Propylenjodid, 1, 2-Dijodpropan*** $CH_3.CHJ.CH_2J$. *B.* Aus Propylen und Jod an der Sonne oder bei 50—60° (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1853, 453). Beim Behandeln von Allyljodid mit HJ (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 354). — Flüssig; spec. Gew. = 2,490 bei 18,5°. Zerfällt bei der Destillation heftig in Propylen und Jod. Auch alkoholisches Kali spaltet in Jod und Propylen. Wird von HJ in Isopropyljodid umgewandelt.

2. ***Normales Propylenjodid (Trimethylenjodid, 1, 3-Dijodpropan)*** $CH_2J.CH_2.CH_2.J$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylenglykol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 640). Beim Kochen von 50 g Trimethylenbromid mit 90 bis 100 g KJ und 100 g Alkohol (PERKIN, *Soc.* 51, 13; HENRY, *B.* 18, 519). — Bleibt bei —20° flüssig (H.). Siedet unter Zersetzung bei 227°. Destillirt unzersetzt bei 168—170° unter einem Drucke von 170 mm; spec. Gew. = 2,5631 bei 19°/4° (FR.). Siedep.: 210—220° bei 720 mm; 79° bei 250 mm; spec. Gew. = 2,59617 bei 4°; = 2,57612 bei 15°; = 2,56144 bei 25° (P.).

3. ***Jodacetol (Allylendihydrojodid, 2, 2-*** oder ***β-Dijodpropan)*** $CH_3.CJ_2.CH_3$. *B.* Aus Allylen und koncentrirter HJ (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Spec. Gew. = 2,15 bei 0° (O.); = 2,4458 bei 0° (S.). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und CH_3.CJ:CH_2. Mit Silberoxyd entsteht Aceton (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

Chlorjodpropan C_3H_6ClJ. 1. ***Propylenchlorojodid, 2-Chlor-1-Jodpropan*** $CH_3.CHCl.CH_2J$. *B.* Aus Propylen und wässeriger Chlorjodlösung (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 148—149° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 40—43° bei 10—12 mm (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 536). Spec. Gew. = 1,932 bei 0°; = 1,889 bei 25°. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Isopropyljodid. Wendet man nur 1 Mol. HJ an, so resultirt Isopropylchlorid (SILVA, *J.* 1881, 386). Alkoholisches Kali zerlegt in HJ und CH_2:CCl.CH_3 (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

2. ***Chlorjodacetol (2, 2-*** oder ***β-Chlorjodpropan)*** $CH_3.CClJ.CH_3$. *B.* Aus β-Chlorpropylen und koncentrirtem HJ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 359). — Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet bei 10 mm bei 110—130°. Spec. Gew. = 1,824 bei 0°. Giebt mit Silberbenzoat Benzoësäureacetonester und mit feuchtem Silberoxyd: Aceton.

Dichlorjodpropan $C_3H_5Cl_2J$. ***Dichlorjodhydrin*** $CH_2Cl.CHJ.CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_6JClO und PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 701). Entsteht auch aus Allylchlorid und ClJ (?) (HENRY, *B.* 3, 352). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,0476 bei 9°.

Hiermit ist wahrscheinlich das Produkt aus Allyljodid und wässerigem Chlorjod identisch (SIMPSON, *A.* 136, 141). — Siedet bei 205—210° unter geringer Zersetzung.

Bromjodpropane C_3H_6BrJ. 1. ***Propylenbromojodid*** $CH_3.CHJ.CH_2Br$ (?). *B.* Aus Propylen und wässerigem Bromjod (SIMPSON, *J.* 1874, 327). — Flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 160—168°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und C_3H_5Br.

2. ***Bromjodacetol (2-β-Bromjodpropan)*** $CH_3.CBrJ.CH_3$. *B.* Aus $CH_2:CBr.CH_3$ und koncentrirtem HJ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 483). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 147—148° (kor.); spec. Gew. = 2,20 bei 11°. Alkoholisches Kali erzeugt $CH_2:CBr.CH_3$, neben etwas $CH_2:CJ.CH_3$.

Chlorbromjodpropan (Chlorbromjodhydrin) C_3H_5ClBrJ. *B.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_6ClJO und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 702). Entsteht auch aus Allylbromid und ClJ (?) (HENRY, *B.* 3, 351). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Spec. Gew. = 2,325 bei 9°.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Butyljodide C_4H_9J. 1. ***Normales Butyljodid, 1-Jodbutan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus Normalbutylalkohol und HJ (LINNEMANN, *A.* 161, 196). — Siedep.: 129,6° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,643 bei 0°; = 1,6136 bei 20°; = 1,5894 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 163); (LINNEMANN). Siedep.: 130,4—131,4° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6166 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 21). Siedep.: 129,9°; spec. Gew. = 1,6476 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_396069.t + 0,0_522362.t^2 - 0,0_850289.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 26). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 648. Brechungsvermögen: BRÜHL, *A.* 203, 21. Wird von JCl_3 bei 250° glatt in Perchloräthan übergeführt (KRAFFT, *B.* 10, 805).

2. ***Sekundäres Butyljodid (Methyläthylcarbinoljodid, 2-Jodbutan)*** $C_2H_5.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ und HJ (LUYNES, *Bl.* 2, 3). Aus Aethylchloräther $C_2H_3Cl(C_2H_5)OC_2H_5$ und HJ bei 140° (LIEBEN, *A.* 150, 96). Aus Normalbutylen und HJ (WÜRTZ, *A.* 152, 23). — Siedep.: 117—118° (LUYNES), 119—120° (LIEBEN); spec. Gew. = 1,6263 bei 0; = 1,5952 bei 20°; = 1,5787 bei 30°/0° (LIEBEN). Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, nicht verändert (Unterschied und Trennung des sekundären Butyljodids vom tertiären Butyljodid (SCHESCHUKOW, *Ж.* 18, 211).

3. ***Isobutyljodid, 1-Jod-2-Methylpropan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2J$. *B.* Aus Isobutylalkohol und Jodphosphor (WÜRTZ, *A.* 93, 116). — Siedep.: 120,0° (kor.); spec. Gew. = 1,6401 bei 0°; = 1,6081 bei 19,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 240; 192, 69; vgl. BRÜHL, *A.* 203, 21). Siedep.: 83—83,3° bei 250 mm; spec. Gew. = 1,61385 bei 15°; 1,60066 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 503). Spec. Gew. = 1,4335 bei 120°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564).

4. ***Tertiäres Butyljodid (Trimethylcarbinoljodid, 2-Jod-2-Methylpropan)*** $(CH_3)_3.CJ$. *B.* Aus Trimethylcarbinol und HJ; aus Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ und HJ (BUTLEROW, *A.* 144, 5, 22). — Siedet nicht unzersetzt bei 98—99° (BUTLEROW); 100,3°; spec. Gew. = 1,571 bei 0°; = 1,479 bei 53° (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 546). Zerfällt leicht (durch Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HJ und Isobutylen (BUTLEROW, *Z.* 1867, 362). Zerfällt, beim Erwärmen mit trocknem Silberacetat, glatt in HJ und Isobutylen. Mit ZnO in Berührung, entsteht Isotributylen $C_{12}H_{24}$. Setzt sich mit Wasser, schon in der Kälte, um in HJ und Trimethylcarbinol. Liefert, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 100—110°, Methyljodid und Trimethylcarbinol. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 110° entstehen $CH_2:C(CH_3)_2$, Essigsäure und Methyljodid (K. BAUER, *A.* 220, 163). Entwickelt, beim Erwärmen mit Natrium, ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff und Isobutylen und hinterlässt Isotributylen (DOBBIN, *Soc.* 37, 236).

Butylenjodid $C_4H_8J_2 = CH_3.CHJ.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus β-Butylenglykol $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$ und HJ (WÜRTZ, *Bl.* 41, 362). — Siedet im Vakuum bei 115—116°; spec. Gew. = 2,291.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Amyljodid $C_5H_{11}J$. 1. ***1-Jodpentan, Normalamyljodid*** $CH_3(CH_2)_3.CH_2J$. *B.* Aus Normal-Amylchlorid und HJ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74). — Siedep.: 155,4° bei 739,3 mm (kor.); spec. Gew. = 1,5435 bei 0°; = 1,5174 bei 20°; = 1,4961 bei 40°. Siedep.: 151,7°; spec. Gew. = 1,5440 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_392658.t + 0,0_514647.t^2 + 0,0_959617.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 27).

2. ***2-Jodpentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Propyläthylen $C_3H_7.CH:CH_2$ und HJ (WÜRTZ, *A.* 148, 131). Aus Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ und konc. HJ bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 234). — Siedep.: 144—145°; spec. Gew. = 1,539 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 318); = 1,5219 bei 11° (WÜRTZ).

3. ***3-Jodpentan*** $(C_2H_5)_2CH.J$. *B.* Aus Diäthylcarbinol und HJ (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 317). — Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 1,528 bei 0°; = 1,501 bei 20°.

4. ***1-Jod-3-Methylbutan, Isoamyljodid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus Isoamylalkohol und Jodphosphor (CAHOURS, *A.* 30, 297). Man entfernt beigemengtes Fuselöl durch Schütteln mit sehr konc. HCl (MALBOT, *Bl.* [3] 1, 604). — Siedep.: 148,2° (kor.); spec. Gew. = 1,4676 bei 0°; = 1,4387 bei 22,3° (KOPP, *A.* 95, 345); = 1,4734 bei 20° (HAGEN, *P.* 123, 595); = 1,3098 bei 148°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564).

5. ***2-Jod-3-Methylbutan*** $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Isopropyläthylen C_5H_{10} und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 356). — Siedep.: 137—139°. Geht, beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser, in Dimethyläthylcarbinol über.

6. ***3-Jod-3-Methylbutan*** $(CH_3)_2C(C_2H_5)J$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 337). Beim Erwärmen von Methylisopropylcarbinoljodid mit HJ (WINOGRADOW, *A.* 191, 131). — Siedep.: 127—128° bei 737,8 mm; spec. Gew. = 1,524 bei 0°; = 1,497 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY). Siedep.: 124—125° (i. D.) (KONDAKOW, *Ж.* 17, 294). Setzt sich beim Schütteln mit 1½ Thln. kaltem Wasser, schon nach 1½ Stunden, völlig um in HJ und Dimethyläthylcarbinol (K. BAUER, *A.* 220, 159). Beim Erhitzen mit Holzgeist auf 100° werden glatt Methyljodid und Dimethyläthylcarbinol gebildet. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 100° entstehen Methyljodid, Essigsäure und Trimethyläthylen C_5H_{10} (BAUER). Mit alkoholischem Kali entstehen die beiden Amylene $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ und $CH_3.C(C_2H_5):CH_2$.

7. ***4-Jod-3-Methylbutan, aktives Amyljodid*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2J$. *B.* Durch Behandeln von aktivem Amylalkohol mit HJ (LE BEL, *Bl.* 25, 545). — Siedep.: 144 bis 145° (L.). Spec. Gew. = 1,5425 bei 16° (JUST, *A.* 220, 150). Liefert mit Zn + HCl sekundäres Pentan C_5H_{12}. Beim Behandeln eines Gemenges von Amyljodid und Aethyljodid mit Natrium entsteht Methyläthylpropylmethan C_7H_{16}.

2,4-Dijodpentan $C_5H_{10}J_2 = CH_3.CHJ.CH_2.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ und mäfsig konc. HJ bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 235). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 180—185°.

Tetrajodpentan $C_5H_8J_4 = C(CH_2J)_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$ mit 5 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) und 0,7 g rothem Phosphor auf 150—190° (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 331). — Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether.

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

Hexyljodide $C_6H_{13}J$. 1. ***1-Jodhexan, Normal-Hexyljodid*** $CH_3(CH_2)_4.CH_2J$. *D.* Aus normalem Hexylalkohol und HJ (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 196). — Siedep.: 179,5°; spec. Gew. = 1,4115 bei 17,5° (FR., Z.). Siedep.: 181,4° (kor.) bei 746,8 mm; spec. Gew. = 1,4607 bei 0°; = 1,4363 bei 20°; = 1,4178 bei 40° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 138). Siedep.: 177,1°; spec. Gew. = 1,4661 bei 0°; Ausdehnung $V = t + 0,0_394874.t + 0,0_632484.t^2 + 0,0_848625.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 28).

Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gab ein Jodid, welches bei 172—175° siedete und ein spec. Gew. = 1,431 bei 19° hatte (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 526).

2. ***2-Jodhexan, sekundäres Hexyljodid*** $CH_3.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Mannit oder Dulcit (WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1861, 731; 1862, 480) und HJ. Aus Hexylen (gebildet durch Zerlegen von zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl mit Natrium) und HJ (WÜRTZ, *A.* 132, 306). Aus Diallyloxyd $(C_3H_5)_2O$ (Siedep.: 93°) und HJ bei 100° (JEKYLL, *J.* 1870, 449). — *D.* Man übergiefst 75 g Jod mit 130 ccm Wasser, fügt weifsen Phosphor bis zur Farblosigkeit hinzu und trägt 25 Thle. Mannit ein. Man destillirt das gebildete Hexyljodid im raschen Kohlensäurestrome ab, trägt, nach dem Erkalten, wieder 25 g Mannit ein, giefst die überdestillirte Jodwasserstoffsäure zurück und destillirt abermals. Eine eintretende Braunfärbung des Retorteninhaltes ist sofort durch Phosphor aufzuheben. Der Phosphor sei stets im Ueberschusse vorhanden (DOMAC, *M.* 2, 310; vgl. HECHT, *A.* 165, 148; ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 130). — In 500 g Jodwasserstoffsäure (von 57%) trägt man allmählich ein inniges Gemenge von 100 Thln. rothem Phosphor und 200 g Mannit ein. Man destillirt im Kohlensäurestrome und reinigt das Produkt durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf (HECHT, *A.* 209, 311). — Siedep.: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spec. Gew. = 1,4526 bei 0° (HECHT). Siedep.: 125,8—126,5° (i. D.) bei 220 mm; spec. Gew. = 1,42694 bei 15°; = 1,41631 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 504). Giebt, beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240°, Perchlorbenzol C_6Cl_6, neben CCl_4, C_2Cl_6 und C_4Cl_6 (KRAFFT, *B.* 9, 1085). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1421). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit 45 Thln. Wasser, in HJ, sekundären

Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, *A.* 196, 351). Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkmethyl (und Aether) auf 125°, in HJ und Hexylen (PURDIE, *Soc.* 39, 464). Beim Erhitzen mit Jod auf 256° wird Hexan gebildet (RAYMAN, PREIS, *A.* 213, 332).

3. ***3-Jodheptan*** $C_2H_5.CH(C_3H_7)J$. *B.* Aus Aethylpropylcarbinol und HJ (OECHSNER, *Bl.* 25, 9). — Siedep.: 164—166°.

4. ***2-Jod-3-Methylpentan*** $CH_3.CHJ.CH(CH_3).C_2H_5$. *D.* Man leitet HJ in Methyl-β-Butylcarbinol (WISLICENUS, *A.* 219, 312). — Flüssig. Nicht destillirbar. Liefert beim Behandeln mit Zink und Eisessig: Methyldiäthylmethan C_6H_{14}, Methyläthylpropylen $CH_3.CH:C(CH_3)(C_2H_5)$ und Methyldiäthylcarbinol $C_6H_{14}O$.

5. ***3-Jod-3-Methylpentan*** $CH_3.C(C_2H_5)_2J$. *B.* Aus Methyldiäthylcarbinol und HJ (TSCHAIKOWSKY, J. 1872, 350). Aus α-Methyläthylpropylen $CH_3.CH:C(CH_3)(C_2H_5)$ und HJ (WISLICENUS, *A.* 219, 318). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt zwischen 140—144° (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 36, 345).

6. ***3-Jod-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.CH.CH(C_2H_5)J$. *B.* Beim Einleiten von HJ in Aethylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 166). — Siedet, unter Zersetzung bei 142—147°; 85—86° bei 90 mm.

7. ***4-Jod-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. *B.* Aus Dimethpropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen $(CH_3)_2.C:CH(C_2H_5)$ und HJ (JAWEIN, *A.* 195, 254). — Siedep.: 142°.

8. ***3-Jod-2, 3-Dimethylbutan*** $CH_3.CJ(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetramethyläthylen und HJ (PAWLOW, *A.* 196, 125). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Spec. Gew. = 1,3939 bei 0°; = 1,3725 bei 19°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 140—142° (bei 741 mm) (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 84).

9. ***2-Jod-3, 3-Dimethylbutan*** $(CH_3)_3C.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Pinakolinalkohol mit PJ_2 (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339). — Siedep.: 140—144°; spec. Gew. = 1,4739 bei 0°; = 1,4420 bei 25°. Zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, zum Theil in HJ und Hexylen C_6H_{12} (Siedep.: 70°).

10. Das ***Hexyljodid*** aus Dichloräther (resp. Diäthyläthyläther $C_2H_3(C_2H_5)_2.OC_2H_5$ u. s. w.) siedet bei 100° bei 70 mm (LIEBEN, *A.* 178, 18).

11. Das ***Hexylen*** aus Fuselöl verbindet sich mit HJ zu einem Hexyljodid, das gegen 150° siedet (WÜRTZ, *A.* 128, 228).

2, 5-Dijodhexan $C_6H_{12}J_2$. ***Diallyldihydrojodid*** $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *B.* Aus Diallyl und HJ (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129; SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 18).

1. Feste Modifikation. *B.* Entsteht, neben der flüssigen Modifikation, beim Einleiten von 1 Mol. HJ bei —20° in Diallyl (GRINER, *thèse*). Man kühlt auf —50° ab, saugt bei dieser Temperatur das feste Dijodhexan ab und fraktionirt das Abgesogene im Vakuum, wobei flüssiges $C_6H_{12}J_2$ erhalten wird. — Schmelzp.: 44°; Siedep.: 133—134,5° bei 15 mm. Alkoholisches Kali erzeugt Dipropenyl C_6H_{10}.

2. Flüssige Modifikation. Bleibt bei —60° flüssig. Siedep.: 132—133° bei 15mm (GRINER). Giebt mit alkoholischem Kali Dipropenyl C_6H_{10}.

1, 2, 5, 6-Tetrajodhexan $C_6H_{10}J_4$. ***Diallyltetrajodid*** $CH_2J.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_2J$. *B.* Aus Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 363). Krystalle; Schmelzp.: über 100°.

7. Derivate der Heptane C_7H_{16}.

Heptyljodid $C_7H_{15}J$. 1. ***1-Jodheptan, Normalheptyljodid*** $CH_3(CH_2)_5CH_2J$. *B.* Aus Normalheptylalkohol und HJ (CROSS, *A.* 189, 4). — *D.* S. JOURDAN, *A.* 200, 104. — Siedep.: 203,8°; spec. Gew. = 1,4008 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3 91069 . t + 0,0_6 20442 . t^2 + 0,0_8 4794 . t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 28).

2. ***2-Jodheptan*** $CH_3.CH(C_5H_{11}).J$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Bromids mit Alkohol und KJ (VENABLE, *B.* 13, 1650). — Flüssig. Siedep.: 98° bei 50 mm; zerfällt beim Sieden, unter gewöhnlichem Druck, in HJ und Heptylen.

3. ***4-Jodheptan*** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CHJ$. *B.* Aus Dipropylcarbinol (aus Butyron dargestellt) mit HJ (FRIEDEL, *J.* 1869, 514). — Siedep.: 185°.

4. ***4-Jod-4-Methylhexan*** $(CH_3, C_2H_5, C_3H_7).CJ$. Aus Methyläthylisopropylcarbinol $C_7H_{16}O$ (aus α-Brombutyrylbromid und Zinkmethyl) und HJ (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 145—147°. Spec. Gew. = 1,391 bei 0°; = 1,373 bei 20°.

5. ***2-Jod-5-Methylhexan*** $CH_3.CH(C_5H_{11})J$. *B.* Aus Methylisoamylcarbinol und Jodphosphor (ROHN, *A.* 190, 313). — Siedet nicht unzersetzt bei 165—175°.

6. ***2-Jod-2, 3, 3-Trimethylbutan*** $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2J$. *B.* Aus Pentamethyläthol und HJ (BUTLEROW, *A.* 177, 184). — Campherähnliche Masse. Schmilzt unter starker Bräunung bei 140—142°. Giebt mit alkoholischem Kali Heptylen.

7. (?) ***Aus Heptylalkohol*** (aus dem Heptan [Siedep.: 98°] des Petroleums) und Jodphosphor (SCHORLEMMER, *A.* 127, 316). — Siedep.: 190°.

8. Das ***Heptylen*** (aus Petroleumheptan) verbindet sich mit HJ zu einem bei 170° siedenden Jodid (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318).

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Oktyljodid $C_8H_{17}J$. 1. ***1-Jodoktan, Normaloktyljodid*** $CH_3.(CH_2)_6.CH_2J$. *B.* Aus Normaloktylalkohol und Jodphosphor (ZINCKE, *A.* 152, 2). — *D.* Aus Normaloktylalkohol und HJ (MÖSLINGER, *A.* 185, 55). — Siedep.: 194° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,34069 bei 15°: = 1,33163 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 504). Siedep.: 99° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,355 bei 0° 4°; = 1,337 bei 16° 4° (KRAFFT, *B.* 19, 2222). Siedep.: 225,5°; spec. Gew. = 1,3533 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_3 88271.t + 0,0_6 31536.t^2 + 0,0_8 3813.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 29).

2. ***2-Jodoktan*** $CH_3.CHJ.C_6H_{13}$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und Jodphosphor (BOUIS, *J.* 1855, 526). — Siedep.: 210°. Spec. Gew. = 1,310 bei 16° (BOUIS). Siedet, unter theilweiser Zersetzung in HJ und C_8H_{16}, bei etwa 190° (ALECHIN, *Ж.* 15, 174).

3. ***3-Jod-4-Methyl-3-Aethylpentan*** $(CH_3)_2CH.C(C_2H_5)_2J$. *B.* Beim Einleiten von HJ in Diäthylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 170). — Bleibt bei —21° flüssig.

4. ***2-Jod-2, 4, 4-Trimethylpentan, Isodibutoljodid*** $(CH_3)_3.C.CH_2.CJ(CH_3)_2$. Aus Diisobutylen und HJ (BUTLEROW, *A.* 189, 52).

5. Aus ***Caprylen*** C_8H_{16} und HJ (CLERMONT, *Z.* 1868, 492). — Siedet bei 120° im Vakuum. Spec. Gew. = 1,33 bei 0°.

9. Normalnonyljodid $C_9H_{19}J$.

B. Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in erwärmten Normal-Nonylalkohol (KRAFFT, *B.* 19, 2221). — Flüssig. Siedep.: 117° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,3052 bei 0°/4°; = 1,2874 bei 16°/4°.

10. Dekyljodid $C_{10}H_{21}J$.

B. Man leitet Jodwasserstoffgas durch, auf 100° erwärmten, Normaldekylalkohol (KRAFFT, *B.* 19, 2219). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 132° bei 15 mm; spec. Gew.: = 1,2768 bei 0°/4°; = 1,2599 bei 16°/4°.

11. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$.

Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$. *B.* Aus Cetylalkohol und Jodphosphor (FRIDAU, *A.* 83, 22). — Blätterige Krystalle, die bei 22° schmelzen (Fr.). Siedet unzersetzt bei 211° (kor.) bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 19, 2219).

12. Oktadekyljodid $C_{18}H_{37}J$.

Kleine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42—43° (SCHWEIZER, *J.* 1884, 1193); 33,5° (KRAFFT, *B.* 19, 2984). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

13. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{62}$.

Myricyljodid $C_{30}H_{61}J$. *B.* Aus Myricylalkohol und Jodphosphor (PIEVERLING, *A.* 183, 347). — Blättchen, Schmelzp.: 69,5°.

2. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

1. Derivate des Aethylens C_2H_4.

Jodäthylen (Vinyljodid) $C_2H_3J = CH_2:CHJ$. *B.* Aus Aethylenjodid (REGNAULT, *A.* 15, 69) oder Aethylidenjodid (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen C_2H_2 und HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — *D.* 5 Thle. Aethylidenjodid werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in 50 Thln. Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164). Siedep.: 56°; spec. Gew. = 2,08 bei 0°.

1, 2- oder s-Dijodäthylen (Acetylendijodid) $C_2H_2J_2 = CHJ:CHJ$ (SABANEJEW, *A.* 178, 118; vgl. BERTHELOT, *A.* 132, 122). *B.* Scheidet sich aus beim Einleiten von

Acetylen in ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt das noch gelöste feste Jodid durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0° flüssig bleibenden Antheils. — Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Jod in Eisessig entsteht nur festes Acetylenjodid, beim Einleiten von Acetylen in ein Gemisch aus 1 Thl. Jod, 2 Thln. Jodsäure und etwas absol. Alkohol entsteht eine flüssige Verbindung, neben etwas Jodacetylen (Paternò, Peratoner, *G.* 19, 589). — Nadeln, die bei 73° schmelzen (S.); 71° (P., P.). Siedep.: 192° (kor.) (Plimpton, *Soc.* 41, 392). Destillirt nicht unzersetzt (P., P.), verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Spec. Gew. = 3,303 bei 21. Riecht intensiv, charakteristisch. Alkoholisches Kali scheidet sofort Acetylen ab. Beim Erhitzen mit Sublimatlösung oder beim Behandeln mit Chlorjod entsteht Acetylenchlorojodid C_2H_2ClJ. Mit Benzol und $AlCl_3$ entsteht Anthracen.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Acetylenjodids scheiden, auf Wasserzusatz, ein Oel aus, das zu $^1/_5$ aus Acetylenjodid besteht und daneben eine flüssige Verbindung $C_2H_3O_2.CJ:CHJ$ (?) enthält (Paternò, Peratoner, *G.* 20, 670). Diese Verbindung liefert, mit Natriumamalgam, Essigsäure und mit PCl_5 Acetylchlorid.

Verbindung $C_2H_2J_2.4AgNO_3$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Acetylendijodid mit 4 Mol. $AgNO_3$ und erhitzt zum Kochen (Sabanejew, *A.* 216, 275). — Lange Nadeln. Wird von koncentrirter HNO_3 bei 150—200° wenig angegriffen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in seine Komponenten. Entwickelt mit HCl Acetylen.

Tetrajodäthylen $C_2J_4 = CJ_2:CJ_2$. *B.* Beim Behandeln von Acetylenkupfer oder der Kupferverbindung der Propiolsäure $C_3H_2O_2$ mit einer wässerigen Lösung von Jod in KJ (Homolka, Stolz, *B.* 18, 2283). — Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung gegen 165°.

1, 2-Chlorjodäthylen, Acetylenchlorojodid $C_2H_2ClJ = CHCl:CHJ$. *D.* Man leitet Acetylen durch eine Lösung von ClJ in 4—5 Vol. Salzsäure (Plimpton, *Soc.* 41, 392). Entsteht auch beim Erhitzen von festem Acetylenjodid $C_2H_2J_2$ oder dem flüssigen Nebenprodukt mit Sublimatlösung auf 160° (Paternò, Peratoner, *G.* 19, 593). — Flüssig. Siedep.: 119° (i. D.); spec. Gew. = 2,2298 bei 0° (P.). Siedep.: 114—116°; spec. Gew. = 2,1540 bei 0°; = 2,1175 bei 19,5° (Sabanejew, *A.* 216, 266). Entwickelt, in alkoholischer Lösung, mit Zink, lebhaft Acetylen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in HJ, Chloräthylenoxyd C_2H_3ClO und etwas Chloracetylen. Bildet mit $AgNO_3$, in alkoholischen Lösungen, eine in Nadeln krystallisirende Verbindung (S.).

Bromjodäthylene C_2H_2BrJ. 1. ***1, 1-Bromjodäthylen*** $CH_2:CBrJ$. *B.* Aus rohem Chlorbromjodäthan (dargestellt aus C_2H_3Br und ClJ) und alkoholischem Kali (Henry, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 128—130°.

2. ***1, 2-Bromjodäthylen*** CHBr:CHJ. *D.* Man schüttelt Acetylen mit einer wässerigen Lösung von BrJ, wäscht das erhaltene Produkt mit $Na_2S_2O_3$ und destillirt es mit Wasserdämpfen (Plimpton, *Soc.* 41, 394; vgl. Sabanejew, *A.* 216, 266). — Flüssig. Erstarrt bei +8°. Siedep.: 150° (kor.); spec. Gew. = 2,750 (bei 0° in festem Zustande), = 2,6272 bei 17,5°.

1, 2-Dibromjodäthylen $C_2HBr_2J = CBrJ:CHBr$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Jodpropiolsäure mit einer Lösung von Brom in wässerigem Bromkalium (Homolka, Stolz, *B.* 18, 2285). $CJ:C.CO_2H + Br_2 = C_2HBr_2J + CO_2$. — Kleine, gelbliche Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 66°.

2. Derivate des Propylens C_3H_6.

Jodpropylene C_3H_5J. 1. **2-** oder ***β-Jodpropylen (Allylenhydrojodid)*** $CH_3.CHJ:CH_2$. *B.* Aus Jodacetol $CH_3.CJ_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (Semenow, *Z.* 1865, 725; Oppenheim, *Z.* 1865, 719). — Siedep.: 82° (S.); 93—103° (O.); spec. Gew. = 1,8346 bei 0°; = 1,8028 bei 16,4° (S.). C3 H5 J

2. ***1-*** oder ***γ-Jodpropylen (Allyljodid)*** $CH_2:CH.CH_2J$. *B.* Bei der Einwirkung von PJ_2 auf Glycerin (Berthelot, Luca, *A. ch.* [3] 43, 257). — *D.* Man bringt 100 Thle. Jod und 1500 Thle. gut entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch CO_2 (Kanonnikow, Saytzew, *A.* 185, 191) und fügt allmählich 300 g weißen Phosphor hinzu (Wagner, *B.* 9, 1810). Man destillirt im CO_2-Strome ab. Dem Allyljodid ist meist etwas Isopropyljodid beigemengt. Um es davon zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es scheidet sich HgC_3H_5J, ab das man aus Alkohol umkrystallisirt und durch Destillation mit Wasser und der theoretischen Menge Jod zerlegt (Linnemann, *A. Spl.* 3, 263). — Man schüttelt in einer Retorte von 4 l Inhalt 2000 g käuflichen Glycerins mit 200 g rothem Phosphor und 60 g Jod,

erhitzt bis zum Eintritt der Reaktion und lässt dann 440 g Jod, gelöst in Allyljodid (von einer früheren Darstellung oder in dem sich allmählich bildenden) eintröpfeln. Man erhält das Gemisch in gelindem Sieden, giefst das Destillat in die Retorte zurück (um das freie Jod zu entfernen) und destillirt endlich das Allyljodid ab. Die wässerige Schicht des Destillates enthält Allylalkohol, den man daraus durch Zusatz von K_2CO_3 abscheidet. Das Allyljodid wird vom beigemengten Allylalkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser befreit (Béhal, *Bl.* 47, 876). — 160 Thle. Allylalkohol werden mit 254 g Jod und 20 g rothem Phosphor gemengt und nach 24 Stunden (im Kohlensäurestrome) destillirt (Tollens, Henninger, *A.* 156, 156).

Siedep.: 101,5—102° bei 734 mm; spec. Gew. = 1,848 bei 12°. Siedep.: 102,5 bis 102,8° (i. D.); spec. Gew. = 1,8293 bei 23°; Ausdehnungskoëfficient: Zander, *A.* 214, 145. Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 661. Verbindet sich direkt mit Quecksilber. Mit Chlorjod entsteht $C_3H_5ClJ_2$. Brom bildet Tribromhydrin. Liefert beim Erhitzen mit $HgBr_2$ auf 200°: HBr, C_3H_8 und Kohle (Montgolfier, Giraud, *J.* 1879, 482). Mit Natrium entsteht Diallyl C_6H_{10}. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allyljodid mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen. Auch beim Erhitzen von 1 Thl. Allyljodid mit 4 Thln. Bleiglätte, im Rohr, auf 130 bis 150° entsteht Propylen (Béhal, *Bl.* 48, 790). Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Allyljodid entsteht zunächst Propylenjodid, das, namentlich beim Erwärmen, in Propylen und Jod zerfällt. Ueberschüssiger Jodwasserstoff verwandelt dann das Propylenjodid, sowie das frei werdende Propylen in Isopropyljodid (Malbot, *A. ch.* [6] 19, 355). Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit 20 Thln. Wasser, glatt in HJ und Allylalkohol (Niederist, *A.* 196, 350).

2, 3-Dijodpropylen $C_3H_4J_2$. ***Allylenjodid*** $CH_3.CJ:CHJ$. *B.* Aus Allylen und einer Lösung von Jod in KJ an der Sonne (Oppenheim, *Bl.* 4, 434). — Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 2,62 bei 0°.

Trijodpropylen $C_3H_3J_3$. 1. ***Jodallylenjodid*** $CH_3.CJ:CJ_2$ (?). *B.* Aus Allylensilber und ätherischer Jodlösung (Liebermann, *A.* 135, 273). — Nadeln; zersetzt sich leicht am Lichte. Schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei 78°. Sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_3H_3J. Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und ist daher wahrscheinlich Trijodpropan $C_3H_5J_3$.

2. ***1, 2, 3-Trijodpropylen, Propargyltrijodid*** $CHJ:CJ.CH_2J$. *B.* Aus Propargyljodid und Jod (Henry, *B.* 17, 1132). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 40—41°. Schwer löslich in Aether, leicht in CS_2.

Chlorjodpropylen C_3H_4ClJ. 1. ***2-Chlor-1-Jodpropylen, α-Chlorallyljodid*** $CH_2:CCl.CH_2J$. *B.* Beim Erhitzen von α-Epidichlorhydrin mit KJ auf 100° (Romburgh, *B.* 1, 237). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 95° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,913 bei 15°. Verbindet sich mit Quecksilber. Liefert mit Kali oder Silberoxyd α-Chlorallylalkohol.

2. ***3-Chlor-1-Jodpropylen, β-Chlorallyljodid*** $CHCl:CH.CH_2J$. *B.* Durch Erhitzen von β-Epidichlorhydrin mit CaJ_2 auf 100° (Romburgh). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 162° (i. D.). Spec. Gew. = 1,97 bei 18°. Liefert mit KHO β-Chlorallylalkohol. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer in Tafeln krystallisirenden Verbindung, die sich sehr leicht in kochendem Alkohol löst.

Beim Erhitzen von Allylidenchlorid mit CaJ_2 auf 100° entsteht ein Körper C_3H_4ClJ, der sehr wahrscheinlich identisch mit β-Chlorallyljodid ist (Romburgh).

Dibromjodpropylen C_3H_3JBr (wahrscheinlicher $C_3H_5JBr_2$). *B.* Aus Jodallylen C_3H_3J und Brom (Liebermann, *A.* 135, 275). — Schweres Oel. Verbindet sich nicht mit Brom.

3. Derivat der Butylene C_4H_8.

Crotyljodid C_4H_7J. *B.* Beim Behandeln von Butenylglycerin $C_4H_{10}O_3$ mit Jod und Phosphor (Lieben, Zeisel, *M.* 1, 836). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 131 bis 133°. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisirten Verbindung.

4. Derivat der Amylene C_5H_{10}.

Jodamylen C_5H_9J. Siehe Valerylenhydrojodid S. 132.

5. Derivate der Hexylene C_6H_{12}.

Jodhexylen $C_6H_{11}J$. 1. ***Aus Pinakon.*** *B.* Beim Erhitzen von Pinakonhydrat mit HJ auf 160°, neben Pinakolin (Bouchardat, *Z.* 1871, 699). — Siedep.: 142—145°.

Geht mit Zn und HCl in Hexylen über. Brom giebt einen krystallisirten Körper $C_6H_{10}Br_4$.

2. ***2-Jod-5-Hexen*** $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Diallyl und koncentrirtem HJ, neben dem Dihydrojodid; aus dem Dihydrojodid und Zinnnatrium (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 168). — Flüssig. Siedep.: 57—58° bei 10 mm (GRINER, *thèse*). Siedet nicht unzersetzt bei 164—166°; spec. Gew. = 1,497 bei 0° (W.). Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in AgJ, Diallyl, Hexylen, Diallylhydrat $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 130—140°) und Diallyläther $C_{12}H_{22}O$ (= $[C_6H_{11}]_2O$?) (Siedep.: 180°). Alkoholisches Kali erzeugt zwei Allylpropenyle C_6H_{10} und Dipropenyl C_6H_{10}.

3. ***Hexenyljodid.*** Siehe Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

6. Tetramethylenpropyljodid $C_7H_{13}J = C_2H_5.CHJ.\overset{CH_2.CH_2}{\dot{C}H.\dot{C}H_2}$. *B.* Beim Aufkochen von 7,6 g $C_2H_5.CH(OH).CH:C_3H_6$ mit 40 g HJ (spec. Gew. = 1,96) (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 57). — Flüssig. Siedep.: 105—107° bei 80 mm.

7. Methyl-α-Jodäthylpentamethylen $C_8H_{15}J = \begin{matrix} CH(CH_3).CH.CHJ.CH_3 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei ½stündigem Kochen des entsprechenden Alkohols $CH_3.CH\langle\begin{matrix} CH.CH(OH).CH_3 \\ C_3H_6 \end{matrix}$ mit HJ (spec. Gew. = 1,96) (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 249). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 155—160° bei 90 mm. Wird durch Erhitzen mit HJ in den Kohlenwasserstoff C_8H_{16} umgewandelt.

8. Jodononylen $C_9H_{19}J$. 1. ***Jodononaphten.*** *B.* Aus Chlornononaphten und konc. HJ bei 160° (KONOWALOW, *Ж.* 22, 123). — Flüssig. Siedep.: 108—111° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,4228 bei 0°; 1,4041 bei 20°. Silberoxyd erzeugt wesentlich C_9H_{16}.

2. ***α-Jodäthylmethylhexamethylen*** $CH_2\langle\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2 —— CH_2 \end{matrix}\rangle CH.CHJ.CH_3$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° des entsprechenden Alkohols $C_7H_{13}.CH(OH).CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 23). — Flüssig. Siedep.: 178—180° bei 110 mm.

3. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

1. Derivate des Acetylens.

Jodacetylen $C_2HJ = CH:CJ$. Entsteht, neben einer flüssigen Verbindung, bei mehrtägigem Durchleiten von Acetylen durch ein Gemisch aus 25 g Jod, 50 g Jodsäure und etwas absol. Alkohol (PATERNÒ, PERATONER, *G.* 19, 587). — Flüssig. Siedep.: 29—32°. Verbindet sich, in eisessigsaurer Lösung, leicht mit HJ zu festem Acetylenjodid $C_2H_2J_2$.

Beim Erhitzen des Baryumsalzes der Jodpropiolsäure im Dampfstrome entsteht ein polymeres (?) Jodacetylen (BAEYER, *B.* 18, 2274). $C_3HJO_2 = C_2HJ + CO_2$. — Aeußerst unangenehm riechende Krystalle (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wandelt sich, beim Aufbewahren, in eine polymere Modifikation um. — Sehr giftig.

Dijodacetylen $C_2J_2 = CJ:CJ$. *B.* Beim Schütteln von Acetylensilber mit einer ätherischen Jodlösung (BEREND, *A.* 135, 258; BAEYER, *B.* 18, 2275). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. Wandelt sich am Lichte, schneller beim Erwärmen im Wasserbade, in eine polymere Modifikation um. Liefert mit überschüssiger, ammoniakalischer Kupferchlorürlösung Cu_2J_2 und Acetylenkupfer. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung desselben entstehen Krystalle $C_2H_2Br_2J_2$, die gegen 100° schmelzen (BEREND). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine, mit Alkohol versetzte, ätherische Lösung von Dijodacetylen bilden sich äußerst leicht zersetzbare Krystalle $C_2H_3J_2(NO_2)$. Diese Krystalle verlieren nach einigen Wochen allen Stickstoff und hinterlassen Trijodäthylen C_2HJ_3.

2. Derivate der Allylene C_3H_4.

Jodallylen C_3H_3J. 1. ***α-Jodallylen*** $CH_3.C:CJ$ (?). *B.* Beim Schütteln von Allylensilber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (LIEBERMANN, *A.* 135, 270). — Stechend riechendes Oel; Siedep.: 98°; spec. Gew. = 1,7. In Alkohol fast unlöslich. Entwickelt mit Zink und Salzsäure Allylen. Nimmt sehr langsam zwei Atome Jod auf und ist daher vielleicht β-Jodpropylen.

2. ***1-Jodpropin, Propargyljodid*** $CH:C.CH_2J$. *B.* Aus Propargylbromid und NaJ (HENRY, *B.* 17, 1132). — Flüssig. Siedep.: 115°. Spec. Gew. = 2,0177 bei 0°. Verbindet sich leicht mit Jod und mit Quecksilber. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Wasser. Bei der Darstellung von Propargyljodid aus Propargylalkohol, Jod und Phosphor entsteht gleichzeitig wenig eines in Wasser unlöslichen Oeles $(C_3H_3J_2)_2.HPO_3$ (?) (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

3. Derivat der Pentine C_5H_8.

1-Jod-3-Methyl-1-Butin, Jodisopropylacetylen $C_5H_7J = (CH_3)_2.CH.C:CJ$. *B.* Aus Isopropylacetylensilber und einer Lösung von Jod in KJ (ELTEKOW, *Ж.* 9, 225). — Flüssig. Siedep.: 140°. Giebt, beim Erhitzen mit Natriumalkoholat, wieder Isopropylacetylen.

4. Derivat der Hexine C_6H_{10}.

Tetrajodhexin $C_6H_6J_4$. ***Dipropargyltetrajodid.*** Siehe Dipropargyl C_6H_6 S. 140.

4. Jodderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Jodsanton $C_{15}H_{25}J$. Siehe Santon $C_{15}H_{26}$ S. 139.

5. Jodderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Dijoddiacetylen $C_4J_2 = CJ:C.C:CJ$. *B.* Beim Behandeln von Diacetylensilber mit einer wässerigen Lösung von Jod in KJ (BAEYER, *B.* 18, 2276). Man presst den gebildeten Niederschlag ab, übergiefst ihn mit einigen Tropfen Alkohol und schüttelt ihn wiederholt mit Aether aus. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 101°. Explodirt sehr heftig beim Erhitzen. Wandelt sich, beim Aufbewahren, in eine polymere Modifikation um. Liefert, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, Cu_2J_2 und Diacetylenkupfer.

III. Nitroso- und Nitroderivate.

A. Nitrosoderivate.

Unter Nitrosoverbindungen versteht man solche, in denen die Gruppe NO enthalten ist. Sie entstehen, wie z. B. Nitrosodiäthylamin $N(C_2H_5)_2.NO$, vermittelst salpetriger Säure. Durch Behandeln von Aldehyden und Ketonen mit Hydroxylamin entstehen Verbindungen, welche, ihrer Zusammensetzung nach, als Nitrosoverbindungen aufgefasst werden können.

$$CH_3.CHO + NH_2.OH = CH_3.CH_2.NO + H_2O.$$
$$CH_3.CO.CH_3 + NH_2.OH = CH_3.CH(NO).CH_3 + H_2O.$$

Allein das Verhalten dieser Körper spricht mehr dafür, dass es Isonitrosoverbindungen sind:

$$CH_3.CH_2.NO = CH_3.CH:N.OH \qquad CH_3.CH(NO).CH_3 = (CH_3)_2.C:N.OH.$$

Diese Derivate sind daher bei den Aldehyden, resp. Ketonen beschrieben.

B. Nitroderivate.

I. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Vereinigung der salpetrigen Säure mit Alkoholen, nach der Gleichung $C_nH_{2n+1}.OH + HNO_2 = C_nH_{2n+1}NO_2 + H_2O$, kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder lagert sich die NO_2-Gruppe vermittelst des Sauerstoffes oder vermittelst des Stickstoffes an das Alkyl C_nH_{2n+1}.

$$\text{I. } CH_3.OH + \overset{III}{N}O.OH = \overset{III}{N}O.OCH_3 + H_2O.$$
$$\text{II. } CH_3.OH + H\overset{V}{N}O_2 = CH_3.\overset{V}{N}O_2 + H_2O.$$

Diejenigen Verbindungen, in welchen der Stickstoff der NO_2-Gruppe am Alkyl haftet — die Nitrokarbüre — werden bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Alkyljodiden erhalten. Dabei ist aber die Natur des Jodids von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaktion. Aus $AgNO_2$ und Aethyljodid entsteht, aufser Nitroäthan, auch noch Salpetrigsäureäthylester, und dasselbe findet bei den nächsten Homologen des Aethyljodids statt. Tertiäres Butyljodid giebt aber wesentlich Salpetrigsäureester und nur sehr wenig Nitrobutan. Eine Spaltung des Jodids in C_nH_{2n} und HJ bei diesen Reaktionen anzunehmen, sowie eine darauf folgende Anlagerung von HNO_2 an C_nH_{2n} (TSCHERNIAK, *A.* 180, 157) ist unwahrscheinlich. Dann dürfte nämlich aus Propyljodid (und $AgNO_2$) nur Isopropylnitrit entstehen, weil bei der Addition von Säuren an die Homologen des Aethylens stets Ester von sekundären (oder tertiären) Alkoholen resultiren. Im vorliegenden Falle erhält man aber Propylnitrit und Nitropropan (V. MEYER, FORSTER, *B.* 9, 529).

Die Nitrokarbüre sind Flüssigkeiten mit bedeutend (um 80—90°) höherem Siedepunkte, wie die isomeren Nitrite. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bleibt der Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, und es entstehen daher Alkoholbasen.

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3.NO_2} + H_6 = \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3.NH_2} + 2\,H_2O$$

Die Nitrogruppe verhält sich in den Nitrokarbüren wie ein stark saures Radikal, so dass der neben ihr befindliche Wasserstoff leicht durch Metalle — aber auch durch Haloïde oder die Nitrogruppe — vertreten werden kann. Merkwürdiger Weise kann aber nie mehr als ein Atom Wasserstoff auf einmal ersetzt werden. Besonders leicht erfolgt die Vertretung durch Natriumäthylat, weil die entstehenden Natriumsalze in Alkohol wenig löslich sind und daher sofort ausfallen.

$$CH_3.CH_2(NO_2) + NaOH = CH_3.CH.Na(NO_2) + H_2O.$$
$$CH_3NO_2 + NaOH = CH_2Na.NO_2 + H_2O.$$

Primäre Nitrokarbüre zerfallen, beim Erhitzen mit konc. Potaschelösung, in KNO_2, Nitrile und Isoxazole. $4\,CH_3.CH_2.NO_2 = 2\,HNO_2 + CH_3.CN + (CH_3)_3C_3NO + 3\,H_2O.$

Primäre $R.CH_2(NO_2)$ und sekundäre $RR_1CH(NO_2)$ Nitrokarbüre enthalten vertretbaren Wasserstoff. In den tertiären Nitrokarbüren $R_3.C(NO_2)$ enthält aber der mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenstoff keinen Wasserstoff, und diese Körper sind daher indifferent, unlöslich in Alkalien und nicht mit Basen verbindbar.

Durch Behandeln der Alkalisalze mit Chlor oder Brom treten Haloïde an die Stelle des Metalls, und es entstehen neue Substitutionsprodukte der Nitrokarbüre.

$$CH_3.CHNa.NO_2 + Br_2 = CH_3.CHBr.NO_2 + NaBr$$
$$(CH_3)_2.CNa.NO_2 + Br_2 = (CH_3)_2.CBr.NO_2 + NaBr.$$

Bei einem sekundären Nitrokarbür entsteht auf diese Weise ein indifferenter Körper. Das Substitutionsprodukt des primären Nitrokarbürs ist aber eine starke Säure, die sich leicht mit Basen verbindet:

$$CH_3.CHBr.NO_2 + NaOH = CH_3.CNa.Br.NO_2 + H_2O.$$

Aus dem Metallsalze können durch Chlor und Brom abermals neue Derivate ($CH_3.CBr_2.NO_2$ u. s. w.) dargestellt werden.

Ein primäres Nitrokarbür liefert demnach, bei abwechselndem Behandeln mit Brom und Kalilauge, zwei Bromnitroderivate, von denen das Monobromderivat saure Eigenschaften besitzt, das Dibromderivat aber indifferent ist. Ein sekundäres Nitrokarbür liefert nur ein indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrokarbüre geben überhaupt kein Bromderivat.

Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° zerfallen die primären Nitrokarbüre glatt in Hydroxylamin und eine Fettsäure, während die sekundären Nitrokarbüre hierbei verharzen (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163).

$$CH_3.CH_2.NO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O.$$

Nitromethan liefert, beim Erhitzen auf 200° mit substituirten Alkoholen, Ameisenester dieser Alkohole, z. B. mit Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2.OH$ den Ester $CHO_2.C_3H_5Cl_2$. Wahrscheinlich verhalten sich die Homologen in gleicher Weise, so dass also z. B. mit Nitroäthan Essigsäureester entstehen werden (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 32).

Primäre Nitrokarbüre verbinden sich (bei 160°) mit Aldehyden (Bittermandelöl), unter Wasseraustritt:

$$C_6H_5.CHO + CH_3(NO_2) = C_6H_5.CH:CH(NO_2) + H_2O.$$

Salpetrige Säure wirkt, in statu nascendi, ein zweites Mal auf primäre und sekundäre Nitrokarbüre ein und erzeugt Nitrolsäuren und Pseudonitrole. Dieselben

haben wiederum entweder den Charakter einer Säure oder sind indifferent, je nachdem sie aus einem primären oder sekundären Nitrokarbür entstanden sind.

$$CH_3.CH_2.NO_2 + HNO_2 = CH_3.CH(NO).NO_2 + H_2O$$
Aethylnitrolsäure

$$(CH_3)_2.CH.NO_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.C(NO).NO_2 + H_2O$$
Isopropylnitrol.

Die Nitrolsäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitrokarbüre. $CH_3.CBr_2.NO_2 + NH_3O = CH_3.CH(NO).NO_2 + 2HBr$. Die Nitrolsäuren sind meist fest und lösen sich in Alkalien mit rother Farbe (charakteristische Reaktion). Ihre Salze sind wenig beständig. Koncentrirte Schwefelsäure zerlegt die Nitrolsäuren in Stickoxydul und eine Fettsäure.

$$CH_3.CH(NO)(NO_2) = CH_3.CO_2H + N_2O.$$

Von Natriumamalgam werden die Nitrolsäuren in Azaurolsäuren $C_nH_{2n}N_4O_2$ umgewandelt (s. S. 203, 206).

Die Pseudonitrole $R_2.C(NO).NO_2$ entstehen leichter durch Behandeln von Ketoximen, in ätherischer Lösung, mit flüssiger Untersalpetersäure (SCHOLL, *B.* 21, 508). $2(CH_3)_2.C:N.OH + 3NO_2 = 2(CH_3)_2.C(NO).NO_2 + NO + H_2O$. Sie sind ebenfalls fest; beim Erhitzen schmelzen sie zu einer blauen Flüssigkeit (charakteristisch).

Lässt man nicht freie salpetrige Säure auf die Nitrokarbüre einwirken, sondern behandelt man Bromnitrokarbüre mit Kaliumnitrit und Kalilauge, so resultiren Dinitrokarbüre.

$$CH_3.CHBr(NO_2) + KNO_2 + KOH = CH_3.CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O.$$

Dieselben Körper entstehen durch Oxydation der Pseudonitrole mit CrO_3, in essigsaurer Lösung:

$$(CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + O = (CH_3)_2.C(NO_2)_2$$

und durch Oxydation von Ketonen $(C_nH_{2n+1})_2CO$ oder von alkylirten Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ mit Salpetersäure. Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ oder Methylacetessigsäureäthylester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ geben hierbei Dinitroäthan $C_2H_4(NO_2)_2$, Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ giebt Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ u. s. f. Natürlich hat ein Dinitrokarbür $R.CH(NO_2)_2$ stark saure Eigenschaften, während ein Dinitroderivat, das keinen Wasserstoff neben den Nitrogruppen enthält, z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$, ein indifferenter Körper ist.

Bei der Reduktion eines sauren Dinitrokarbürs (mit Zinn und Salzsäure) werden Hydroxylamin und ein Aldehyd gebildet, die aber zum gröſsten Theil gleich weiter aufeinander einwirken und schlieſslich NH_3 und eine Fettsäure liefern:

$$\text{I. } CH_3.CH(NO_2)_2 + H_8 = CH_3.CHO + 2NH_3O + H_2O$$
$$\text{II. } CH_3.CHO + NH_3O = CH_3.CO_2H + NH_3,$$

während ein neutrales Dinitrokarbür hierbei Hydroxylamin und ein Keton liefert:

$$(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + H_8 = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O.$$

Magnetisches Drehungsvermögen der Nitroderivate: PERKIN, *Soc.* 55, 687.

I. Derivate des Methans CH_4.

Nitromethan (Nitrocarbol) $CH_3.NO_2$. *B.* Aus CH_3J und $AgNO_2$, wobei auch Methylnitrit (BEWAD, *Ж.* 24, 126) entsteht (V. MEYER, *A.* 171, 32). Durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit (PREIBISCH, *J. pr.* [2] 8, 316). $CH_2Cl.CO_2K + NO_2K + H_2O = CH_2(NO_2).CO_2K + KCl + H_2O = CH_3.NO_2 + KHCO_3 + KCl$.

Oel. Siedep.: 101—101,5° bei 764,7 mm; spec. Gew. = 1,0236 bei 101°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567); = 1,1580 bei 4°; = 1,1441 bei 15°; = 1,1330 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 687). Giebt mit alkoholischem Aetznatron einen, aus feinen Nadeln bestehenden, Niederschlag $CH_2(NO_2)Na + C_2H_6O$. Diese Verbindung verliert über Schwefelsäure den Alkohol; ihre wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Der mit $HgCl_2$ erhaltene gelbe Niederschlag explodirt, im trocknen Zustande, beim Reiben mit groſser Heftigkeit. (Die homologe C_2H_5-Verbindung ist nicht explosiv.) Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin. $2CH_3NO_2 + H_2SO_4 = 2CO + 2NH_3O.H_2SO_4$ (P.). Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 150° werden Hydroxylamin und Ameisensäure gebildet (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 164). Erhitzt man mit Salzsäuregas gesättigtes Nitromethan, im Rohr, auf 130°, so erfolgt Spaltung nach der Gleichung: $CH_3.NO_2 + HCl = CO_2 + NH_4Cl$ (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 35). Bei der

Reduktion mit (1 Mol.) $SnCl_2$ entstehen Methylamin und β-Methylhydroxylamin. Liefert mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ die Verbindung $C_6H_5.CH:CH.NO_2$.

Methazonsäure $C_2H_4N_2O_3$ (= $2CH_3NO_2 - H_2O$). Ihr Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron. Die freie Säure bildet wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 58—60°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen (LECCO, *B.* 9, 705).

Methylnitrolsäure $CH_2N_2O_3 = CH_2(NO_2)(NO)$ entsteht, wie die Aethylnitrolsäure, aus Nitromethan, Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei 0° (TSCHERNIAK, *A.* 180, 166). — *D.* Man mischt die Lösungen von 1 g Nitromethan in 10 ccm Wasser und 1,6 g KNO_2 in 1,6 g Wasser, giebt Eis hinzu und dann 1,5 g Vitriolöl, das vorher mit Eis verdünnt worden ist. Nun wird abgekühlte Kalilauge zugetröpfelt, bis die Rothfärbung nicht mehr zunimmt, und dann verdünnte H_2SO_4, bis die Lösung nur noch einen Stich ins Gelbe besitzt. Man schüttelt hierauf dreimal mit $^1/_6$ Vol. Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung an der Luft (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 334).

In Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 64°. Lässt sich höchstens 24 Stunden lang aufbewahren. Zerfällt beim Erhitzen in N, NO_2 und Ameisensäure und, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in N_2O und Ameisensäure.

Methylazaurolsäure $C_2H_4N_4O_2 = CH_2(NO).N:N.CH_2(NO)$. *B.* Aus Methylnitrolsäure und Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 328). — Amorphes, gelbes Pulver. Verpufft oberhalb 100° ohne zu schmelzen.

Dinitromethan $CH_2N_2O_4 = CH_2(NO_2)_2$. *B.* Das Salz $CH(NO_2)_2K$ entsteht beim Einleiten von H_2S in eine mit NH_3 versetzte, koncentrirte wässerige Lösung des Kaliumsalzes des Bromdinitromethans (VILLIERS, *Bl.* 41, 282). Zerreibt man dieses Salz mit einer Lösung von K_2SO_3, der etwas K_2CO_3 zugesetzt ist, so resultrirt ein Doppelsalz von Dinitromethankalium und K_2SO_4 (VILLIERS).

Das Salz $CH(NO_2)_2K$ bildet hellgelbe, glänzende Krystalle. Explodirt heftig beim Erhitzen auf 100° und auch beim Uebergiefsen mit verdünnten Säuren. Liefert mit Brom Bromdinitromethankalium. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung von $KH.CO_3$ (V., *Bl.* 43, 322). — $8CH(NO_2)_2.K + 3K_2SO_4$. Gelbliche Krystalle.

Trinitromethan (Nitroform) $CHN_3O_6 = CH(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser entsteht das Ammoniaksalz des Nitroforms (SCHISCHKOW, *A.* 103, 364). $C(NO_2)_3.CN + 2H_2O + C(NO_2)_3H.NH_3 + CO_2$. — Das freie Nitroform bildet weifse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 15°. Starke Säure. Explodirt beim raschen Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es NH_3, $NH_2(OH)$, CNH und wenig N_2O (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 172).

Tetranitromethan (Nitrokohlenstoff) $CN_4O_8 = C(NO_2)_4$. *B.* Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure (SCHISCHKOW, *A.* 119, 248). — Weifse, bei 13° schmelzende Krystalle, die bei 126° unzersetzt sieden. Unlöslich in Wasser; nicht entzündlich.

Chlornitromethan $CH_2Cl(NO_2)$. *B.* Aus Natriumnitromethan und Chlorwasser (TSCHERNIAK, *B.* 8, 608). — Oel. Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,466 bei 15°. Löslich in 20 Theilen H_2O, leicht löslich in Kalilauge.

Chlordinitromethan $CHClN_2O_4 = CHCl(NO_2)_2$. *B.* Das Kaliumsalz dieser Verbindung entsteht beim Behandeln von Chlorbromdinitromethan mit alkoholischem Kali (LOSANITSCH, *B.* 17, 849) und aus Dinitromethan mit Chlor und Kali (VILLIERS, *Bl.* 43, 323).

$K.CClN_2O_4$. Grofse, gelbe Krystalle. Explodirt bei 145°. Leicht löslich in warmem Wasser, wenig in Alkohol. Leitet man Chlor in die wässerige Lösung, so entsteht Dichlordinitromethan.

Dichlordinitromethan $CCl_2N_2O_4 = CCl_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Destillation von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit koncentrirter HNO_3 (MARIGNAC, *A.* 38, 16). Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Chlordinitromethan (LOSANITSCH, *B.* 17, 849). Man übergiefst 200 g rohes Naphtalintetrachlorid mit 400 ccm rauchender Salpetersäure und destillirt, sobald die heftige Reaktion vorüber ist, so lange, bis der Rückstand stark zu schäumen anfängt. Dann wird das Destillat mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und für sich destillirt (RASCHIG, *B.* 18, 3328). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen Dämpfe die Augen reizen. Siedep.: über 100°; spec. Gew. = 1,685 bei 15°. Liefert mit salzsaurem Zinnchlorür Hydroxylamin (R.).

Trichlornitromethan (Chlorpikrin) $CCl_3(NO_2)$. *B.* Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 66, 241). Bei der Destillation von Wein-

geist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (Kekulé, *A.* 101, 212). Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Chloral (Kekulé, *A.* 106, 144) oder auf $CHCl_3$ (Mills, *A.* 160, 117). Bei der Einwirkung von Chlor auf Nitranilsäure $(OH)_2C_6(NO_2)_2O_2$ (Levy, Jedlicka, *A.* 249, 86). — *D.* 45 Theile frischer Chlorkalk, mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Theilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaktion vorüber ist, destillirt man das Chlorpikrin ab (Hofmann, *A.* 139, 111).

Flüssig. Siedep.: 112,8° bei 743 mm (Cossa, *J.* 1872, 298); 111,91° (kor.); spec. Gew. = 1,69225 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Thorpe, *Soc.* 37, 198. Fast unlöslich in Wasser. 1 Vol. Alkohol (von 80,5 %) löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (Cossa). Besitzt einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin. Salzsaures Zinnchlorür wirkt nach der Gleichung: $C(NO_2)Cl_3 + 6H = CNCl + 2HCl + 2H_2O$ (Raschig, *B.* 18, 3326). Giebt mit K(CN): $C(NO_2)Cl(CN)_2$. Giebt mit Natriumalkoholat Orthokohlensäureäther und mit alkoholischem Ammoniak Guanidin. Verhalten gegen Kaliumdisulfit: Geisse, *A.* 109, 284.

Verbindung $C(NO_2)Cl_3.2H_2S + 23H_2O$: Forcrand, *A. ch.* [5] 28, 23.

Bromnitromethan $CH_2Br(NO_2)$. *B.* Aus Natriumnitromethan und Brom (Tscherniak, *A.* 180, 128). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit, von heftigem Geruche (wie Chlorpikrin). Siedep.: 143—144°. In Wasser unlöslich. Starke Säure. Das Kalisalz giebt mit Brom (neben in Natron unlöslichem Brompikrin) Dibromnitromethan.

Bromdinitromethan $CHBrN_2O_4 = CHBr(NO_2)_2$. *B.* Beim Destilliren von α-Dibromcampher mit koncentrirter Salpetersäure (Kachler, Spitzer, *M.* 4, 558). Beim Erhitzen von α-Dibromhydrin mit Salpetersäure (spec. Gew.: = 1,48) (Aschan, *B.* 23, 1829). Das Kaliumsalz entsteht aus Bromdinitromethan und alkoholischem Kali (K., Sp.) und aus Dibromdinitromethan und alkoholischem Kali (Villiers, *Bl.* 37, 452; Losanitsch, *B.* 16, 51). — Stechend riechendes Oel. Sehr unbeständig; zersetzt sich unter Bildung von CBr_4.

$K.CBr(NO_2)_2$. Trikline, gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit intensiv gelber Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. = 1,25 bei 14° (V.). Explodirt gegen 147—150°. Liefert mit Säuren Dibromdinitromethan (Losanitsch); scheidet mit Säuren Bromdinitromethan und CBr_4 aus (Kachler, Spitzer, *B.* 16, 1312). Wird von SO_2, von Natriumamalgam oder von Zink und Alkali zerlegt nach der Gleichung: $CHBr(NO_2)_2 + H_{12} = CNH + NH_3 + HBr + 4H_2O$ (Villiers, *Bl.* 41, 282). Mit Schwefelammonium entsteht Dinitromethan. — $Ag.CBr(NO_2)_2$. Glänzende, goldgelbe Nadeln, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ (V., *Bl.* 43, 323).

Bromtrinitromethan (Bromnitroform) $CBrN_3O_6 = CBr(NO_2)_3$. *B.* Aus Nitroform und Brom am Sonnenlicht (Schischkow, *A.* 119, 247). Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Wird unter 12° fest, zersetzt sich bei 140°; spec. Gew. = 2,8.

Dibromnitromethan $CH(NO_2)Br_2$. *B.* Aus Bromnitromethan mit Brom und Kali (Tscherniak, *A.* 180, 130). — Aeufserst stechend riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 155—160°. Destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Löslich in Natronlauge.

Dibromdinitromethan $CBr_2N_2O_4 = CBr_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von s-Tribromanilin mit koncentrirter Salpetersäure (Losanitsch, *B.* 15, 472). Beim Erhitzen von Aethylenbromid (Villiers, *Bl.* 37, 452), Bromphenol oder Dibrom-p-Toluidin (Losanitsch, *B.* 16, 51, 2731) mit rauchender Salpetersäure. — Schwach grünlichgelbes Oel. Erstarrt einige Grade über 0° krystallinisch. Riecht erstickend und die Augen zu Thränen reizend. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Entwickelt oberhalb 50° Brom. Unlöslich in Wasser, mischbar in Weingeist. Löst sich in Alkalien unter Bildung von gelben, explosiven Salzen $Me.CBr(NO_2)_2$. Wird von Zn + HCl nicht reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht nur das Salz $CBr(NO)_2.Na$ (L.). Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium NH_4Br.

Tribromnitromethan (Brompikrin) $CBr_3(NO_2)$. *B.* Aus Pikrinsäure und Bromkalk (Stenhouse, *A.* 91, 307; Groves, Bolas, *A.* 155, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (Meyer, Tscherniak, *A.* 180, 122). Bei der Einwirkung von Brom auf Nitranilsäure $(OH)_2C_6(NO_2)_2O_2$ (Levy, Jedlicka, *A.* 249, 85). — *D.* 4 Thle. CaO werden mit 50 Thln. H_2O übergossen, nach dem Erkalten, 6 Thle. Br allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Thl. Pikrinsäure. Das Gemenge wird rasch destillirt (G., B.).

Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei 10,25° schmelzen. Siedep.: 127° bei 118 mm (L., J.). Spec. Gew. = 2,811 bei 12,5° (G., B.). Giebt mit Brom: CBr_4.

Chlorbromdinitromethan $CClBrN_2O_4 = CClBr(NO_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes von Bromdinitromethan (Losanitsch,

B. 17, 848). — Gelbliches, erstickend riechendes, schweres Oel. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Kalilauge Chlordinitromethan.

Chlordibromnitromethan $CClBr_2(NO_2)$. *B.* Durch Lösen von $CH_2(NO_2)Cl$ in Kali und Versetzen mit Brom (TSCHERNIAK, *B.* 8, 610). — Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Oel; spec. Gew. = 2,421 bei 15°; in Kali unlöslich.

Joddinitromethan $CHJ(NO_2)_2$. Das Salz $K.CJ(NO_2)_2$ entsteht aus Dinitromethan mit Jod und Kali (VILLIERS, *Bl.* 43, 323). Das Salz bildet gelbe, orangeglänzende Tafeln. Es schwärzt sich rasch.

Chlordicyannitromethan $C_3ClN_3O_2 = C(CN)_2Cl(NO_2)$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorpikrin mit K(CN) und Alkohol (BASSETT, *Z.* 1866, 590). — Wurde nicht rein erhalten. Beim Versetzen mit Silberlösung fällt die Verbindung $3C_3ClN_3O_2.4AgNO_3$ als orangefarbenes Pulver nieder. — $C_3ClN_3O_2.3PbO$.

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Nitroäthan $C_2H_5NO_2 = CH_3.CH_2.NO_2$. [GEUTHER ertheilte dem Nitroäthan die Formel $CH_3.CO.NH_2.O$ (GÖTTING, *A.* 243, 105).] *B.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Silbernitrit entstehen Aethylnitrit und Nitroäthan in etwa gleicher Menge (V. MEYER, *A.* 171, 1; 175, 88). Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natriumnitrit entsteht wenig Nitroäthan, neben Aethylnitrit und Aldehyd (LAUTERBACH, *B.* 11, 1225).

D. In, durch Kochsalz und Eis gekühltes, Aethyljodid trägt man langsam die theorethische Menge (im Dunkeln bei 30—40° getrocknetes) Silbernitrit ein, indem man nach jedem Zusatz das Gefäfs verschliefst und umschüttelt. Bei jeder Erwärmung des Gemisches wird das Gefäfs sofort wieder ins Kältegemisch gebracht. Das Schütteln wird lange fortgesetzt; dann lässt man das Gefäfs einen Tag lang in kaltem Wasser stehen und destillirt hierauf erst aus dem Wasserbade und dann im Oelbade, im Kohlensäurestrome (GÖTTING, *A.* 243, 115). Man fraktionirt das Destillat und behandelt das unter 100° Siedende mit etwas $AgNO_2$ und destillirt.

Brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 113—114° bei 737,1 mm; spec. Gew. = 1,0583 bei 13° (M.). Siedep.: 114—114,8° bei 760,7 mm; spec. Gew. = 0,9329 bei 114,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567); = 1,0685 bei 4°; = 1,0561 bei 15°; = 1,0461 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 687). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 652. Verhält sich wie eine schwache Säure; giebt mit alkoholischem Natron (aber nicht mit Kali) einen Niederschlag von $C_2H_4(NO_2)Na$, aus dem, durch doppelte Umsetzung, andere Salze dargestellt werden können, z. B. mit Sublimatlösung das schön krystallisirende $C_2H_4(NO_2)HgCl$. Das Natriumsalz ist in Wasser äufserst löslich, aber sehr schwer in in Alkohol (charakteristische Reaktion). Es kann mit viel Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Für sich auf 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von NH_3, HNO_2 . . . Beim starken Erhitzen explodirt es. Von Eisenchlorid wird das Natriumsalz blutroth gefärbt. Methyljodid erzeugt aus dem Natriumsalz eine Verbindung C_4H_5NO, Aethyljodid liefert C_5H_7NO (s. u.). Beim Erhitzen von Nitroäthan mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 oder auch mit Alkalien entstehen Nitrite, Acetonitril und Trimethylisoxazol.

Nitroäthan wird von Natriumamalgam in Isoäthylnitrolsäure übergeführt. Durch Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Aethylamin über. Mit konzentrirter HCl auf 140° erhitzt, zerfällt es glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163). Rauchende Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Aethandisulfonsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$. Phosphorige Säure erzeugt bei 100° Essigsäure und Ammoniak (GEUTHER, *B.* 7, 1620). Acetylchlorid wirkt lebhaft auf Natriumnitroäthan ein und erzeugt salzsaures Hydroxylamin und eine ölige Säure, die durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt wird, vielleicht Diacethydroxamsäure $N(C_2H_3O)_2HO$ (KISEL, *Ж.* 14, 43). Mit Benzoylchlorid entstehen NaCl, Dibenzhydroxamsäure und Diacethydroxamsäure (?). Diese Säure liefert ein krystallinisches Kaliumsalz, das sich leicht in Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol löst. Ihr Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag (KISEL). Aus Nitroäthan, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ entsteht die Verbindung $C_6H_5.CH:C(NO_2).CH_3$.

Verbindung $C_2H_5(NO_2) + NH_3$. Tafeln, erhalten durch Einleiten bei —20° von trocknem Ammoniakgas in eine ätherische Nitroäthanlösung (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 59, 412).

Alkylderivate. Alkyljodide wirken auf Natriumnitroäthan, in der Wärme, ein, unter Bildung von Derivaten, die sich aber von zwei Mol. Nitroäthan ableiten (GÖTTING, *A.* 243, 121). $9C_2H_5.NO_2 + 6C_2H_5ONa + 6C_2H_5J = 6C_5H_7NO + 6C_2H_5.OH + 6NaJ +$

$3NH_2.OH + 9H_2O$. Man löst je 2 g Natrium in 20 g absol. Alkohol, giebt 10 g Nitroäthan und 14 g Alkyljodid (2 Mol. auf 3 Mol. Nitroäthan) hinzu und erhitzt das Gemisch, in zugeschmolzenen Röhren, im Wasserbade, bis der zähflüssige Brei verschwunden ist. Dann schüttelt man den Röhreninhalt, in Cylindern, mit dem doppelten Vol. Wasser, hebt das gebildete rothbraune Oel ab und schüttelt die wässerige Lösung mehrmals mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit dem Oele vereinigt, einmal mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit koncentrirter $CaCl_2$-Lösung gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird fraktionnirt und die zu hoch siedenden Antheile, vor der weiteren Rektifikation, mit verd. HCl gewaschen.

Methylderivat C_4H_5NO. Rothgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 150—160° (G., *A.* 243, 124).

Aethylderivat C_5H_7NO (G., *A.* 243, 117). Gelbliches Oel. Siedep.: 166—170°; spec. Gew. = 1,0102 bei 15°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt neutral.

Propylderivat C_6H_9NO. Gelbliches Oel. Siedep.: 175—178°; spec. Gew. = 0,9750 bei 15° (G., *A.* 243, 126). Viel beständiger als das Methyl- oder Aethylderivat.

Isobutylderivat $C_7H_{11}NO$. Rothgelbes Oel. Siedep.: 182—185° (G., *A.* 243, 128). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach Sokolow (*Ж.* 20, 579) liefert Natriumnitroäthan mit Alkyljodiden nur Trimethylisoxazol C_6H_9NO. Die Alkyljodide sind also ohne Einfluss, sie verringern nur die Ausbeute an Trimethylisoxazol. Dieser Körper entsteht lediglich infolge der Einwirkung von Alkoholen auf Natriumnitroäthan.

Aethylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3 = CH_3.CH(NO_2)(NO)$. *B.* Aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin, bei gewöhnlicher Temperatur; aus Natriumnitroäthan und salpetriger Säure (V. Meyer, *A.* 175, 98). Aethylnitrolsäure entsteht nicht durch Behandeln von Nitroäthan mit salpetriger Säure, auch nicht, wenn mit H_2SO_4 versetztes Nitroäthan zu KNO_2 gegossen wird.

D. Zu 6 ccm Nitroäthan, das in einem Glascylinder befindlich ist, fügt man einige klare Eisstücke und dann 15 ccm Kalilösung (enthaltend 6,7 g KOH) und schüttelt bis zu völliger Lösung. Dann füllt man die Losung in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt ein und giefst 15 ccm Natriumnitritlösung (mit 8 g $NaNO_2$) hinzu. Durch eingelegte Eisstücke hält man die Lösung auf 0°, fügt verdünnte H_2SO_4 hinzu, bis die Lösung hellgelb oder farblos wird und salpetrige Säure entwickelt. Dann macht man die Lösung durch KHO alkalisch, fügt wieder H_2SO_4 hinzu, übersättigt abermals mit Kali und wiederholt dies abwechselnd dreimal. Endlich wird mit H_2SO_4 schwach angesäuert und dreimal mit $^1/_6$ des Volumens Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdunstet man an der Luft (V. Meyer, Constam, *A.* 214, 329).

Lichtgelbe, glänzende, zolllange, orthorhombische Krystalle (aus Wasser oder aus Aether). Schmeckt stark süfs, reagirt sauer; schmilzt bei 81—82° unter voller Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Untersalpetersäure und Stickstoff: $2CH_3.CH(NO_2)(NO) = 2CH_3.CO_2H + NO_2 + N_3$. — PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung. Zinn und Salzsäure bilden Hydroxylamin und Essigsäure (Meyer, Locher, *A.* 180, 170). Natriumamalgam liefert erst Aethylazaurolsäure und dann Essigsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Aethylnitrolsäure, mit überschüssiger koncentrirter H_2SO_4 übergossen, zerfällt in Stickoxydul und Essigsäure. Aethylnitrolsäure zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser. Liefert mit Brom und Kali Dibromnitroäthan. Mit Alkalien färbt sie sich roth. Ihre Salze sind meist unbeständig.

Isoäthylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitroäthan, bei 0°, mit Natriumamalgam (Kisel, *Ж.* 15, 91). Man lässt 25 Stunden bei 0° stehen, übersättigt dann bei —10° mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. — Prismen oder Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 75°. Riecht fruchtartig. Reagirt sauer und liefert mit Alkalien feste Salze. Löst sich in Alkalien ohne Rothfärbung.

Aethylazaurolsäure (Nitrosoazoäthan) $(C_2H_4N_2O)_2 = CH_3.CH(NO).N_2.CH(NO).CH_3$ (?). *B.* Beim Behandeln von Aethylnitrolsäure (V. Meyer, Constam, *A.* 214, 330) oder von Dinitroäthan (Ter Meer, *A.* 181, 14) mit Natriumamalgam. — *D.* Die Lösung von je 2 g Aethylnitrolsäure in 10 ccm Wasser wird in ein Kältegemisch aus Kochsalz und Eis gebracht und allmählich mit 45 g fünfprocentigem Natriumamalgam versetzt. Dann wird die vom Quecksilber abgegossene Lösung, unter starker Kühlung, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert. Die gefällte Aethylazaurolsäure wird abgesaugt, über H_2SO_4 getrocknet und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, fein verfilzte Nadeln; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, orangerothen Prismen. Schmilzt unter Verpuffung

bei 142°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Ligroïn. Löst sich in Alkalien mit intensiv orangerother Farbe; die gelbrothe Lösung in NH_3 hinterlässt, beim Verdunsten an der Luft, Krystalle der freien Säure. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Zn- und Pb-Salzen intensiv gelbe Niederschläge. Beim Erhitzen für sich zerfällt Aethylazaurolsäure in Stickstoff N_2O, und Aethylleukazon. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Hydroxylamin, Aethylleukazon, unter Entwickelung von Stickstoff und N_2O. Aethylleukazon entsteht auch bei der Einwirkung von koncentrirtem NH_3 auf Aethylazaurolsäure, während Kali oder Natron fast gar keine Einwirkung zeigen. Natriumamalgam erzeugt NH_3 und Aethylleukazon. $C_4H_8N_4O_2 + H_4 = C_4H_7N_3O + NH_3 + H_2O$. Mit Chromsäuregemisch erhält man CO_2 und Essigsäure.

Aethylleukazon $C_4H_7N_3O$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylazaurolsäure für sich oder beim Kochen mit Essigsäure oder verdünnter HCl; beim Behandeln von Aethylazaurolsäure mit koncentrirtem NH_3 oder mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 341). — Atlasglänzende Spiefse. Schmelzp.: 158—158,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure. Reagirt sauer. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen. — $Ba(C_4H_6N_3O)_2$ (bei 100°). Pulver. — $C_4H_7N_3O.AgNO_3$. Krystallinisch. Schwer löslich in heifsem Wasser. Sehr beständig. — $(C_4H_7N_3O)_2.H_2SO_4$. Glänzende durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 161,5°. Löslich in Alkohol von 90%.

Dinitroäthan $C_2H_4N_2O_4$. 1. ***1, 1-*** oder ***α-Dinitroäthan*** $CH_3.CH(NO_2)_2$. *B.* Bromnitro- oder Dibromnitroäthan, mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali vermischt, giebt einen Niederschlag von Dinitroäthankalium (TER MEER, *A.* 181, 1). $C_2H_4Br(NO_2) + KNO_2 + KHO = C_2H_3(NO_2)_2K + KBr + H_2O$. Beim Behandeln von Propion $(C_2H_5)_2CO$ mit koncentrirter Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 504). Beim Behandeln von Methylacetessigsäureäthylester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CHANCEL, *J.* 1883, 1079). — In Wasser etwas lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 185—186° (kor.); spec. Gew. = 1,3503 bei 23,5°. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd. — Dinitroäthan ist eine starke Säure. Das Kaliumsalz $CH_3.C(NO_2)_2K$ bildet gelbe, monokline Krystalle, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. 1 Thl. löst sich bei 0° in 29,12 Thln. Wasser; bei 20° in 14,51 Thln. und bei 40° in 9,56 Thln. Wasser (CHANCEL). Explodirt heftig durch den Schlag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert das K-Salz Aethylazaurolsäure. — $CH_3.C(NO_2)_2.Ag$. Kleine, gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser.

2. ***1, 2-*** oder ***s-Dinitroäthan (Aethylennitrit)*** $CH_2(NO_2).CH_2(NO_2)$. *B.* Man leitet Aethylen in wasserfreien Aether, in welchen gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, *J.* 1864, 480). — Vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 37,5°. Sublimirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.
Ist ein Nitrit?

Chlordinitroäthan $C_2H_3ClN_2O_4 = CH_3.CCl(NO_2)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salpetersäure auf 100° im Rohr (LAUTERBACH, *B.* 12, 677). — Flüssig.

Trichlortrinitroäthan $C_2Cl_3(NO_2)_3$ (?). Siehe Trichlornitroäthylen $C_2Cl_3(NO_2)$.

Tetrachlordinitroäthan $C_2Cl_4N_2O_4 = C_2Cl_4(NO_2)_2$. *B.* Aus C_2Cl_4 und flüssiger Untersalpetersäure (aus As_2O_3 und HNO_3 bereitet) bei 110—120° (KOLBE, *B.* 2, 326). — Krystallisirt aus Alkohol in federähnlichen Krystallen. Zersetzt sich bei 140°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Riecht wie Chlorpikrin. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. Mit mäfsig koncentrirtem, alkoholischem Kali entsteht ein krystallisirtes Salz $C_2Cl_3(NO_2)_2.OK$ (HOCH, KOLBE, *J. pr.* [2] 4, 60).

1, 1,-Bromnitroäthan $C_2H_4BrNO_2 = CH_3.CH(NO_2)Br$. *D.* Nitroäthan wird mit der äquivalententen Menge Kalilauge versetzt und allmählich in zwei Atome Brom gegossen (TSCHERNIAK, *A.* 180, 126). Freies Nitroäthan reagirt nicht mit Brom. — In Wasser unlösliche, bei 146—147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Schwache Säure; ihre Salze zersetzen sich schon in der Kälte, unter Bildung von Brommetall.

1, 1, 1-Bromdinitroäthan $C_2H_3BrN_2O_4 = CH_3.CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER, *A.* 181, 15). — Nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; liefert mit alkoholischem Kali $C_2H_3(NO_2)_2K$.

1,1,1-Dibromnitroäthan $C_2H_3Br_2NO_2 = CH_3.C(NO_2)Br_2$. *B.* Nitroäthan wird mit vier Atomen Brom vermischt und allmählich Kalilauge hinzugefügt, bis zur Entfärbung.

Die alkalische Lösung, mit Brom versetzt, giebt noch etwas Dibromnitroäthan (V. MEYER, *B.* 7, 1313). Aethylnitrolsäure wird mit Kali und Brom behandelt: $CH_3.CH(NO_2)(NO) + 4Br = CH_3.C(NO_2)Br_2 + HBr + NOBr$. Giefst man Brom (2 At.) in Kaliumnitroäthan, so entsteht nicht reines Bromnitroäthan, sondern man erhält einen Niederschlag von Nitro-, Bromnitro- und Dibromnitroäthan, weil das zunächst gebildete Bromnitroäthan — als stärkere Säure — das Nitroäthan aus der Kaliumverbindung abscheidet. Es entsteht daher Bromnitroäthankalium $[C_2H_4(NO_2)K + C_2H_4Br(NO_2) = C_2H_5(NO_2) + C_2H_3KBr(NO_2)]$, und Dieses reagirt sofort mit Brom: $C_2H_3KBr(NO_2) + Br_2 = C_2H_3(NO_2)Br_2 + KBr$ (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 114).

In Wasser unlösliche, bei 165° siedende Flüssigkeit. Indifferent. Löst sich nicht in Kali (Unterschied von Monobromnitroäthan).

Trichlornitroäthylenbromid $C_2Cl_3Br_2NO_2 = CCl_2Br.CClBr(NO_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlornitroäthylen mit Brom auf 140—150° (HOCH, *J. pr.* [2] 6, 95). — Krystalle. Zersetzt sich bei 120° unter Abgabe mit Brom.

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Nitropropan $C_3H_7NO_2$. 1. ***1-* oder *α-Nitropropan*** $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$. *B.* Aus Propyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, *A.* 171, 36). — Mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep.: 130,5—131,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0221 bei 4°; = 1,0108 bei 15°; = 1,0023 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 688). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 653. Beim Erhitzen mit schwachem, alkoholischem Kali auf 140° entsteht ein flüssiger Körper $C_9H_{15}NO$, der nicht unzersetzt bei 217—220° siedet; spec. Gew. = 0,961 bei 0° (SOKOLOW, *Ж.* 20, 498). — $Na.C_3H_6NO_2$. Weifses Pulver.

Propylnitrolsäure $C_3H_6N_2O_3 = CH_3.CH_2.CH(NO_2)(NO)$. *B.* Aus α-Nitropropankalium, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (MEYER, *A.* 175, 114). Aus salzsaurem Hydroxylamin und Dibromnitropropan (MEYER, LECCO, *B.* 9, 395). — Prismen, in Wasser und Aether sehr löslich. Schmelzp.: 60°. Bildet mit Alkalien eine rothe Lösung. Propylnitrolsäure schmeckt süfs, beifsend. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Propionsäure und Stickoxydul. Starke Säure, doch sind die Salze sehr unbeständig.

Propylazaurolsäure $(C_3H_6N_2O)_2 = CH_3.CH_2.CH(NO).N_2.CH(NO).CH_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Propylnitrolsäurelösung mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 333). — Rothe, durchsichtige, mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 127,5° zu einer farblosen Flüssigkeit. In Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich als Aethylazaurolsäure.

2. ***2-* oder *β-Nitropropan*** $CH_3.CH(NO_2)CH_3$. *B.* Aus Isopropyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, *A.* 171, 39). — Siedep.: 115—118° (*M.*) Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 654. Erstarrt mit alkoholischem Aetznatron. Wird beim Erhitzen mit koncentrirtem HCl auf 100° total zerstört.

3. ***Isonitropropan*** $C_3H_7NO_2$. *B.* Entsteht, neben β-Nitropropan, bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Silbernitrit (KISEL, *Ж.* 16, 135). Man lässt eine ätherische Lösung von Bromnitroäthan einige Stunden mit Zinkmethyl stehen und presst das Produkt in Wasser (BEVAD, *Ж.* 21, 48). — Flüssig. Siedep.: 43—44°. Wird von HCl heftig angegriffen. Uebergiefst man es, im Kältegemisch, mit einer Lösung von Salzsäuregas in Aether, so tritt leicht heftige Reaktion ein, die man durch 24stündiges Stehen in Eis hemmt. Es scheidet sich NH_4Cl aus, und im Aether gelöst bleibt das Salz $C_3H_3NO_2.HCl = (CHO)_2.C:NH.HCl$ (?) (KISEL, *Ж.* 16, 138). Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in heifsem Ligroïn, fast gar nicht in kaltem. Es krystallisirt in Tafeln. Schmelzp.: 96°. Mit Ag_2O scheidet das Salz sofort AgCl aus und liefert Oxalsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht NH_3, und es entstehen KCN und Oxalsäure.

Pseudopropylnitrol $C_3H_6N_2O_3 = CH_3.C(NO_2)(NO).CH_3$. *B.* 2-Nitropropan wird mit KNO_2 versetzt und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt, wobei die Flüssigkeit sich tiefblau färbt (MEYER, *A.* 175, 120). Beim Eintragen von (3 Mol.) NO_2 in die Lösung von 1 Thl. Acetoxim $(CH_3)_2.C:N.OH$ in 20 Thln. Aether (SCHOLL, *B.* 21, 508). Man lässt kalt stehen, solange noch Gas entweicht, wäscht dann mit Natron, trocknet über $CaCl_2$ und verdunstet an der Luft. — Monokline, in Wasser und Alkalien unlösliche Krystalle. Schmilzt bei 76° (*M.*), 67° (BEVAD, *B.* 24, 976) zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Aether löst nur Spuren. Zersetzt sich schon bei der Schmelztemperatur; verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Natriumamalgam wirkt nicht auf, in Wasser vertheiltes, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Pseudopropylnitrol ein, unter Abscheidung von $NaNO_2$.

Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von 2-Nitropropan mit Natriumamalgam, bei 0°, entsteht ein Körper $C_3H_6N_2O_3$, der sich ganz wie Pseudopropylnitrol verhält, aber bei 68° schmilzt (KISEL, *Ж.* 15, 93).

Dinitropropan $C_3H_6N_2O_4$. 1. ***1, 1-* oder *α-Dinitropropan*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$. *B.* Aus Bromnitropropan, alkoholischem Kali und KNO_2 (TER MEER, *A.* 181, 19). Bei der Oxydation von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503; vgl. *A.* 52, 296; 64, 331; KURTZ, *A.* 161, 208) oder von Methylpropylketon (CHANCEL, *J.* 1884, 1048) durch HNO_3. Beim Behandeln von Aethylacetessigsäure-Aethylester $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CHANCEL, *J.* 1883, 1079). — Bei 189° (kor.) siedendes Oel; spec. Gew. = 1,258 bei 22,5°. Starke, einbasische Säure. Zerfällt, beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, in Propionsäure und NO. Mit Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin. — Das Ammoniaksalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (Ch.). — $K.C_3H_5N_2O_4$. Seideglänzende Krystalle, schwer löslich in Alkohol (K.). 1 Thl. löst sich bei 0° in 33,4 Thln. Wasser, bei 20° in 17,98 Thln. und bei 40° in 9,9 Thln. Wasser (CHANCEL).

2. ***2, 2-* oder *β-Dinitropropan*** $CH_3.C(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudopropylnitrol auf 100°; durch Oxydation von Pseudopropylnitrol mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 147). Bei zehntägigem Kochen von Isobuttersäure oder auch von Isovaleriansäure (aus Valerianawurzel bereitet) mit HNO_3 (BREDT, *B.* 15, 2322). — Campherartige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (kor.) unzersetzt sieden. In Wasser sehr wenig löslich. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxylamin.

Dichlordinitropropan $C_3H_4Cl_2N_2O_4 = C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). *B.* Aus Allylendichlorid (durch Zerlegung von Butyrchloral entstanden, S. 160) und rauchender Salpetersäure (PINNER, *A.* 179, 49). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure: $C_3H_5Cl_3$ (Siedep.: 177—180°, = $CH_3.CHCl.CHCl_2$?), $C_3H_4Cl_3.NH_2$ und **Trichlornitropropan** $C_3H_4Cl_3(NO_2)$ (Siedep.: 190—195°).

Bromnitropropan $C_3H_6BrNO_2$. 1. ***1, 1-* oder *α-Bromnitropropan*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2)Br$ entsteht, neben Dibromnitropropan, aus 1-Nitropropan mit Aetzkali und Brom (V. MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 116). — Bei 160—165° siedendes, in Kali lösliches Oel.

2. ***2, 2-* oder *β-Bromnitropropan*** $CH_3.C(NO_2)Br.CH_3$. *B.* Aus 2-Nitropropan, Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 112). — In Alkalien unlösliches Oel, von stechendem Geruch. Siedep.: 148—150°.

1,1,1-Dibromnitropropan $C_3H_5Br_2NO_2 = CH_3.CH_2.C(NO_2)Br_2$. *B.* Aus 1,1-Bromnitropropan, Kali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 118). — In Kali unlösliches, bei 184—186° siedendes Oel. Liefert mit Hydroxylamin Propylnitrolsäure und HBr.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Nitrobutan $C_4H_9NO_2$. 1. ***1-* oder *α-Nitrobutan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(NO_2)$. *B.* Aus Normalbutyljodid und Silbernitrit (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083). — Siedep.: 151—152° (kor.). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 656.

2. ***2-* oder *β-Nitrobutan*** $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_3$. *B.* Aus sekundärem Butyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 134). Man lässt eine ätherische Lösung von Zinkäthyl einige Stunden mit Bromnitroäthan (BEWAD, *Ж.* 20, 133) oder mit Dibromnitroäthan (B., *Ж.* 21, 49) stehen und gieſst das Produkt in Wasser. — Siedet bei etwa 140°.

3. ***1-Nitromethylpropan, α-Nitroisobutan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.NO_2$. *B.* Aus Isobutyljodid und Silbernitrit (DEMOLE, *A.* 175, 142). — Siedet bei 137—140° (D.). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 657. Giebt mit alkoholischem Aetznatron keinen Niederschlag.

4. ***2-Nitromethylpropan, tertiäres Nitrobutan*** $(CH_3)_3.C.NO_2$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Trimethylcarbinolnitrit, bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Silbernitrit (TSCHERNIAK, *A.* 180, 155). Man fügt zu der Lösung von (1 Mol.) $Zn(CH_3)_2$ in (2 Thln.) absol. Aether allmählich eine 60procentige Lösung von (1 Mol.) Bromnitropropan $CBr(NO_2)(CH_3)_2$ in absol. Aether hinzu und lässt das Gemisch mehrere Wochen stehen (BEWAD, *B.* 24. 974). Man gieſst in Eiswasser, übersättigt mit H_2SO_4 und fraktionnirt die abgehobene ätherische Schicht. — Krystallmasse. Schmelzp.: 24°. Siedep.: 126—126,5° bei 748 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Sn + HCl tertiäres Butylamin. Unlöslich in Kali. Giebt mit salpetriger Säure kein Nitrol.

Verbindungen $C_4H_8N_2O_3$. 1. ***Pseudobutylnitrol*** $CH_3.C(NO_2)(NO).C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitrobutan, Kali, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (Meyer, Locher, *A.* 180, 136). Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Methyläthylketoxim $CH_3.C(C_2H_5):N.OH$ mit NO_2 (Scholl, *B.* 21, 508). — Weifses Pulver; krystallisirt aus $CHCl_3$ in Prismen. Schmilzt bei 58° zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkalien unlöslich.

2. ***Normalbutylnitrolsäure*** $C_3H_7.CH(NO_2)(NO)$. Oel (Züblin, *B.* 10, 2084).

3. ***Isobutylnitrolsäure*** $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)(NO)$. *B.* Aus α-Nitroisobutan, Kalilauge, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (Demole, *A.* 175, 146). — Syrup. Färbt sich mit Alkalien orangeroth.

Dinitrobutan $C_4H_8N_2O_4$. 1. ***1, 1-*** oder ***α-Dinitrobutan*** $C_3H_7.CH(NO_2)_2$. *B.* Aus α-Bromnitrobutan, wässeriger Kalilauge, KNO_2 und verdünnter H_2SO_4 (Züblin, *B.* 10, 2085). Beim Behandeln von Propylacetessigsäure-Aethylester $CH_3.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (Chancel, *J.* 1883, 1079). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 197°; spec. Gew. = 1,205 bei 15°/4° (Chancel). Die Salze sind nicht explosiv.

$K.C_4H_7(NO_2)_2$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. 1 Thl. löst sich bei 0° in 40,3 Thln. Wasser; bei 20° in 21,71 Thln. und bei 40° in 12,2 Thln. Wasser (Chancel). — $Ag.C_4H_7(NO_2)_2$. Tiefgelbe Blätter (aus heifsem Wasser) mit blauviolettem Dichroismus.

Dasselbe Dinitrobutan (?) entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den unterhalb 175° destillirenden Antheil des rohen Caprons $(C_5H_{11})_2CO$ (aus Gährungscapronsäure) (Chancel, *J.* 1882, 454).

2. ***2, 2-*** oder ***β-Dinitrobutan*** $CH_3.CH_2.C(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pseudobutylnitrol für sich, oder beim Oxydiren desselben mit Chromsäure (V. Meyer, *B.* 9, 701). Bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure (aus Fuselöl bereitet) mit HNO_3 (Bredt, *B.* 15, 2324). — Indifferentes Oel. Siedep.: 199° (kor.). Giebt mit Sn und HCl: Hydroxylamin und das Keton $CH_3.CO.C_2H_5$.

3. ***1, 1-Dinitromethylpropan, Dinitroisobutan*** $(CH_3)_2.CH.CH(NO_2)_2$. *B.* Aus Bromnitroisobutan, Kalilauge, KNO_2 und verdünnter H_2SO_4 (Züblin, *B.* 10, 2087). — Nicht flüchtiges Oel. — Die Salze $K.C_4H_7(NO_2)_2$ und $Ag.C_4H_7(NO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ sind nicht explosiv.

4. ***Isobutylennitrit*** $C_4H_8(NO_2)_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von Isobutylen mit koncentrirter Salpetersäure (Haitinger, *M.* 2, 287). — Krystalle.

Dasselbe (?) Butylennitrit erhielten Beilstein und Kurbatow (*B.* 14, 1621) bei eintägigem Kochen des Petroleums von Tiflis (Siedep.: 40—50°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52). — Glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2, Ligroïn. Nicht destillirbar; verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen.

Verbindungen $C_4H_8BrNO_2$. 1. ***Bromnitrobutan*** $C_3H_7.CHBr(NO_2)$. Siedep.: 180 bis 181° (kor.) (Züblin, *B.* 10, 2085).

2. ***Bromnitroisobutan*** $(CH_3)_2.CH.CHBr.NO_2$. Oel. Siedep.: 173—175° (Züblin).

Verbindungen $C_4H_7BrN_2O_4$. 1. ***Bromdinitrobutan*** $C_3H_7.CBr(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel (Züblin, *B.* 10, 2086).

2. ***Bromdinitroisobutan*** $(CH_3)_2.CH.C(NO_2)_2Br$. *B.* Aus Dinitroisobutan, Kalilauge und Brom (Züblin, *B.* 10, 2088). — Campherähnlich. Schmelzp.: 38°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien äufserst leicht zersetzt unter Bildung von Dinitroisobutan.

Verbindungen $C_4H_7Br_2NO_2$. 1. ***Dibromnitrobutan*** $C_3H_7.CBr_2(NO_2)$. Siedep.: 203—204° (kor.) (Züblin, *B.* 10, 2085).

2. ***Dibromnitroisobutan*** $(CH_3)_2.CH.C(NO_2)Br_2$. Oel. Siedep.: 180—185° (Demole).

3. ***Nitrobutylenbromid*** $C_4H_7(NO_2)Br_2$ - S. Nitrobutylen S. 212.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Nitropentan $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.NO_2$. *B.* Aus Isoamyljodid und Silbernitrit (V. Meyer, *A.* 171, 43; 175, 135). — Siedep.: 150—160°.

Dinitropentan $C_5H_{10}N_2O_4$. 1. ***Verbindung*** $C_4H_9.CH(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf normales Capron $CO(C_5H_{11})_2$ (Chancel, *J.* 1882, 453). — Flüssig. Schwerer als Wasser. Geht, durch Reduktion, in normale Valeriansäure über. — $K.C_5H_9N_2O_4$ Blättchen. — $Ag.C_5H_9N_2O_4$.

2. ***Amylennitrosat (Amylennitrit)*** $(CH_3)_2.C(NO_3).C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus Amylen und NO_2 (GUTHRIE, *A.* 116, 248; 119, 84). Man trägt allmählich 7,5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,385) in ein, im Kältegemisch befindliches, Gemenge aus 11 ccm Trimethyläthylen, 15 ccm Isoamylnitrit und 10 ccm Eisessig (WALLACH, *A.* 245, 243; 248, 162). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus wenig warmem Benzol (in einer flachen Schale) sodann aus Essigäther umkrystallisirt. — Monokline (KRANTZ, *A.* 248, 163) Krystalle. Würfel (aus Benzol), die bei 96—97°, und Nadeln, die bei 89° schmelzen (WALLACH, *A.* 241, 292). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen salpetrige Säure und Amylnitrat. Alkoholisches K(CN) bildet KNO_3 und das Nitril der Ketoximdimethylessigsäure $(CH_3)_2.C(CO_2H).C(N.OH).CH_3$. Natriumäthylat erzeugt drei isomere Oxime $C_5H_8.NOH$. Mit Zinn und Salzsäure tritt aller Stickstoff als Ammoniak aus. Mit Acetessigester und C_2H_5ONa entsteht ein Körper $C_{11}H_{19}NO_4$. Verbindet sich mit Basen, unter Austritt von NHO_3; so entsteht z. B. mit Diäthylamin: $OH.N.C_5H_9.N(C_2H_5)_2$, mit Anilin: $OH.N:C_5H_9.NH.C_6H_5$ (s. Ketoxime).

Amylpseudonitrol $C_5H_{10}N_2O_3 = (C_2H_5)_2.C(NO).NO_2$. *B.* Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Diäthylketoxim $(C_2H_5)_2.C:N.OH$ mit (3 Mol.) NO_2 (SCHOLL, *B.* 21, 509). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63°. Löst sich mit blauer Farbe in $CHCl_3$ und Aether.

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

2-Nitrohexan $C_6H_{13}NO_2 = C_4H_9.CH(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Normalhexan mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,075) auf 135° (KONOWALOW, *B.* 25 [2] 108). — Flüssig. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,9509 bei 0°. Beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entstehen 2-Amidohexan und Methylbutylketon.

Dinitrohexan $C_6H_{12}N_2O_4 = C_5H_{11}.CH(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon (CHANCEL, *J.* 1882, 454). — Flüssig. Geht durch Reduktion in Normalcapronsäure über. — $K.C_6H_{11}N_2O_4$. Gelbe Blätter (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_6H_{11}N_2O_4$. Gleicht dem Kaliumsalz.

1, 2, 5, 6-Tetranitrohexan (**Diallyltetranitrit**) $C_6H_{10}N_4O_8 = CH_2(NO_2)CH(NO_2).CH_2.CH_2.CH(NO_2).CH_2(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von NO_2 in eine, durch Kochsalz und Eis gekühlte ätherische Lösung von Diallyl C_6H_{10} (HENRY, *B.* 2, 279). — Krystalle.

7. Derivat der Heptane C_7H_{16}.

Nitroheptan (?) $C_7H_{15}(NO_2)$. *B.* Beim Kochen von amerikanischem Petroleum (Siedep.: 95—100°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 2029). Flüssig. Siedep.: 193—197°; spec. Gew. = 0,9369 bei 19°. Löslich in koncentrirter warmer Kalilauge.

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Nitrooktan $C_8H_{17}.NO_2$. *B.* Entsteht, neben Oktylnitrit, aus Oktyljodid und Silbernitrit (EICHLER, *B.* 12, 1883). — Siedep.: 205—212°.

Oktylnitrolsäure $C_8H_{16}N_2O_3 = C_8H_{16}(NO)(NO_2)$. *B.* Aus Nitrooktan, Kali, KNO_2 und verdünnter H_2SO_4 (EICHLER, *B.* 12, 1885). — Oelig. Zerfällt, mit koncentrirter Schwefelsäure, in N_2O und Caprylsäure.

2. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

I. Derivate des Aethylens C_2H_4.

Trichlornitroäthylen $C_2Cl_3(NO_2)$(?). *B.* C_2Cl_4 wird tropfenweise in ein gekühltes Gemenge von koncentrirter H_2SO_4 und rauchender Salpetersäure gegossen (HOCH, *J. pr.* [2] 6, 95). — Aeufserst heftig, unangenehm riechendes Oel; scheidet bei —25° feine Nadeln aus. Zersetzt sich mit Wasser. Beim Erhitzen mit Brom auf 140—150° entsteht Trichlornitroäthylenbromid. Aus $C_2Cl_3(NO_2)$ und flüssiger Untersalpetersäure entstehen bei 115° federförmige Krystalle: $C_2Cl_3(NO_2)_3$ (?).

Dibromnitroäthylen $C_2HBr_2NO_2 = CH(NO_2):CBr_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von bromhaltiger Luft in eine wässerige Lösung von saurem styphninsaurem Natrium $C_6H_2(NO_2)_3O_2Na$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046). Das ausgefällte Produkt wird durch Waschen mit wässerigem Alkohol vom beigemengten Brompikrin befreit. — Grofse, sechs-

seitige, rhombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei 120 bis 125°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit Brom bei 100°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aethylamin reducirt.

2. Derivat des Propylens C_3H_6.

Dichlornitropropylen $C_3H_3Cl_2(NO_2)$ entsteht sowohl beim Behandeln von Dichlordinitropropan, als auch von Trichlornitropropan mit Natronlauge (Pinner, *A.* 179, 57). — Oel. Siedep.: 155—162°.

3. Derivate der Butylene C_4H_8.

Nitrobutylen $C_4H_7NO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Salpetersäure in 1 Thl. Trimethylcarbinol $(CH_3)_3.C.OH$ (Haitinger, *A.* 193, 366). Man schüttelt das Produkt mit 2—3 Vol. Wasser, hebt die untere, ölige Schicht ab, wäscht sie mit Wasser und destillirt im Wasserdampfstrome oder im Vakuum. Entsteht auch in kleiner Menge, neben CO_2, Aceton und Fettsäuren, beim Behandeln von Isobutylen mit koncentrirter Salpetersäure (Haitinger, *M.* 2, 286). — Blassgelbes Oel. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 154 bis 158°, aber unzersetzt im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren fällbar. Bei der Reduktion entsteht wesentlich Ammoniak. Zerfällt, beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 100°, in Aceton und Nitromethan. $C_4H_7(NO_2) + H_2O = C_3H_6O + CH_3(NO_2)$. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100° entstehen NH_3, $NH_2(OH)$, CO_2, Ameisensäure, α-Oxyisobuttersäure und ein neutraler flüchtiger Körper.

$Na.C_4H_6NO_2$. Gelblicher, pulveriger, Niederschlag, äufserst löslich in Wasser.

Nitrobutylenbromid $C_4H_7(NO_2).Br_2$. *B.* Aus $C_4H_7.NO_2$ und Brom (Haitinger, *A.* 193, 378). — Oel, siedet unter schwacher Zersetzung.

4. Derivat der Amylene C_5H_{10}.

Nitropenten $C_5H_9NO_2$. 1. ***2-Nitro-4-Penten, Allylnitroäthan*** $CH_3.CH(NO_2).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und alkoholischem Kaliumnitroäthan (Gal, *J.* 1873, 333). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Giebt mit Zink und Salzsäure ein bei 85° siedendes Amin $C_6H_9.NH_2$.

2. ***Nitroamylen*** $(CH_3)_2.C:C(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) in Dimethyläthylcarbinol (Haitinger, *M.* 2, 290). — Siedep.: 69—73° bei 14 mm; siedet nicht unzersetzt bei 166—170°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° erfolgt Zerlegung in Nitroäthan und Aceton (?). Bei längerem Kochen mit Salzsäure entstehen Essigsäure und Hydroxylamin.

5. Derivat der Hexylene C_6H_{12}.

Nitrohexylen $C_6H_{11}.NO_2$ (?). Beim Kochen des bei 95—100° siedenden Antheiles des Petroleums von Baku mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) (Beilstein, Kurbatow, *B.* 13, 1820). — Flüssig. Siedep.: 210—215°.

6. Derivate der Oktylene C_8H_{16}.

Nitrooktylen $C_8H_{15}(NO_2)$ bildet sich bei der Einwirkung mäfsig starker Salpetersäure auf Caprylen (aus Ricinusöl), neben Dinitrooktylen. Reiner erhält man es durch Destillation von Dinitrooktylen (Bouis, *A. ch.* [3] 44, 77). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Dinitrooktylen $C_8H_{14}(NO_2)_2$. *B.* Man behandelt Oktylen erst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Salpeterschwefelsäure (Bouis, *A. ch.* [3] 44, 77). — Flüssig, zerfällt beim Destilliren unter Bildung von Nitrooktylen. HJ (spec. Gew. = 1,5) bildet Oktylen und NH_3 (Mills, *J.* 1864, 517).

7. Derivat der Nonylene.

Nitrononaphten $C_9H_{17}NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Nononaphten C_9H_{18} mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 120° (Konowalow, *B.* 21 [2] 107). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 224—227°; Siedep.: 131—133° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,0062 bei 0°. Beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entstehen die Base $C_9H_{17}.NH_2$ und das Keton $C_9H_{16}O$.

IV. Alkohole.

A. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Als Alkohole bezeichnet man Hydroxyl(HO)-Derivate der Kohlenwasserstoffe. Es sind gröfstentheils unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit in Wasser, mit steigendem Kohlenstoffgehalte, abnimmt. Sie entstehen, indem man die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. $C_nH_{2n+1}Cl + H_2O = C_nH_{2n+1}.OH + HCl$. Bei wenig Wasser würde die freiwerdende Salzsäure eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne bewirken: $C_nH_{2n+1}.OH + HCl = C_nH_{2n+1}Cl + H_2O$, d. h. ein Theil des Chlorides bliebe unverändert. Man verhindert die Wirkung der Salzsäure durch einen Zusatz von Base (Ag_2O, PbO) zum Wasser, oder man stellt zunächst den Ester einer sauerstoffhaltigen Säure dar, und zerlegt denselben durch Behandeln mit Alkali, unter gewöhnlichem Druck:

$$C_nH_{2n+1}Cl + \underset{\text{essigsaures Kali}}{C_2H_3KO_2} = KCl + C_2H_3O_2.C_nH_{2n+1} \text{ und}$$

$$C_2H_3O_2.C_nH_{2n+1} + KHO = KC_2H_3O_2 + C_nH_{2n+1}.OH.$$

Die Alkohole entstehen beim Behandeln der Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit salpetriger Säure, wobei indes der frei werdende Alkohol meist sofort von der salpetrigen Säure angegriffen wird, und gleichzeitig Stickstoff entweicht.

$$C_2H_5.NH_2 + H_2O + NHO_2 = C_2H_5.OH + NH_3.HNO_2.$$

$$C_2H_5.OH + HNO_2 = NO.OC_2H_5 + H_2O \text{ und } NH_3.HNO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Alkohole können auch durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasser erhalten werden (s. u.).

Die Alkohole erinnern, in ihrem Verhalten, an die Basen der Mineralchemie. Wie diese verbinden sich die Alkohole direkt mit Säuren, unter Wasseraustritt, aber die Bildung dieser Verbindungen — zusammengesetzte Aether (Ester) genannt — erfolgt für gewöhnlich nicht quantitativ, durch die ganze Masse beider Komponenten. In den zusammengesetzten Aethern sind die Eigenschaften der (unorganischen) Säuren meist verdeckt: in dem salzsauren Aethylester wird z. B. durch Silberlösung kein Chlorsilber gefällt, die Kohlensäureester brausen nicht mit Säuren. Trotz dieser scheinbaren Beständigkeit können aber die zusammengesetzten Aether schon durch Wasser in ihre Bestandtheile gespalten werden.

Mit einer einbasischen Säure können die Alkohole nur eine Reihe von neutralen Estern bilden. $C_2H_5.OH + HNO_3 = NO_3.C_2H_5 + H_2O$. Mit einer zweibasischen Säure sind zwei Verbindungen möglich: ein neutraler Ester und eine Aethersäure: I. $H_2SO_4 + 2C_2H_5.OH = SO_4(C_2H_5)_2 + 2H_2O$. — II. $H_2SO_4 + C_2H_5.OH = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Diese Aethersäuren sind meist unbeständige Verbindungen, welche durch Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und die Säure zerfallen. Ihre Salze sind gröfstentheils leicht löslich in Wasser. Mit einer dreibasischen Säure vermag ein Alkohol drei Verbindungen zu bilden: einen neutralen Ester, eine einbasische und eine zweibasische Aethersäure:

$$PO(OC_2H_5)_3 \quad OH.PO(OC_2H_5)_2 \quad (OH)_2.PO.OC_2H_5.$$

In den Alkoholen kann der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch Metalle vertreten werden, doch gelingt eine derartige Substitution direkt nur durch stark elektropositive Metalle, wie Kalium oder Natrium. Die gebildeten Metallderivate werden durch Wasser zersetzt in Alkali und Alkohole.

Theorie der Alkohole: KOLBE, *A.* 132, 102.

Je nachdem das Hydroxyl an ein zweifach-, einfach- oder gar nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man die Alkohole als primäre, sekundäre und tertiäre. Erstere halten also die Gruppe $R.CH_2.OH$ (wo R ein beliebiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet) und gehen bei der Oxydation erst in ein Aldehyd R.CHO und dann in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte über: $R.CH_2.OH + O_2 = R.CO.OH + H_2O$. Alkohole von der Form $R.CH(R_1).CH_2.OH$ liefern hierbei aufserdem auch noch Ketone $R.CO.R_1$. Primäre Alkohole entstehen durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde mit Wasser und Natriumamalgam (WÜRTZ, *A.* 123, 140; FRIEDEL, *Bl.* 4 [1862] [I] 18). $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2(OH)$. Statt der Aldehyde können auch Säureanhydride benutzt werden, welche durch das Natriumamalgam offenbar zunächst zu Aldehyden reducirt werden.

$$(CH_3.CH_2.CO)_2O + H_2 = CH_3.CH_2.CHO + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Auch durch Behandeln eines Gemenges von Säurechlorid und Säuresalz mit Natriumamalgam können Alkohole gebildet werden, weil hierbei zunächst ein Säureanhydrid gebildet wird.

$$C_3H_7.COCl + C_3H_7.CO_2.Na = (C_3H_7.CO)_2O + NaCl,$$
$$(C_3H_7.CO)_2O + H_2 = C_3H_7.CHO + C_3H_7.CO_2H.$$

Infolge der Anwesenheit von Säurechlorid erhält man aber nicht sowohl den Alkohol, als einen Säureester, im obigen Beispiele also den Buttersäureester.

$$C_3H_7.CHO + H_2 + C_3H_7.CO.Cl = C_3H_7.CH_2.OCO.C_3H_7 + HCl.$$

Mehrere primäre Alkohole (Aethylalkohol, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol) entstehen bei der Gährung von Zuckerarten (und auch von Glycerin).

In der Natur finden sich primäre Alkohole (Methylalkohol, Hexyl-, Oktylalkohol, die Alkohole $C_{16}H_{34}O$, $C_{27}H_{56}O$, $C_{30}H_{62}O$) aber fast nie frei, sondern meist an organische Säuren gebunden, in ätherischen Oelen und Wachsarten.

Für die Darstellung primärer Alkohole (namentlich der höheren Glieder der Reihe) aus Aldehyden, benutzt man als Reduktionsgemisch vortheilhafter ein Gemisch von Eisessig und Zinkstaub. Hierbei entstehen natürlich die Essigsäureester der Alkohole (s. Normaldekylalkohol $C_{10}H_{22}O$).

Die (primären) Alkohole verbinden sich mit Kalk und Baryt zu Alkoholaten $Ca(OC_nH_{2n+1})_2$, resp. $Ba(OC_nH_{2n+1})_2$. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen der wasserfreien Alkohole mit CaO oder BaO auf 110—130°. Sie zerfallen, mit Wasser in Berührung, sofort in Alkohole und Kalk oder Baryt. Sie lösen sich in den betreffenden Alkoholen, und zwar in der Kälte viel leichter als in der Wärme. Die Kalkverbindungen liefern, bei der trocknen Destillation, ein Keton und daneben Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n} und CH_4) und Wasserstoff (Destrem, *A. ch.* [5] 27, 7). $(C_2H_5O)_2Ca = (CH_3)_2CO + CaO + CH_4 = 2C_2H_4 + Ca(OH)_2$ und $(C_2H_5O)_2Ca + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + CaO + C_2H_4 + CH_4 + H_4$. Bei der trocknen Destillation der Barytverbindungen werden nur Alkylene C_nH_{2n}, CH_4 und Wasserstoff erhalten, aber keine Ketone.

Die sekundären Alkohole $R.CH(R_1).OH$ entstehen: 1. durch Wasserstoffanlagerung (vermittelst Wasser und Natriumamalgam) an Ketone. $(CH_3)_2.CO + H_2 = (CH_3)_2.CH.OH$. Bei der Oxydation werden sie wieder in Ketone übergeführt, welche ihrerseits einer weiteren Oxydation fähig sind (s. Ketone). $(CH_3)_2.CH.OH + O = (CH_3)_2.CO + H_2O$. 2. Durch Zusammenbringen von Aldehyden $C_nH_{2n}O$ mit Zinkalkylen und Zerlegen der gebildeten Verbindungen durch Wasser. $CH_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5$ und $CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 + H_2O = CH_3.CH(C_2H_5).OH + ZnO + C_2H_6$. Die Reaktion verläuft glatt nur mit Zinkmethyl und Zinkäthyl. Schon beim Zinkpropyl erfolgt daneben eine Reduktion des Aldehyds zu dem entsprechenden Alkohol. So erhält man aus Oenanthol $C_7H_{14}O$ und Zinkpropyl zwar Propylhexylcarbinol $C_{10}H_{22}O$, aber daneben auch Heptylalkohol. $C_6H_{13}.CHO + Zn(C_3H_7)_2 = C_6H_{13}.CH_2.O.ZnC_3H_7 + C_3H_6$ und $C_6H_{13}.CH_2.O.Zn.C_3H_7 + H_2O = C_6H_{13}.CH_2.OH + ZnO + C_3H_8$. Mit Zinkalkylen von der Form $(R_2.CH.CH_2)_2Zn$ oder $(R_3.C.CH_2)_2Zn$ erfolgt überhaupt nur Reduktion des benutzten Aldehydes $C_nH_{2n}O$ in den entsprechenden Alkohol $C_nH_{2n+2}O$ mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (E. Sokolow, *Ж.* 19, 197).

Bei den haloïdsubstituirten Aldehyden gelingt die Reduktion zu Alkohol nur mit Zinkmethyl. So entstehen aus Chloral $CCl_3.CHO$ und Zinkmethyl: Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CH(OH).CH_3$ und aus Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ und Zinkmethyl: Methyltrichlorpropylcarbinol $C_3H_4Cl_3.CH(OH).CH_3$. Alle Homologen des Zinkmethyls bewirken aber nur eine Reduktion des substituirten Aldehyds in den zugehörigen Alkohol (Garzarolli, *A.* 223, 162). Aus Chloral und Zinkäthyl resultirt schliefslich (nach dem Zusatz von Wasser) Trichloräthylalkohol. $CCl_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + C_2H_4$ und $CCl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + H_2O = CCl_3.CH_2.OH + ZnO + C_2H_6$. Aus Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ und Zinkäthyl, Zinkpropyl oder Zinkisobutyl entsteht nur Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O$.

Aehnlich ist die Bildung von sekundären Alkoholen aus Ameisensäureestern und Zinkalkylen (oder einfacher mit Alkyljodiden und Zink).

$$H.CO.OCH_3 + 2Zn(C_2H_5)_2 = C_2H_5.CHO + CH_3.OZnC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2$$
$$= (C_2H_5)_2.CH.OZn.C_2H_5 + CH_3.OZnC_2H_5$$
$$(C_2H_5)_2.CH.OZn.C_2H_5 + 2H_2O = (C_2H_5)_2.CH.OH + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

Behandelt man den Ameisensäureester mit einem Gemisch aus zwei Alkyljodiden und Zink, so resultirt der entsprechende (dialkylirte) Alkohol:

$$H.CO.OC_2H_5 + CH_3.J + C_2H_5J + Zn_2 = (CH_3)(C_2H_5).CH.OZn.OC_2H_5 + ZnJ_2.$$

Die Haloïdester sekundärer Alkohole entstehen durch direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} mit Haloïdsäuren (die Salzsäureester auch durch Chloriren von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}). Die Jodwasserstoffsäureester werden aufserdem bei der Einwirkung von HJ auf mehratomige Alkohole erhalten (s. S. 188). Alle diese Ester können, wie oben bereits angegeben, in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden.

Bildung von sekundären Alkoholen durch Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} s. unten.

Die tertiären Alkohole $(RR_1R_{11}).C.OH$ entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden und Zinkradikalen:

I. $CH_3.COCl + (CH_3)_2Zn = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$

II. $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)_2.OZn.CH_3 + CH_3.ZnCl$

III. $(CH_3)_3.C.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_3.C.OH + ZnO + CH_4$.

Die Darstellung der tertiären Alkohole, vermittelst Säurechloriden und Zinkalkylen, gelingt aber glatt nur bei Anwendung von Zinkmethyl oder Zinkäthyl und niederer Säurechloride. So entsteht aus Zinkpropyl und Acetylchlorid nicht Methyldipropylcarbinol $C_8H_{18}O$, sondern Methylpropylcarbinol $C_5H_{12}O$, und aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid Dipropylcarbinol $(C_3H_7)_2.CH.OH$.

$$CH_3.COCl + 2Zn(C_3H_7)_2 = CH_3.CHCl.OZn.C_3H_7 + Zn(C_3H_7)_2 + C_3H_6$$
$$= CH_3.CH(C_3H_7).OZnC_3H_7 + ClZn.C_3H_7 + C_3H_6 \text{ und}$$
$$CH_3.CH(C_3H_7).OZn.C_3H_7 + H_2O = CH_3.CH(C_3H_7).OH + ZnO + C_3H_8.$$

Mit Chloriden der höheren Homologen der Essigsäure oder mit Homologen des Zinkäthyls entstehen also tertiäre und sekundäre Alkohole.

Auch bei der Wechselwirkung von haloïdsubstituirten Säurebromiden und Zinkalkylen entstehen tertiäre Alkohole: aus α-Brompropionylbromid und Zinkmethyl entsteht z. B. Dimethylisopropylcarbinol. Man kann bei dieser Reaktion annehmen, dass zunächst ein Keton gebildet wird. (Aus Säurechloriden und Zinkalkylen können auch Ketone [s. d.] dargestellt werden.)

I. $CH_3.CHBr.COBr + 2Zn(CH_3)_2 = CH_3.CHBr.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + CH_3.ZnBr.$

II. $CH_3.CHBr.C(CH_3)_2.OZnCH_3 = CH_3.CO.CH(CH_3)_2 + CH_3.ZnBr.$

Dann wird das gebildete Keton in ein Derivat des tertiären Alkohols umgewandelt.

$CH_3.CO.CH(CH_3)_2 + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_2.C(O.ZnCH_3).CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2.C(O.ZnCH_3).CH(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3)_2 + ZnO + CH_4$ (Kaschirsky, Ж. 13, 73). — Mit Bromacetylbromid kann nur ein sekundärer Alkohol entstehen. $CH_2Br.COBr + 2Zn(C_2H_5)_2 = CH_2Br.C(C_2H_5)_2.OZnC_2H_5 + C_2H_5.ZnBr$; — $CH_2Br.C(C_2H_5)_2.OZnC_2H_5 = CHO.CH(C_2H_5)_2 + C_2H_5ZnBr$; — $CHO.CH(C_2H_5)_2$ (Diäthylessigsäurealdehyd) $+ Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5).CH(O.ZnC_2H_5).CH(C_2H_5)_2$; — $(C_2H_5).CH(O.ZnC_2H_5).CH(C_2H_5)_2 + H_2O = (C_2H_5).CH(OH).CH(C_2H_5)_2 + ZnO + C_2H_6$.

Viel einfacher ist es jedoch, die Bildung der tertiären Alkohole in der Weise zu erklären, dass man zunächst annimmt, es entstehe ein Additionsprodukt des Säurechlorides an das Zinkradikal, und in diesem werde dann das Haloïd gegen Alkyl ausgewechselt (Bogomoletz, *A.* 209, 88). I. $CCl_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CCl_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$; — II. $CCl_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + 4Zn(CH_3)_2 = C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + 4Zn(CH_3)Cl$; — III. $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + H_2O = C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OH + ZnO + CH_4$.

Bei allen Reaktionen zwischen Zinkalkylen und Säurechloriden muss das Produkt zunächst längere Zeit in der Kälte stehen bleiben, ehe man es durch Wasser zersetzt; widrigenfalls ist die Ausbeute an Alkohol sehr gering. Der Grund hiervon ist der, dass das zunächst entstandene Additionsprodukt von Zinkalkyl an Säurechlorid nur langsam das Haloïd gegen Alkyle auswechselt. Wartet man diese Umsetzung nicht ab, giebt man zum Additionsprodukt sofort Wasser, so erhält man keinen tertiären Alkohol, sondern ein Keton. $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$ und $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_2.CO + HCl + ZnO + CH_4$.

Tertiäre Alkohole entstehen auch beim Erwärmen von Ketonen, die keine Methylgruppe enthalten, mit Jodalkylen und Zink und Zerlegen des gebildeten Additionsproduktes durch Wasser. $C_3H_7.CO.C_3H_7 + Zn + C_2H_5J = (C_3H_7)_2.CO + C_2H_5.ZnJ = (C_3H_7)_2.C(C_2H_5)OZnJ$ und $(C_3H_7)_2.C(C_2H_5)OZnJ + H_2O = (C_3H_7)_2C(C_2H_5).OH + ZnO + HJ$.

Alkohole, sowie deren Ester, werden ferner gebildet durch direkte Anlagerung von Wasser, resp. Säuren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Je nachdem hierbei das Hydroxyl (oder der Säurerest) an freien Kohlenstoff oder an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom tritt, resultirt ein tertiärer oder sekundärer Alkohol (resp. Ester):

$$CH_3.CH:CH_2 + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_3$$
$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2.CHJ$$
$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_3.$$

Eine direkte Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasser gelingt nicht; eine solche Anlagerung kann nur durch Vitriolöl vermittelt werden. Dieses absorbirt nämlich leicht Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und erzeugt Aetherschwefelsäuren. $(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2SO_4 = [(CH_3)_3.C]HSO_4$. Wird das entstandene Produkt mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Schwefelsäure und Alkohol. $[(CH_3)_3.C]HSO_4 + H_2O = (CH_3)_3.C(OH) + H_2SO_4$.

Durch diese Reaktion können primäre Alkohole in sekundäre und tertiäre Alkohole umgewandelt werden. So liefert der Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.OH$, beim Behandeln mit Vitriolöl, Propylen $CH_3.CH:CH_2$, und dieses wird von Vitriolöl verschluckt unter Bildung von Isopropylschwefelsäure: $CH_3.CH:CH_2 + H_2SO_4 = (CH_3)_2:CH.O.SO_3H$. Wird diese mit Wasser gekocht, so resultirt sekundärer Propylalkohol. $(CH_3)_2.CH.OSO_3H + H_2O = (CH_3)_2.CH.OH + H_2SO_4$. Ebenso lässt sich aus Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$ Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ darstellen, welches, durch Behandeln mit H_2SO_4, in Trimethylcarbinol $(CH_3)_3.C.OH$ übergeführt werden kann.

Durch Addition von unterchloriger Säure an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen gechlorte Alkohole, welche man durch Natriumamalgam und Wasser in chlorfreie Alkohole umwandeln kann. $(CH_3)_2.C:CH_2 + HClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$ und $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH + H_2O + Na_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.OH + NaCl + NaOH$.

Mehratomige Alkohole können in einatomige umgewandelt werden, z. B. Glycerin $C_3H_8O_3$ in Isopropylalkohol C_3H_8O; zwar nicht durch direkte Sauerstoffentziehung, wohl aber dadurch, dass man den mehratomigen Alkohol mit einer Haloïdsäure verbindet und dann das Haloïd gegen Wasserstoff austauscht. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 2HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 2H_2O$ und $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + H_4 = (CH_3)_2.CH(OH) + 2HCl$.

Bei der Oxydation liefern tertiäre Alkohole kein Produkt mit gleichem Kohlenstoffgehalt, wie primäre und sekundäre Alkohole, sondern sie geben Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen, als sie selbst im Molekül besitzen. Die Oxydation scheint meist so zu erfolgen, dass zwei der wasserstoffreichsten Kohlenstoffatome mit dem Reste C(OH) verbunden bleiben und ein Keton liefern, das sich weiter oxydirt. Das dritte losgelöste Alkyl wird für sich oxydirt und liefert, wenn es $R.CH_3$ zusammengesetzt ist, eine Säure $R.CO_2H$.

$$(CH_3)_2.C(CH_2.CH_2.CH_3).OH + O_3 = (CH_3)_2CO + CH_3.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

Ist aber das losgelöste Alkyl von der Form $RR_1.CH$, so liefert es, bei der Oxydation, ein Keton:

$$(CH_3)_2.CH.C(CH_3)_2.OH + O = (CH_3)_2.CO + (CH_3)_2.CH.OH \text{ und}$$
$$(CH_3)_2.CH.OH + O = (CH_3)_2.CO + H_2O.$$

Lässt man völlig entwässerte, tertiäre Alkohole einige Stunden lang mit trockenem Brom und CS_2 stehen, so kann man in dem Gemisch (durch Eingiefsen in Wasser) die Gegenwart von Schwefelsäure nachweisen. Mit primären oder sekundären Alkoholen wird keine Schwefelsäure gebildet, oder höchstens Spuren (HELL, URECH, *B.* 15, 1250).

Tertiäre Alkohole unterscheiden sich auch dadurch von den primären und sekundären Alkoholen, dass sie sich nicht mit Baryt verbinden (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 368). Mit koncentrirter Salpetersäure liefern tertiäre Alkohole Nitroalkylene. Aus Trimethylcarbinol $C(CH_3)_3.OH$ entsteht Nitroisobutylen $C_4H_7.NO_2$, aus $C(CH_3)_2(C_2H_5).OH$ entsteht $C_5H_9.NO_2$.

Von den isomeren Alkoholen besitzen die primären Alkohole den höchsten, die tertiären stets den niedrigsten Siedepunkt. Dasselbe gilt für die korrespondirenden Ester der isomeren Alkohole.

Sekundäre und tertiäre Alkohole sind weniger beständig als primäre. Bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien, besonders von Säuren, zerfallen sie viel leichter als diese in Wasser und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Die Spaltbarkeit der Alkohole in Wasser und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (durch wasserentziehende Mittel) ist übrigens allen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ eigen (vgl. S. 109). Nur das Anfangsglied — Methylalkohol — macht hiervon eine Ausnahme, weil der korrespondirende Kohlenwasserstoff CH_2 nicht existirt. Aus Methylalkohol CH_4O wird, durch Wasserentziehung, nur Methyläther C_2H_6O erhalten. Auch Zinkstaub wirkt bei 300—350° auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ nur wasserentziehend; doch tritt hier, neben dem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, infolge von Wasserzersetzung, noch Wasserstoff auf. Holzgeist wird von Zinkstaub in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt. $CH_4O = CO + H_4$ (JAHN, *B.* 13, 989). Durch Erhitzen, im Rohr auf 240—250°, in Gegenwart einer Spur Haloïdsäure (besonders HJ), aber auch von Methyljodid zerfallen sekundäre Alkohole und noch leichter tertiäre Alkohole in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und

Wasser. Die primären Alkohole sind bedeutend widerstandsfähiger (Lwow, Ж. 17, 276). Die reinen Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ erleiden beim Erhitzen für sich auf 200—300° keine Veränderung; beim Erhitzen mit wenig (1%) CH_3J (oder HJ) zerfallen die primären Alkohole in Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ und Wasser, die sekundären und tertiären Alkohole in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und Wasser (Wolkow, Ж. 21, 340).

Nur primäre Alkohole verbinden sich mit Schwefelsäure zu Alkylschwefelsäuren.

Der Wasserstoff im Hydroxyl der Alkohole kann durch Metalle, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Von Metallen wirken am leichtesten Kalium oder Natrium ein und erzeugen Verbindungen $C_nH_{2n+1}.ONa$, welche von Wasser in Alkohole und Alkali zerlegt werden. Die anderen Alkoholate, wie $(C_2H_5O)_2Zn$, entstehen auf indirektem Wege; sie werden in derselben Weise durch Wasser zerlegt.

Die Alkohole verbinden sich direkt mit Chlorcalcium zu krystallisirten Verbindungen von der Formel $3C_nH_{2n+2}O.CaCl_2$ (Heindl, *M.* 2, 200). Diese Verbindungen sind sehr unbeständig und zersetzen sich äufserst rasch an der Luft.

Die Alkoholderivate, welche durch Vertretung des Wasserstoffes im Hydroxyl durch Alkohol- und Säureradikale, sowie des Wasserstoffes im Alkyl C_nH_{2n+1} durch NH_2 u. s. w. entstehen, sind später beschrieben.

Verhalten der Alkohole gegen Haloïde: siehe Substitutionsprodukte der Alkohole.

Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ sind dünnflüssig, die mittleren Glieder haben mehr Oelkonsistenz, die höchsten Glieder sind fest, wachsartig. Sehr bemerkenswerth ist, dass die tertiären Alkohole viel leichter, durch Abkühlen, in den festen Zustand übergehen, als die primären oder sekundären.

Die niederen Homologen lassen sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen; der Butylalkohol verlangt schon 12 Thle. Wasser zur Lösung, der Amylalkohol 40 Thle. Die Löslichkeit in Wasser nimmt also rasch ab; die höheren Homologen sind in Wasser ganz unlöslich. Wie es scheint, sind von isomeren Alkoholen die sekundären Alkohole löslicher in Wasser als die primären und die tertiären wieder löslicher als die sekundären. Aus der wässerigen Lösung werden die Alkohole durch leichtlösliche Salze (Potasche) wieder abgeschieden.

Bis zum Gliede $C_{16}H_{34}O$ sind die Alkohole unzersetzt flüchtig; die höheren Homologen sind wahrscheinlich im Vakuum unzersetzt destillirbar. Bei den Alkoholen analoger Struktur steigt der Siedepunkt für je CH_2 um etwa 19°, sobald durch den Eintritt von CH_3 an die Stelle eines Wasserstoffatomes eine geradlinige Verlängerung der Kohlenstoffkette eintritt, d. h. sobald der Wasserstoff einer Methylgruppe durch Methyl vertreten wird.

Primäre Alkohole	Siedep.	Sekundäre Alkohole	Siedep.	Tertiäre Alkohole	Siedep.
CH_4O	66°	C_3H_8O	83°	$C_4H_{10}O$	83°
C_2H_6O	78°	$C_4H_{10}O$	99°	$C_5H_{12}O$	102°
C_3H_8O	97°	$CH_3.CH(C_3H_7).OH$	118,5°	$CH_3.C(C_2H_5)_2.OH$	122°
$C_4H_{10}O$	117°	$(C_2H_5)_2.CH.OH$	116,5°	$(CH_3)_2.C(C_3H_7).OH$	123°
$C_5H_{12}O$	137°	$CH_3.CH(C_4H_9).OH$	136°	$(C_2H_5)_3.C.OH$	141°
$C_6H_{14}O$	157°	$C_2H_5.CH(C_3H_7).OH$	135°	$(CH_3.C_2H_5.C_3H_7).C.OH$	137°

Tritt das Methyl an die Stelle von Wasserstoff in einem Alkyle RCH_2 oder RR_1CH, wird also aus dem primären Alkyl ein sekundäres oder tertiäres, so fällt sofort der Siedepunkt.

Primäre Alkohole	Siedep.	Sekundäre Alkohole	Siedep.
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	117°	$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).OH$	118,5°
$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$	108°	$(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).OH$	112,5°

Tertiäre Alkohole	Siedep.
$CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.OH$	123°
$(CH_3)_2.CH.C(CH_3)_2.OH$	117°.

Theoretischer Siedepunkt der Alkohole: Flawitzky, *B.* 20, 1948.

Diffusion der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ in Luft u. s. w.: Winkelmann, *P.* [2] 26, 105.

Bildungswärme der Alkohole: Thomsen, *Thermoch. Unters.* 4, 288. — Bildungswärme von Alkoholaten der Alkalimetalle: Forcrand, *J.* 1885, 208.

Nachweis von Alkoholen: siehe Nachweis von Aethylalkohol.

Diagnose der Alkohole. Das charakteristische Verhalten der Nitrokarbüre gestattet, durch einige leicht anzustellende Reaktionen, die nur wenig Material erfordern, die Konstitution eines Alkohols festzustellen. Man destillirt das Jodid $C_nH_{2n+1}J$ des entsprechenden Alkohols über Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge. Tritt nun auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Rothfärbung ein,

so stammte das Jodid von einem primären Alkohol ab. Tritt Blaufärbung ein, so hat man das Jodid eines sekundären Alkohols vor sich. Das Ausbleiben irgend einer Färbung deutet einen tertiären Alkohol an. Zum Versuch genügen $^1/_3$—1 g Jodid (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 139). Diese Reaktionen gelingen, bei primären Alkoholen, noch beim Oktylalkohol (GUTKNECHT, *B.* 12, 622); bei sekundären Alkoholen hören sie aber mit dem Gliede $C_5H_{12}O$ auf. Das sekundäre Hexyljodid giebt bereits keine Farbenreaktion mehr (MEYER, *A.* 180, 143).

Man übergiefst (1 ccm) des Alkohols mit Salpetersäure, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis versetzt. Sekundäre (nicht aber primäre) Alkohole scheiden hierbei gelbe, prismatische Krystalle aus (CHANCEL, *Bl.* 43, 614).

Die Erfahrungen über den Gang der Esterbildung gestatten leicht, die Natur eines Alkohols zu ermitteln, d. h. festzustellen, ob man es mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol zu thun hat (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 564). Man erhitzt zu diesem Zwecke gewogene Mengen (äquivalente Gemische) von Alkohol (2 g sind schon genügend) und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 155°. Der angewandte Alkohol muss völlig entwässert sein. Die eine Röhre erhitzt man nur eine Stunde lang (Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung), die anderen 144 und 216 Stunden lang (Bestimmung des Grenzwerthes). Dann werden die Röhren geöffnet, der Röhreninhalt in Alkohol gelöst und die unverbundene Essigsäure durch Titriren mit Barytwasser (25 g Barythydrat im Liter), unter Zusatz von Rosolsäure, ermittelt. Aus der ermittelten Anfangsgeschwindigkeit und dem Grenzwerth der Esterbildung ergiebt sich leicht die Konstitution der Alkohole.

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
Primäre Alkohole:	$CH_3.(CH_2)_n.CH_2.OH$	46,7	66,6
	$R_2.CH.CH_2.OH$	44,4	67,4
	$C_nH_{2n}O$	35,7	59,4
	$C_nH_{2n-2}O$	20,5	—
	$C_nH_{2n-6}O$	38,6	60,8
Sekundäre Alkohole:	$C_nH_{2n+2}O$	16,9—26,5	58,7—63,1
	$C_nH_{2n}O$	15,1	52—61,5
	$C_nH_{2n-2}O$	10,6	50,1
	$C_nH_{2n-6}O$	18,9	—
	$C_nH_{2n-14}O$	22,0	-
Tertiäre Alkohole:	$C_nH_{2n+2}O$	0,9—2,2	0,8—6,6
	$C_nH_{2n}O$	3,1	0,5—7,3
	$C_nH_{2n-2}O$	—	3,1—5,4
	$C_nH_{2n-6}O$ (Phenole)	0,6—1,5	8,6—9,6
	$C_nH_{2n-12}O$	—	6,2

Das Molekulargewicht und die Atomigkeit der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit höherem Kohlenstoffgehalt können durch Erhitzen der Alkohole mit Natronkalk auf 260 bis 280° und zuletzt auf 300—310° ermittelt werden. Primäre Alkohole entwickeln hierbei vier Atome Wasserstoff: $C_nH_{2n+2}O + NaOH = C_nH_{2n-1}O_2.Na + H_4$. Man braucht nur den Wasserstoff in einem geeigneten Apparate (über Quecksilber) aufzufangen und zu messen, um daraus das Molekulargewicht zu berechnen (HELL, *A.* 223, 269).

Beispiel. 0,6628 g Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ gaben 62,13 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm = 0,839 % H. Nach der Gleichung $C_{30}H_{62}O + NaOH = C_{30}H_{59}O_2.Na + H_4$ berechnen sich 0,915 % H.

Bei den niederen Alkoholen ist diese Methode weniger angebracht, weil die gebildeten Natronsalze der Säuren sich leicht weiter zersetzen:

$$C_nH_{2n-1}O_2.Na + NaOH = C_{n-1}H_{2n} + Na_2CO_3.$$

Man kann das Molekulargewicht von Alkoholen auch ermitteln durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid, Verseifen des gebildeten Essigsäureesters durch alkoholisches Kali und Titriren der verbrauchten Menge Kali (s. S. 54) (BENEDIKT, ULZER, *M.* 8, 43).

Füttert man Kaninchen mit tertiären Alkoholen (Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Pinakon), so treten im Harn linksdrehende Säuren auf, gebildet durch Vereinigung jener Alkohole mit Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. So entsteht aus Trimethylcarbinol $C_4H_{10}O$ die Trimethylcarbinolglykuronsäure $C_{10}H_{16}O_7$, welche, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, wieder in Trimethylcarbinol und Glykuronsäure zerfällt. Primäre und sekundäre Alkohole zeigen ein solches Verhalten nicht (THIERFELDER, MERING, *H.* 9, 517).

Nomenklatur der Alkohole. Bezeichnet man den Holzgeist $CH_3.OH$ als Carbinol, so ist Weingeist $CH_3.CH_2(OH)$ = Methylcarbinol, — Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ = Aethylcarbinol u. s. w. Alkohole von der Form $\frac{R}{R_1}>CH.(CH_2)_x.CH_2.OH$ werden häufig als Isoalkohole (Isobutylalkohol...) bezeichnet.

Baeyer (Privatmittheilung) schlägt vor, die primären Alkohole speciell als Alkohole zu bezeichnen, die sekundären als Sekole, die tertiären als Tertiole. Die Namen der Alkohole werden gebildet durch Anhängung dieser Endungen an den Namen desjenigen Kohlenwasserstoffes, von welchem der Alkohol sich ableitet. Befinden sich mehrere Alkoholradikale in dem Moleküle, so wählt man die längste Kohlenstoffkette als Stammsubstanz.

$CH_3.OH$	$CH_3.CH_2.OH$	$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	$CH_3.CH(OH).CH_3$
Methanalkohol (oder abgekürzt Methanol)	Aethanol	Propanol	Propansekol.

Bei den Homologen zählt man die Kohlenstoffatome von links nach rechts. Ist das Hydroxyl in einer Seitenkette, so wird dies durch den Buchstaben k angedeutet.

$CH_3.CH_2.\dot{C}H(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (6 5 4 3 2 1)	$OH.CH_2.CH_2.\dot{C}H(CH_3).CH_2.CH_2.CH_3$ (6 5 4 3 2 1)	$CH_3.CH_2.\dot{C}H(CH_2.OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (6 5 4 3 2 1)
4-Methylhexanol	4-Methylhexan-6-Alkohol	4-Methylhexan-k-Alkohol.

Am einfachsten wäre es wohl, die Alkohole als Hydroxyderivate (Oxyderivate) der Kohlenwasserstoffe zu benennen (Beilstein).

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ (6 5 4 3 2 1)	$CH_3.CH_2.\dot{C}H(CH_2.OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (6 5 4 3 2 1)
2-Hydroxyhexan	k-Hydroxy-4-Methylhexan.

I. Alkohole $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}.OH$.

1. Methylalkohol (Holzgeist) $CH_4O = CH_3.OH$. *V.* An Salicylsäure gebunden im Gaultherialöl. In den Früchten von Heracleum-Arten (Gutzeit, *J.* 1879, 905); in der Kalmuswurzel (Geuther, *A.* 240, 109). — *B.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (Dumas, Peligot, *A.* 15, 1), der Schlempe aus Runkelrübenmelasse (Vincent, *Bl.* 27, 148) und des ameisensauren Calciums (Lieben, Paternò, *A.* 167, 293; Friedel, Silva, *J.* 1873, 526). — *D.* Der vom Theer abgegossene rohe Holzessig wird mit Kalk gekocht und der hierbei übergehende Holzgeist rektificirt und dann mit Wasser verdünnt. Dadurch werden ölige Beimengungen, Kohlenwasserstoffe u. s. w. gefällt. Der wässerige Holzgeist wird destillirt und über Kalk entwässert. Um ihm die letzten Beimengungen an Aceton und fremden Aethern zu entziehen, stellt man einen zusammengesetzten Aether dar, reinigt diesen durch Destillation und zerlegt ihn durch ein Alkali. Es resultirt ein wässeriger Holzgeist, der natürlich noch (über Kalk) zu entwässern ist. Man bereitet zu diesem Zweck zunächst Oxalsäuredimethylester und verseift denselben durch Kochen mit Wasser (Wöhler, *A.* 81, 376) oder durch Ammoniak (Grodzki, Krämer, *B.* 7, 1494). Man zerlegt Benzoësäuremethylester durch Digeriren mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thln. Wasser und destillirt (Carius, *A.* 110, 210). — 3 Thle. Ameisensäuremethylester werden mit 2 Thln. NaOH (in 6 Thln. Wasser gelöst) digerirt (Krämer, Grodzki, *B.* 9, 1928). — Einen völlig reinen Holzgeist erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Jod in 10 Thln. käuflichem Holzgeist, Zusatz von Natronlauge bis zur Entfärbung und Destillation (Regnauld, Villejean, *A. ch.* [6] 4, 431).

Bestandtheile des rohen Holzgeistes (Krämer, Grodzki, *B.* 9, 1920): wenig Aldehyd, Dimethylacetal, Allylalkohol, Aceton, Methyläthylketon und höhere Acetone, aus denen, durch Chlorzink, Isoxylol und symmetrisches Dimethyläthylbenzol abgeschieden werden kann.

Quantitative Bestimmung des Holzgeistes. Zur Prüfung des käuflichen Holzgeistes lässt man 5 ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute zehn Tropfen). Dann erwärmt man am Rückflusskühler fünf Minuten lang im Wasserbade und destillirt das Methyljodid ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 ccm, schüttelt und bestimmt das Volumen des gebildeten Methyljodids. 5 ccm chemisch reinen über Natrium destillirten Holzgeistes geben 7,45 ccm Methyljodid, statt der theoretischen Menge 7,8 ccm (Krell, *B.* 6, 1310). Grodzki und Krämer (*B.* 7, 1495; 9, 1928) ziehen es vor, nur 15 g PJ_3 anzuwenden, und, nach dem Zutropfen des Holzgeistes, 5 ccm einer

Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) zufliefsen zu lassen. Dann wird digerirt, destillirt u. s. w. — Man verfährt, nach ZEISEL (s. u.), wie bei der Bestimmung von Methoxyl in leichtflüchtigen Verbindungen.

Methylacetal $C_2H_4(OCH_3)_2$, das im rohen Holzgeist vorkommt und bei 64° siedet, giebt mit PJ_2 auch Methyljodid, verbindet sich aber nicht mit Anilin zu Dimethylanilin. Soll der Holzgeist zur Darstellung von Dimethylanilin dienen, so liefert die PJ_2-Probe, bei Gegenwart von Methylacetal, falsche (zu hohe) Resultate (KRÄMER, GRODZKI).

Nachweis von Aceton in (gereinigtem) Holzgeist. Man versetzt einige Tropfen des Holzgeistes mit verdünnter Sodalösung und dann mit einer Spur Chamäleonlösung. Gleichzeitig wird ein Parallelversuch mit reinem Holzgeist ausgeführt. In Gegenwart von Aceton erfolgt bald eine Reduktion des Chamäleons (BAEYER, *A.* 245, 149).

Bestimmung von Aceton im Holzgeist. S. Aceton. Zur Bestimmung desselben versetzt man den Holzgeist mit Kalilauge und Jod (KRÄMER, *B.* 13, 1002; HINTZ, *Fr.* 27, 183). $C_3H_6O + J_6 + 4KHO = CHJ_3 + C_2H_3O_2K + 3KJ + 3H_2O$. 1—2 ccm des Holzgeistes werden in einer Stöpselflasche mit 20—30 ccm Kalilauge (56 g KHO in 1 l Wasser) geschüttelt, dann tröpfelt man 20—30 ccm $^1/_5$-Normaljodlösung hinzu, schüttelt $^1/_4$—$^1/_2$ Min lang, giefst ebensoviel Kubikcentimeter Salzsäure (spec. Gew. = 1,025) hinzu, wie Kalilauge, versetzt mit Stärke und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$-Normalnatriumhyposulfitlösung (MESSINGER, *B.* 21, 3368). Bemerkungen zu diesem Verfahren: COLLISCHONN, *Fr.* 29, 563. VIGNON (*Bl.* [3] 3, 597) verdünnt 5 ccm Aceton mit Wasser bis zu 750 ccm, schüttelt 5 ccm dieser wässerigen Lösung mit 10 ccm Natronlauge (80 g NaOH im Liter) und fügt dann 5 ccm Jodlösung (254 g Jod und 332 g KJ in 1 Liter) hinzu und schüttelt. Das gebildete Jodoform nimmt man in 10 ccm alkoholfreiem Aether auf. Man misst die Aetherschicht (V = Volumen der Aetherschicht), verdunstet 5 ccm derselben im Vakuum und wägt das rückständige Jodoform. Ist das Gewicht des gefundenen Jodoforms = p, so enthalten 100 Vol. des Holzgeistes = p. V. 29,44 Vol. Aceton. (Vgl. ARACHEQUESNE, *Fr.* 29, 695). Bestimmung von Aceton in (mit Holzgeist) denaturirtem Spiritus: VIGNON, *Bl.* [3] 5, 748.

Zum Nachweise und zur Bestimmung von Holzgeist im Weingeist stellt man zunächst (rohes) Methyljodid dar; dieses wird mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand in Anilinviolett übergeführt. Man löst das Produkt in Alkohol und schätzt, durch kolorimetrisches Vergleichen, den Gehalt an reinem Holzgeist (RICHE, BARDY, *B.* 8, 697).

Nachweis und Bestimmung von Methylverbindungen. Alle Verbindungen, welche die Gruppe CH_3O— enthalten, entwickeln mit HJ Methyljodid. In einem Kölbchen von 30—35 ccm Inhalt übergiefst man 0,2—0,3 g der zu prüfenden Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) und kocht das Gemisch im Kohlensäurestrome. Die entweichenden Dämpfe leitet man durch einen aufrechtstehenden, mit Wasser (40—50°) gefüllten Kühler und dann in einen Kaliapparat, in welchem sich Wasser und 0,2—0,5 g rothen Phosphors befinden. Der Kaliapparat wird in Wasser von 50—60° getaucht. Aus dem Kaliapparate gelangen die Gase in einen Kolben, in welchen sich ein Gemisch einer kaltgesättigten, wässerigen Silbernitratlösung mit absol. Alkohol befindet. Das hier eintretende Methyljodid bewirkt sofort einen Niederschlag von AgJ. Sobald die Silberlösung sich geklärt hat, giefst man dieselbe von AgJ ab und wäscht dieses mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas HNO_3, in der Wärme, aus. Die abgeflossene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit 2—3 Tropfen verd. HNO_3 versetzt und zur Entfernung des Alkohols gekocht und dann wieder mit Wasser verdünnt. Alles gefällte Jodsilber wird gesammelt und gewogen (ZEISEL, *M.* 6, 989). Leicht flüchtige Verbindungen erhitzt man, in zugeschmolzenen Röhren, 2 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure auf 130° (ZEISEL, *M.* 7, 406). — Apparat zur Bestimmung des gebildeten CH_3J: BENEDIKT, GRÜSSNER, *Fr.* 29, 362, 634; EHMANN, *Fr.* 30, 633. — Bestimmung des CH_3O— in schwefelhaltigen Körpern: BENEDIKT, BAMBERGER, *M.* 12, 1.

Methylalkohol ist eine dem Aethylalkohol in jeder Hinsicht analoge Flüssigkeit. Wirkt im verdünnten Zustande, innerlich eingenommen, berauschend, in koncentrirtem Zustande giftig. Löst Fette, Oele, Salze u. s. w. in derselben Weise wie Weingeist und wird daher (in England) häufig, an Stelle des Letzteren, in der Industrie benutzt. Siedep. 66,78° (REGNAULT) 64,8° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 469); 65,75—66,25° (GRODZKI, KRÄMER); spec. Gew. = 0,8142 bei 0°; 0,7984 bei 15°; 0,796 bei 20°. Siedep.: 64,8° bei 763 mm; spec. Gew. = 0,7476 bei 64,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 100). Spec. Gew. = 0,79726 bei 15°; 0,78941 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 505). Spec. Gew. bei t° = 0,81018—0,000 905 3 . t—0,000 000 085 06 . t²; Dampfdruck bei 0° bis 65°: DITTMAR, FAWSITT, *Ph. Ch.* 2, 650. Kritische Temperatur = 241,9° (SCHMIDT, *A.* 266, 287). REGNAULT (*J.* 1860, 39) bestimmte die Dampftension bei — 20° bis + 155°. Seine Resultate können durch die Formel: $\log F = a + b.\alpha^t$ (*J.* 1863, 68) wiedergegeben werden, wo F = Spannkraft der Dämpfe in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückt; a = 5,321 498 7;

b = —4,320 622 0; log α = 1,996 928 8; t = T + 14 (T = Temperatur des Dampfes). RICHARDSON (*Soc.* 49, 726) bestimmte die Dampftensionen bei — 10° bis + 66°; seine Resultate stimmen mit denen REGNAULT's ziemlich überein. Vgl. auch KONOWALOW, *P.* [2] 14, 40. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 5,107 (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Molekularverbrennungswärme = 170,6 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 343). Beim Mischen mit Wasser tritt Kontraktion ein. Absoluter Holzgeist löst etwas amorphen, wasserfreien Kupfervitriol mit blaugrüner Farbe, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol (KLEPL, *J. pr.* [2] 25, 526). — Spec. Gew., Siedepunkt, spec. Wärme u. s. w. von wässerigem Holzgeist: A. DUPRÉ, *J.* 1872, 55. Spec. Gew. und spec. Zähigkeit von wässerigem Holzgeist: J. TRAUBE, *B.* 19, 879. Tabellen über das spec. Gewicht des wässerigen Methylalkohols bei 0° und 15,6°: DITTMAR, FAWSITT, *Fr.* 29, 83.

Volumenprocente	Spec. Gew. bei 15°	Gewichtsproc.	Spec. Gew. bei 20° 4°
2	0,9971	10	0,9802
5	0,9029	20	0,9667
10	0.9879	30	0,9520
20	0,9742	35	0,9432
40	0,9500	37,2	0,9401
50	0,9345	40	0,9350
60	0,9234	50	0,9164
80	0,8713	60	0,8953
90	0,8462	80	0,8477
100	0,7995	100	0,7931

(TRAUBE; DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 87).

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff, neben sehr kleinen Mengen Methan (JAHN, *B.* 13, 983). Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Holzgeist entstehen hauptsächlich gasförmige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, neben etwas Hexamethylbenzol (LEBEL, GREENE, *J.* 1878, 388). Bei der Elektrolyse einer Mischung von Holzgeist und verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 290). Natriummethylat CH_3ONa verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Essigsäure. Lässt man CO auf ein Gemisch von $CH_3O.Na$ und Natriumacetat einwirken, so entstehen Propionsäure und eine bei 210—230° siedende, flüssige Säure $C_8H_{16}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 312).

Additionsprodukte. Holzgeist verbindet sich mit Basen und Salzen, nach Art des Krystallwassers. — $LiCl.3CH_4O$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 374). — $MgCl_2.6CH_4O$ (SIMON). — $CaCl_2.4CH_4O$. Sechsseitige Tafeln; wird durch Wasser gespalten; zersetzt sich nicht bei 100° (KANE, *A.* 19, 168). — $BaO.2CH_4O$. Nadeln (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 10). — Aus einer Lösung von BaO in warmem (absol.) Holzgeist krystallisirt die Verbindung $3BaO.4CH_4O$; beim Verdunsten, in der Kälte, erhält man Prismen $BaO.CH_4O + 2H_2O$, die sich in Wasser und Holzgeist lösen (FORCRAND, *Bl.* 46, 337). — $SbCl_5.CH_4O$ Blätter; schmilzt bei 81° (WILLIAMS, *J.* 1876, 332). — $CuSO_4.CH_4O$. Grünlichblaue Krystalle (FORCRAND, *Bl.* 46, 61).

Verhalten von Holzgeist gegen $SnCl_4$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, BFl_3, $SiFl_4$: KUHLMANN, A. 33, 208.

Alkoholate. $CH_3O.Na$; Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 455. — $CH_3O.Na + CH_3.OH$. Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND. — $CH_3O.Na + 2CH_3.OH$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). — $NaHO + \frac{1}{2}H_2O + CH_4O$. Aus NaHO, wenig Wasser und CH_4O (GÖTTIG, *B.* 21, 564). — $5NaHO + 6CH_4O$. Aus NaHO und absolutem CH_4O (GÖTTIG). Große, dünne Tafeln. — $CH_3O.K$ (FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 462). — $3KHO + 5CH_4O$. Große Tafeln. Schmelzp.: 110° (GÖTTIG, *B.* 21, 1835). — $CH_3O.Tl$ (LAMY, *J.* 1864, 466).

2. Aethylalkohol (Weingeist, Alkohol) $C_2H_6O = CH_3.CH_2.OH$.

V. Im Harne der Diabetiker, neben Aceton. Findet sich in kleiner Menge im Harne, nach dem Genuss alkoholischer Getränke (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 236). In der Schafleber; findet sich im Harn und in den Muskeln des Menschen 24 Stunden nach dem Tode (J. BÉCHAMP, *Fr.* 20, 603). Aethylverbindungen finden sich in den unreifen Früchten von Heracleum giganteum, Pastinaca sativa, Anthriscus cerefolium (GUTZEIT, *A.* 177, 344). Findet sich im Boden, namentlich in humusreichem, in den Gewässern (1 g in 1 cbm Regenwasser), und in der Atmosphäre (MÜNTZ, *J. Th.* 1881, 101). HEMILIAN (*B.* 8, 661) fand Weingeist im rohen Holzgeist.

B. Bei der Gährung der Glykose durch Hefe. $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Die Alkoholgährung des Zuckers ist seit den ältesten Zeiten bekannt, aber erst im 12. Jahrhundert stellte ALBUCASIS Alkohol aus Wein dar. RAIMUND LULLIUS versuchte im 13. Jahrhundert den Weingeist durch Potasche zu entwässern, was erst LOWITZ 1796 (CRELL's Annalen 1796 [1] 195) völlig gelang. LAVOISIER analysirte den Alkohol (Journ. d. Phys. 31, 55), aber erst SAUSSURE (GILBERT's Annalen [1808] 29, 118 und 268) ermittelte die richtige Zusammensetzung. In Früchten (Aepfel, Kirschen u. s. w.) tritt, bei Abschluss von Luft, Alkohol- und Essiggährung ein. Gleichzeitig wird CO_2 gebildet (LECHARTIER, BELLAMY, *J.* 1869, 1097; 1874, 950). Die gleiche Reaktion erfolgt beim Aufbewahren der Früchte in Kohlensäure (PASTEUR, *J.* 1872, 852) oder in Stickstoff (MÜNTZ, *Bl.* 31, 138). In kleiner Menge bei der Gährung von Mannit oder Glycerin mit Kreide und faulem Käse (BERTHELOT, *J.* 1857, 509). Bei der Absorption des Aethylens C_2H_4 durch Schwefelsäure entsteht Aethylschwefelsäure, welche beim Destilliren mit Wasser Weingeist liefert (HENNEL, *P.* 14, 282). $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$ und $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$. Bei der Reduktion von Aldehyd durch Natriumamalgam (WURTZ, *A.* 123, 140).

D. Aus Zucker. Die durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ angedeutete Menge Alkohol wird in der Praxis nie erreicht, da nebenbei Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöl, auf Kosten des Kohlenstoffs im Zucker, gebildet werden. In der Spiritusbrennerei wird zunächst Stärkemehl (meist gedämpfte und zerkleinerte Kartoffeln) bei 60—65° durch Diastase (aus gekeimter Gerste) in Glykose verwandelt (eingemaischt). Das Flüssige (die Maische) wird von den Trebern abgesondert, auf 18—20° abgekühlt (um die Bildung von Milchsäure zu vermeiden) und dann mit Hefe in Gährung gesetzt. Die weingare Maische wird destillirt, wobei ein roher Spiritus (LUTTER) übergeht, und Schlempe zurückbleibt. Den Rohspiritus rektificirt man in Apparaten, welche eine sofortige Trennung des Alkohols von der Hauptmenge des mit überdestillirten Wassers und Fuselöls gestatten. Diese sammeln sich als Phlegma im Dephlegmator an. Je höher die Temperatur beim Gähren war, um so mehr bildet sich schweres Fuselöl (PIERRE, *J.* 1871, 832). Die letzten Antheile von Fuselöl im Weingeist entfernt man durch Filtriren über ausgeglühter Holzkohle. Der entfuselte Weingeist giebt, bei der Destillation im „Kolonnenapparate", den Sprit, d. h. rektificirten Weingeist von 90—96% Alkohol. Die ersten Antheile des überdestillirenden Spiritus, $^1/_{15000}$ Vol. des Rohsprits, der Vorlauf, halten Aldehyd, Acetal, Collidin, Essigsäure und Crotonaldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 401; 3, 75; 4, 787; KEKULÉ, *B.* 4, 718). Zuletzt kommt der „Nachlauf" ($^1/_{300}$ Vol. des Rohsprit), das sogen. Fuselöl, welches Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol enthält. (Zusammensetzung des Runkelrübenfuselöls: PERROT, *A.* 105, 64). Im schwedischen Fuselöl fand RABUTEAU (*Bl.* 33, 178): Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, Methylpropylcarbinol und oberhalb 132° siedende Produkte.

Absoluter Alkohol. Die letzten Antheile Wasser lassen sich dem Alkohole nicht durch Destillation entziehen. Man entfernt das Wasser durch geglühte Potasche oder entwässerten Kupfervitriol. Im Grofsen benutzt man Chlorcalcium, das aber mit dem Weingeist eine Verbindung eingeht, die erst in höherer Temperatur allen Weingeist abgiebt. Man hat daher stets Verlust an Weingeist und kann nur in kupfernen Gefäfsen arbeiten. Im Kleinen wendet man am besten Aetzkalk an (SOUBEIRAN, *A.* 30, 356). Man erhitzt den Alkohol mit je 250 Thln. CaO pro Liter, im Wasserbade, am Rückflusskühler. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde wird der Alkohol abdestillirt. Auch hier wird eine kleine Menge Alkohol vom Kalk bei 100° zurückgehalten. Enthält der Weingeist mehr als 5% Wasser, so muss die Operation wiederholt werden (ERLENMEYER, *A.* 160, 249). Bei gröfserem Wassergehalt wendet man zunächst Potasche an, weil sonst der Kalk zu heftig einwirkt. Alle im absoluten Alkohol enthaltenen Spuren Wasser gehen zunächst über, und auch die letzten Antheile sind wasserhaltig, da absoluter Alkohol dem Kalkhydrat Wasser entzieht (SOUBEIRAN). Bringt man zum Kalk noch etwas Aetzbaryt BaO, so zeigt die eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit den Moment der völligen Entwässerung an (BERTHELOT, *J.* 1862, 392). — Beim Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäureester auf 100° entsteht absoluter Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5). — Weingeist diffundirt durch thierische Membran viel langsamer als Wasser. In eine thierische Blase eingeschlossen, nimmt er daher an Stärke rasch zu (SÖMMERING). Aehnliches beobachtet man beim Lagern des Weingeistes (Branntweins) in Fässern. Eine Koncentration des Alkohols erfolgt aber nur in einer trocknen Atmosphäre. Wird der Weingeist in einem porösen Gefäfse (Blase, Pergamentpapier) in eine feuchte Atmosphäre gebracht, so entweicht der Alkohol rasch aus dem Gefäfse, und in diesem bleibt schliefslich Wasser zurück (GAL, *Bl.* 39, 6, 393).

Nachweis von Wasser im Alkohol. Man schüttelt Paraffinöl (Siedep.: 215—240° bei 6 mm) mit gleich viel absolutem Alkohol und hebt die klare Alkoholschicht ab.

Giefst man wasserhaltigen Alkohol in diese Alkoholschicht, so entsteht sofort eine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser (CRISMER, *B.* 17, 650). — Bringt man (1 mg) Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam zusammen und giefst absoluten Alkohol darauf, so tritt eine grüne Färbung ein, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint (CLAUS, *B.* 10, 927).

Wasserhelle Flüssigkeit. Wird bei -129^0 dickflüssig. Erstarrt bei $-130,5^0$ (S. WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, *M.* 4, 338). Siedep.: $78,4^0$ bei 760 mm (KOPP, *A.* 92, 9), $78,3^0$ (REGNAULT, *J.* 1863, 70). REGNAULT (*J.* 1860, 39) bestimmte die Dampftension des Alkohols bei -20^0 bis $+155^0$; seine Resultate lassen sich durch die Formel $\log F = 5,5431975 - 5,019451 . \alpha^t$ wiedergeben, wo F = Dampftension, $\log \alpha = 1,9972021$, $t = T + 20$ (T = Temperatur des Dampfes). Hiermit stimmen die Beobachtungen der Dampftension bei -3^0 bis $+73,8^0$ von RICHARDSON (*Soc.* 49, 762) genau überein; vgl. KAHLBAUM, *B.* 16, 2480. Kritische Temperatur = $240,6^0$ (SCHMIDT, *A.* 266, 287). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,782$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Spec. Gew. = 0,79367 bei $15^0/4^0$. Spec. Gew. = 0,73815 bei $78,2^0/4^0$ (R. SCHIFF, *A.* 220, 100). Ausdehnungskoëfficient bei hohem Druck: AMAGAT, *Ph. Ch.* 2, 246. Molekularbrechungsvermögen = 20,87 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352, 360). Elektrisches Leitungsvermögen des absol. Alkohols: PFEIFFER, *P.* [2] 26, 31; des wässerigen Alkohols: PFEIFFER, *P.* [2] 26, 226. Aeufserst hygroskopisch; mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung und Kontraktion. Das Maximum der Kontraktion entspricht ungefähr der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ (49,836 Volume Wasser und 53,939 Vol. Alkohol von 0^0 geben 100,0 Vol. statt 103,775 Volume) (MENDELEJEW, *Z.* 1865, 262). Dies deutet auf das Entstehen einer wahren Verbindung hin. Auch die „Transpiration“ eines Gemisches von $C_2H_6O + 3H_2O$ ist gröfser, als bei höherem oder niederem Wassergehalt (GRAHAM, *A.* 123, 102). 1 Thl. Schnee mit 2 Thln. Alkohol von 99% und 0^0 gemengt, bewirken eine Temperaturerniedrigung von -21^0, und bei 70 procentigem Weingeist von -20^0.

Alkohol löst Fette, Oele, Harze (überhaupt kohlenstoffreiche Körper). Carbonate und Sulfate (z. B. Gyps) sind in Alkohol unlöslich. LiCl, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$ sind in Alkohol löslich, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ aber unlöslich (Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium, Ca und Sr vom Ba . . .). Daher zersetzt in Alkohol gelöste Salpetersäure Calciumcarbonat, aber nicht Baryum- oder Strontiumcarbonat; in Alkohol gelöste Schwefelsäure zersetzt keine Carbonate, wohl aber Acetate.

Alkohol, über schwach erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Aethylen und Wasser (resp. Wasserstoff), während bei Dunkelrothgluth eine glatte Spaltung in CO, CH_4 und Wasserstoff eintritt (JAHN, *B.* 13, 987). $C_2H_6O = CO + CH_4 + H_2$. Oxydationsmittel führen den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure über. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen: Essigsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Salpetrigäther. Salpetersaures Quecksilber bildet Knallquecksilber. Bei der Elektrolyse von absol. Alkohol, in Gegenwart von Vitriolöl oder Natriumäthylat, entsteht Aldehyd (HABERMANN, *M.* 7, 533). Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferlösung auf 180^0 entstehen Cu_2O und Essigsäure (LETELLIER, *J.* 1879, 489). Atmosphärischer Sauerstoff wirkt nur bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen ein (Essiggährung); reiner Alkohol bleibt unverändert. Alkohol, mit etwas Fleisch und Kreide von SENS versetzt, gährt, wobei Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylalkohol $C_6H_{14}O$ und deren Homologe entstehen (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308).

Chlor in Alkohol geleitet, liefert Chloral-Alkoholat, Brom bildet Bromal, Bromoform, Dibromessigsäure und CBr_4 (SCHÄFER, *B.* 4, 366). Beim Erhitzen mit Jod, im Rohr, auf 80^0 entstehen C_2H_5J, HJ und Aethyläther (TRAUBE, NEUBERG, *B.* 24, 521). Beim Destilliren mit wässerigem Chlorkalk entsteht Chloroform. Uebergiefst man trocknen Chlorkalk mit absolutem Alkohol, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es destillirt ein grünlichgelbes Oel über (Unterchlorigsäureäthylester?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen explosionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd, HCl, $HClO_2$, Monochloracetal, wenig Dichloracetal und Chloroform auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). Wird der Alkohol vorher mit Wasser verdünnt, so erzeugt der Chlorkalk nur noch Spuren von Monochloracetal, während die Menge des Chloroforms zunimmt (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 113). — Koncentrirte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität oder Temperatur ein und liefert Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Letzteres entsteht immer beim Behandeln des Weingeistes mit stark wasserentziehenden Mitteln. — Beim Erhitzen von Alkohol mit schwefliger Säure auf 200^0 werden: Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, $(C_2H_5)_2O$, $C_2H_5(SH)$ und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518). — Alkohol, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zerfällt gröfstentheils nach der Gleichung: $2C_2H_6O = H_2 + H_2O + C_2H_4 + C_2H_4O$ (Aldehyd) (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 22). Antimontrichlorid löst sich in Alkohol; die Lösung bleibt bei 100^0 unver-

ändert, aber bei 150° tritt folgende Reaktion ein: $SbCl_5 + 4C_2H_6O = SbOCl + 2C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O + 2H_2O$ (H. SCHIFF, *A. Spl.* 5, 218).

Innerlich eingenommen wirkt der Alkohol, in verdünntem Zustande, berauschend, in koncentrirtem als tödtliches Gift. Er koagulirt die Albuminate und schützt dadurch thierische Stoffe vor Fäulniss (Aufbewahren anatomischer Präparate).

Nachweis des Alkohols. 1. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Jod hinzu und dann Kalilauge bis zur Entfärbung. Beim Erkalten scheidet sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristischen, sechseckigen Tafeln erscheint. Holzgeist und Aether $C_4H_{10}O$ zeigen diese Reaktion nicht, wohl aber Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. Zum Nachweis von Weingeist im Aether $(C_2H_5)_2O$ wird dieser mit etwas Wasser geschüttelt und das abgegossene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218). Oder: die zu prüfende Flüssigkeit wird auf 40 bis 50° erwärmt, 5—6 Tropfen zehnprocentiger Kalilösung zugefügt und dann Jod (in Jodkalium gelöst) bis zur Bräunung, welche durch wenig Kalilösung entfernt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492).

2. Man versetzt die Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und zerstört den Ueberschuss davon durch schwache Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoësäureäthylesters hervor (BERTHELOT, *Z.* 1871, 471; BAUMANN, *B.* 19, 3219).

Zum *Nachweise von Weingeist im Holzgeist* erhitzt man diesen mit 4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert unter diesen Umständen Methyloxyd $(CH_3)_2O$, das in Wasser und kalter, koncentrirter H_2SO_4 leicht löslich ist (BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696).

Oder: man oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Kaliumhypermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung violett färbt (RICHE, BARDY, *Bl.* 26, 93).

Fuselöl. Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins ist wesentlich Isoamylalkohol (DUMAS, *A.* 13, 80). WÜRTZ (*A.* 85, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (*J.* 1854, 445) Caprinsäure. Das Fuselöl des Getreidebranntweins ist dem des Kartoffelfuseläls sehr ähnlich, nur ist der Isoamylalkohol noch mehr überwiegend. (Vgl. übrigens KOLBE, *A.* 41, 53; MULDER, *Berzel. Jahresber.* 23, 456). WETHERILL (*J.* 1853, 441) konnte darin Essigsäure und Caprylsäure, aber keinen Isobutylalkohol nachweisen.

Runkelrübenfuselöl enthält, aufser Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (WÜRTZ, *A.* 93, 107), aber keine höheren Homologen (PERROT, *A.* 105, 64). An Säuren sind darin aufgefunden: Capron-, Capryl-, Caprinsäure (MÜLLER, *J.* 1852; 498; FEHLING, *J.* 1853, 441) und Pelargonsäure (PERROT).

Das Fuselöl der schottischen Brennereien enthält Isoamylalkohol, Caprinsäure- und wenig Caprylsäureisoamylester (ROWNEY, *J.* 1851, 422; 1852, 499).

Im Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (*A.* 101, 94) Isoamylalkohol einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und Links-Borneol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. PERROT, *A.* 105, 67).

Es verdient bemerkt zu werden, dass die gewöhnlichen Fuselöle stets mehr oder weniger Weingeist enthalten.

Daneben enthält das Fuselöl aus Maisbranntwein: Normalpropylalkohol, Isobutylalkohol, Ester und Basen (Pyridin?), das Fuselöl aus Cognac (Spiritus, durch Destillation von Wein bereitet): viel Normalbutylalkohol, Propylalkohol, Aethylacetat u. s. w. (ORDONNEAU, *Bl.* 45, 333). Die Zusammensetzung der Fuselöle hängt ab von der Natur der benutzten Hefe: mit Mycoderma cerevisiae (Bierhefe) entstehen Isobutylalkohol, Isoamylalkohol u. s. w., mit Mycoderma ellipsoideus (Weinhefe) entsteht der viel aromatischer riechende normale Butylalkohol (ORDONNEAU).

Weinfuselöl (Drusenöl, Oenanthäther) wird durch Destillation von Weinhefe mit Wasser und 1/2 Procent Schwefelsäure bereitet. Der Geruch desselben ist im koncentrirten Zustande unangenehm, betäubend. Es wird zur Fabrikation von Cognacessenz und Kunstwein verwendet, da es den specifischen Weingeruch (nicht zu verwechseln mit dem Bouquet der Weine) vermittelt. Seine Bestandtheile sind wesentlich Capronsäure, etwas Caprylsäure und sehr wenig Buttersäure, theils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol und theilweise an Aethylalkohol gebunden (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264). ORDONNEAU (*Bl.* 45, 335) wies aufserdem im Weinfuselöle nach: Caprinsäure, Oenanthsäure, Pelargonsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und ein bei 173° siedendes Terpen, das nach alten Orangenschalen und Chocolade roch.

Das Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins hält Propylalkohol (CHANCEL, *J.* 1853, 503), Hexylalkohol (FAGET, *A.* 88, 325) und höhere Homologe.

Nachweis und Bestimmung von Fuselöl im Branntwein. Man verdünnt den Branntwein mit Wasser, bis er einen Alkoholgehalt von 12—15% zeigt, und schüttelt

dreimal je $^1/_4$ Stunde lang mit $^1/_3$ des Gesammtvolumens an $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und dann mit einem Gemenge von 30 Thln. H_2O, 2 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Man lässt das Gemisch in einer verkorkten Flasche sechs Stunden lang bei 85° stehen und destillirt dann mit Wasser das Chloroform und die gebildete Isovaleriansäure ab. Das Destillat wird mit $BaCO_3$ gesättigt und der in Lösung gegangene Baryt bestimmt und als isovaleriansaures Baryum berechnet, nach Abzug von etwas $BaCl_2$ (aus dem Chlor des $CHCl_3$ herrührend) (MARQUARDT, *B.* 15, 1371). RÖSE (*J.* 1886, 1959) bringt den Spiritus auf 50% und schüttelt je 100 ccm desselben mit 20 ccm Chloroform. Man verwendet aus Chloral bereitetes Chloroform und reinigt dieses durch sechsstündiges Erwärmen mit Chromsäuregemisch (220 ccm Chloroform, $3^1/_2$ g $K_2Cr_2O_7$, 1,4 g H_2SO_4 und Wasser) auf 85°. Das abdestillirte Chloroform wird durch $BaCO_3$ von einem Säuregehalt befreit (M., *B.* 15, 1662). — Man versetzt 5 ccm Weingeist mit 2 Tropfen einer $^1/_2$ procentigen, wässerigen Furfurollösung und giefst, unter Abkühlen, 5 ccm Vitriolöl hinzu, so dass die Temperatur nicht über 60° steigt. Bei Gegenwart von Fuselöl entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein rother, allmählich ins Violette übergehender Farbenring. Bei grofsen Mengen Fuselöl ist die Färbung so intensiv, dass auch das Absorptionsspektrum der Flüssigkeit (eine kräftige, etwas diffus begrenzte Absorption, welche zwischen E und C beginnt und bis F oder etwas darüber) beobachtet werden kann (UDRANSZKY, *H.* 13, 261).

Um die Menge des Fuselöls quantitativ zu bestimmen, verdünnt man den Branntwein mit Wasser, bis er etwa 20 Volumproc. Alkohol enthält, und bestimmt dann seine Steighöhe in einem Kapillarrohr. Gleichzeitig führt man denselben Versuch mit einem reinen Alkohol von gleicher Stärke aus. Die Differenz der Steighöhen ergiebt den Fuselölgehalt (J. TRAUBE, *B.* 19, 894; *Fr.* 28, 26). Für einen Branntwein mit 20% Alkohol beträgt die Steighöhe in Millimetern bei 0% Kartoffelfuselöl = 50; bei 0,1% Fuselöl = 49,2; bei 0,2% = 48,25; bei 0,3 = 47,5; bei 0,4 = 47,1; bei 0,5 = 46,6; bei 1% = 43,95 mm. Bemerkungen hierzu: STUTZER, REITMAIR, *Fr.* 26, 382. VALSON's Liquometer: *J.* 1857 [2] 3; 1867, 14. — Oder: Man destillirt von 100 ccm Spiritus, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, 80 ccm ab, füllt das Destillat mit Wasser bis zu 100 ccm auf und ermittelt den Alkoholgehalt (durch das spec. Gewicht). 50 ccm dieses wässerigen Destillates werden mit so viel Wasser verdünnt, dass ein Alkohol von 30% Volumproc. resultirt, und dann füllt man mit reinem Alkohol von 30 Volumproc. bis zu 100 ccm auf. Diese 100 ccm werden nun in einer getheilten Röhre mit 1 ccm H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,826) und 20 ccm $CHCl_3$ geschüttelt und, nach dem Abkühlen auf 15%, die Volumzunahme des Chloroforms ermittelt. Es entspricht eine Volumvermehrung des $CHCl_3$ um 0,2 ccm = 0,1% Fuselöl; 0,35 = 0,2%; 0,5 = 0,3%; 0,65 = 0,4%; 0,8 = 0,5%; 0,95 = 0,6%; 1,10 = 0,7%; 1,25 = 0,8%; 1,40 = 0,9%; 1,55 = 1,0% Fuselöl. Die gefundene Procentzahl ist natürlich zu verdoppeln (STUTZER, REITMAIR, *Fr.* 26, 377; RÖSE, *Fr.* 26, 375: TRAUBE, *Fr.* 28, 31). Einfacher ist es, den Branntwein u. s. w. mit Wasser auf annähernd 20 Volumproc. zu verdünnen, die Flüssigkeit in den sogen. Stalagmometer zu bringen und die Anzahl der in einem bestimmten Volum enthaltenen Tropfen zu zählen. Man vergleicht diese Tropfenzahl mit der entsprechenden Zahl, welche sich bei dem, bei gleicher Temperatur, mit reinem Weingeist (von 20%) ausgeführten Versuche ergiebt (TRAUBE, *B.* 20, 2646, 2827; *Fr.* 28, 28; vgl. DUCLAUX, *J.* 1870, 32; *B.* 7, 596). Ein Plus von 1,6 Tropfen auf 100 Tropfen deutet 0,1% Fuselöl an u. s. w. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn man im Scheidetrichter 300 ccm eines auf 20 Volumproc. verdünnten Alkohols mit 110—120 g Ammoniumsulfat schüttelt, bis sich zwei nach entgegengesetzten Seiten gekrümmte Menisken zeigen. Dann giefst man die untere Schicht ab, versetzt sie in einem anderen Scheidetrichter mit 2—3 Tropfen Alkohol und einigen Krystallen $(NH_4)_2SO_4$ und schüttelt abermals. Die abgehobenen Fuselölschichten werden in Wasser gelöst, die wässerige Lösung zu zwei Drittel überdestillirt, das Destillat auf 100 ccm gebracht und darin das spec. Gewicht (also der Alkoholgehalt) und die Tropfenzahl ermittelt. Man vergleicht die erhaltene Tropfenzahl mit der Zahl eines aus reinem Alkohol dargestellten Weingeistes, von gleichem spec. Gewicht und bei derselben Temperatur, der mit bestimmten Mengen Fuselöl versetzt ist.

Quantitative Alkoholbestimmung. Hat man es mit einem Gemenge von Alkohol und Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach TRALLES, welches den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

Tabellen zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Gewichts- und Volumprocenten aus dem specifischen Gewicht (bei 15,5°): HEHNER, *Fr.* 19, 486; DAHM, *Fr.* 21, 485.

Analyse des käuflichen Alkohols: MOHLER, *A. ch.* [6] 23, 121.

Bestimmung des Alkohols volumetrisch (mit CrO_3): BOURCART, *Fr.* 29, 609.

Specifisches Gewicht des wässerigen Alkohols.

Gew.-Proc. Alkohol	Sp. Gew. bei 20°,4°
100	0,78945
90	0,81801
80	0,84366
70	0,86781
60	0,89129
50	0,91400
40	0,93511
30	0,95403
20	0,96877
10	0,98195

(MENDELEJEW, *Z.* 1865, 257 u. *P.* 138, 103 u. 230); vgl. J. TRAUBE, *B.* 19, 880.

Gew.-Proc. an abs. Alk.	Siedep.
10	90,98
20	86,50
30	84,01
40	82,52
45	81,99
50	81,33
60	80,47
70	79,61
80	78,84
90	78,01
100	77,89

(DUPRÉ, PAGE, *J.* 1869, 96).

Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gew. bei 15°	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gew bei 15°
1	0,9985	35	0,9594
2	0,9970	40	0,9523
3	0,9956	45	0,9440
5	0,9929	50	0,9348
10	0,9867	60	0,9141
15	0,9812	70	0,8907
20	0,9763	80	0,8645
25	0,9711	90	0,8346
30	0,9657	100	0,7947

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 88).

Gew.-Proc.	Spec. Gew. gegen Wasser von 4° bei 4°	15°	25°	Gew.-Proc.	Spec. Gew. gegen Wasser von 4° bei 4°	15°	25°
100	0,80257	0,79326	0,78496	68	0,88516	0,87631	0,86801
98	0,80875	0,79943	0,79089	64	0,89479	0,88601	0,87786
96	0,81467	0,80533	0,79702	60	0,90401	0,89524	0,88719
92	0,82593	0,81658	0,80823	56	0,91297	0,90427	0,89640
88	0,83649	0,82728	0,81886	52	0,92177	0,91324	0,90549
84	0,84681	0,83747	0,82909	48	0,93045	0,92206	0,91441
80	0,85683	0,84750	0,83959	44	0,93875	0,93056	0,92313
76	0,86655	0,85718	0,84892	40	0,94655	0,93875	0,93168
72	0,87600	0,86678	0,85850				

(E., H. u. C. SQUIBB, *Fr.* 26, 95).

Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht und mit dem Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist demselben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das Destillat Ammoniak, so muss es, nach Zusatz von verdünnter H_2SO_4, nochmals destillirt werden (MAUMENÉ, *A. ch.* [5] 9, 496).

Oder: Man bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt den Ausdehnungskoëfficient im Dilatometer; — GEISSLER's Vaporimeter giebt den Alkoholgehalt durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an.

Gefrierpunkt von wässerigem Alkohol (RAOULT, *A. ch.* [5] 20, 221).

Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g H_2O	Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g H_2O	Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g H_2O
—1,0°	2,65	— 8°	19,80	—20°	42,8
—2,0°	5,50	— 9°	21,90	—22°	46,6
—3°	7,95	—10°	23,60	—24°	50,6
—4°	10,60	—12°	27,6	—26°	54,8
—5°	13,00	—14°	31,3	—28°	59,2
—6°	15,30	—16°	35,1	—30°	64,6
—7°	17,80	—18°	39,0	—32°	70,0.

Es kann daher der Alkoholgehalt auch durch Gefrierenlassen bestimmt werden. Bei Gegenwart von fremden Beimengungen (also in nicht destillirten, alkoholischen Getränken) ist aber der beobachtete Gefrierpunkt stets niedriger als der nach dem Alkoholgehalte berechnete, und zwar um 0,1° für je 1% (nach TRALLES) (RAOULT).

Wärmeleitungsvermögen des wässerigen Alkohols: HENNEBERG, *P.* [2] 36, 146. *Fluidität des wässerigen Alkohols:* NOACK, *P.* [2] 27, 289. *Spec. Zähigkeit des wässerigen Alkohols:* TRAUBE, *B.* 19, 880.

Geistige Getränke. — Rum wird in West- und Ostindien durch Gährung von Zuckerrohrmelasse bereitet; Arrac aus Reis (auf Java), Cognac (Franzbranntwein) durch Destillation von Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener Fruchtsäfte erhält man: 1. Kirschwasser (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen Aroma von freier Blausäure herrührt, da man den Kirchsaft mit zerschlagenen, amygdalinhaltigen Kirschkernen gähren lässt; 2. Slibowitz aus Zwetschen. — Genever (Gin).

Dem Branntwein werden, bei der Rektification, Wachholderbeeren zugesetzt. — Beim Absinth (Schweiz) giebt man dem Branntwein Wermuth, Anis und Fenchel zu und färbt das Destillat durch Wermuth, Melisse und Ysop. — Whisky ist Kornbranntwein, dessen Geruch von dem Rauche des beim Malzdarren verwendeten Torfes herrührt. — Kumis wird durch Gährung von Stutenmilch, Kephir durch Gährung von Kuhmilch bereitet. — Wein entsteht durch Gährung des Traubenmostes und enthält, aufser den gewöhnlichen Produkten der Alkoholgährung, Weinsäure, Aetherarten, Mineralsalze u. s. w. Der Farbstoff der rothen Weintrauben ist in Wasser unlöslich, daher ist auch der Most dieser Beeren fast farblos. Indem man die zerquetschten Beeren mit den Schalen gähren lässt, entsteht Alkohol, welcher den blauschwarzen Farbstoff der Schalen löst. Die freie Weinsäure des Traubensaftes wandelt dann diese Farbe in eine röthliche um. Zu gleicher Zeit wird aus den Schalen Gerbstoff ausgezogen, der in weifsen Weinen meist fehlt. Südliche Weine haben mehr Zucker und Alkohol, nördliche mehr Säure und Bouquet. Das Letztere wird durch die Gegenwart sehr geringer Mengen verschiedener saurer Aetherarten bedingt, welche meist langsam entstehen, durch zu langes „Lagern" aber oft wieder verschwinden. Beim Gähren des Mostes scheidet sich an den Wänden der Fässer Weinstein ab, und auf dem Boden Weinhefe. Aus Letzterer gewinnt man, durch Destillation, Branntwein und Oenanthäther (Wein- oder Drusenöl), der einen specifischen Weingeruch besitzt und zur künstlichen Weinbereitung benutzt wird. Aus der Weinhefe kann dann noch Weinstein und eine feine Kohle gewonnen werden. (Rebschwarz). Die Trester verarbeitet man auf Wein oder Branntwein, Weinstein, Potasche und Rebschwarz.

Alkoholgehalt verschiedener Getränke (Gläsner, *J.* 1872, 1043):

Getränk	Vol. %	Getränk	Vol. %
Rheinwein	8,4—10,0 Vol. %	Genever	51,6
„ geringere Sorte	7,8—8,4	Tockayer	16,84
Bordeaux	10,5	Xeres	20,96
Malaga	12,5		
Bier	2,9	Porter	4,2
Bockbier	4,0	Ale	8,9
Portwein	15,0	Whisky	54,3

Arac hält 60; Cognac 50—54; Rum 73—77; Kirschwasser 50—58 Volumproc. Alkohol (W. Fresenius, *Fr.* 29, 286).

Additionsprodukte des Alkohols. $LiCl.4C_2H_6O$ (Simon, *J. pr.* [2] 20, 373). — $NaS.C_2H_6O$. Verliert bei 100° 8 9 Mol. Alkohol (Demont, *Bl.* [3] 5, 743). — $MgCl_2.6C_2H_6O$ (Simon). — $Mg(NO_3)_2.6C_2H_6O$ (Chodnew, *A.* 71, 256). — $CaCl_2.4C_2H_6O$ (Chodnew). — $CaCl_2.3C_2H_6O$. Aeufserst zerfliefsliche, prismatische Krystallgruppen (Heindl, *M.* 2, 207).

$SnCl_4.2C_2H_6O$. Krystalle (Robiquet, *J.* 1854, 560). Unzersetzt flüchtig. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol, Aethylchlorid und Aether (Girard, Chapoteaut, *Z.* 1867, 454). $C_2H_5O.SnCl_3$ siehe Alkoholate S. 228. — $TiCl_4.C_2H_6O$. Krystalle. Schmelzp.: 105—110° (Demarçay, *B.* 8, 75). Wird durch Wasser leicht zersetzt.

$AsCl_3.C_2H_6O$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148°. Wird durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (Luynes, *A.* 116, 368). — $SbCl_5.C_2H_6O$. Nadeln. Schmelzp.: 66° (Williams, *J.* 1876, 331). — $PtCl_4.2C_2H_6O$ (Schützenberger, *J.* 1870, 388).

$SeO_2.C_2H_6O$. Tafeln. Verliert über Vitriolöl allen Alkohol (Hinsberg, *A.* 260, 41).

Alkoholate. Natrium löst sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung. Aus der gesättigten, warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten $NaC_2H_5O.2C_2H_6O$. Die Verbindung verliert im Vakuum bei 180° allen Alkohol und hinterlässt amorphes Natriumalkoholat $Na.C_2H_5O$ (Geuther, *Z.* 1868, 378). Wanklyn (*A.* 150, 200) erhielt die Verbindung $NaC_2H_5O.3C_2H_6O$. Dieselbe entsteht durch Destillation einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, im Vakuum, bei 20°. Erhitzt man hierbei auf 70°, so hinterbleibt die Verbindung $Na.C_2H_5O + 2C_2H_6O$ (Forcrand, *Bl.* 40, 177). Bildungswärme von Natriumalkoholat: Forcrand. Chlor wirkt auf Natriumalkoholat ein unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (Maly, *Z.* 1869, 345). Brom erzeugt mit NaC_2H_5O: Aethylbromid, Bromal, Essigäther, HBr und NaBr (Barth, *B.* 9, 1456). Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat entstehen: Aethylbromid, Essigäther, Bromessigäther $C_2H_2BrO_2.C_2H_5$ und $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 150°) (Sell, Salzmann, *B.* 7, 496). Jod erzeugt mit gewöhnlichem Natriumalkoholat wesentlich CH_2J_2, neben wenig Jodoform (Butlerow, *A.* 107, 110).

Natriumäthylat C_2H_5ONa verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Propionsäure, Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, so entstehen: Normalbuttersäure, Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, eine bei 250—260° siedende flüssige Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ — und ferner die Ketone $C_9H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$. — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat

und isovaleriansaurem Natrium bei 160° entstehen die flüssigen Säuren $C_7H_{14}O_2$ (Siedep.: 220°), $C_{11}H_{18}O_2$ (?) (Siedep.: 270—280°), $C_{13}H_{20}O_2$ (?) (Siedep.: 280—300°), $C_{23}H_{30}O_2$ (?) (Siedep.: über 360°), Mesitylensäure, — und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) (Siedep.: 200—210°), $C_{27}H_{46}O$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Siedep.: über 360°) (GEUTHER, *A.* 202, 305 und 321).

$KOH + 2\,C_2H_6O$. Krystalle. Schmilzt gegen 60°, dabei 2 Schichten bildend, von denen die untere aus wässeriger Kalilauge besteht (ENGEL, *Bl.* 46, 338). $KOH + 2\,C_2H_6O = C_2H_5O.K + C_2H_6O + H_2O$. — $C_2H_5O.K$ (FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 463). Lösungswärme: FORCRAND. — $K.C_2H_5O + 3\,C_2H_6O$ (F.). — Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge der Bildung von Aldehydharz. Alkoholisches Kali wirkt reducirend auf Nitrokörper, nach MAUMENÉ (*J.* 1878, 712) infolge eines Gehaltes an dihydrodedsaurem Kalium $K.C_4H_7O_4$ (?). Dieses Salz soll sich bei längerem Aufbewahren von alkoholischem Kali in dunklen, krystallinisch-körnigen Massen ausscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, farblos erhalten lassen.

CaO verbindet sich langsamer mit Alkohol als BaO. Die Verbindung $(C_2H_5O)_2Ca$ ist aber beständiger als die Barytverbindung (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 13). Sie zerfällt bei der trocknen Destillation in Aceton, C_2H_4, C_3H_6, CH_4, viel Wasserstoff und $CaCO_3$. — $Ba(C_2H_5O)_2$. Fällt beim Kochen einer Lösung von BaO in absolutem Alkohol nieder. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, *Z.* 1868, 352). Zerfällt bei der trocknen Destillation in $BaCO_3$, C_2H_4, CH_4 und Wasserstoff (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 23; vgl. DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 23, 158). Bildungswärme: FORCRAND, *Bl.* 40, 180.

$AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$. *B.* Beim Behandeln von (2 g) fein zerschnittenem Aluminiumblech mit (1 g) Jod und (20 ccm) absolutem Alkohol (GLADSTONE, TRIBE, *J.* 1876, 329). $3C_2H_6O + 2\,AlJ_3 = Al_2(OC_2H_5)_3J_3 + 3\,HJ$; — $Al_2(OC_2H_5)_3J_3 + 3\,C_2H_6O = 2\,Al(OC_2H_5)_3 + 3\,HJ$. — $Al + 3\,HJ = AlJ_3 + H_3$. — Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol, in Aethyljodid und Thonerde. Destillirt man die Verbindung im Vakuum, so geht gelblichweifses Aluminiumalkoholat $Al(C_2H_5O)_3$ über. Dasselbe schmilzt bei 130°; spec. Gew. = 1,147 bei 4°. Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, mäfsig in Benzol. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Thonerde (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 3). Aluminiumalkoholat zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Thonerde, Aethylen, Alkohol und wenig Aether (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 5). — $Tl(C_2H_5O)$. *B.* Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (LAMY, *A. ch.* [4] 3, 373). — Flüssig. Spec. Gew. = 3,685. Wird durch Wasser zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 150°, die entsprechende Methylverbindung $Tl(CH_3O)$.

$C_2H_5O.SnCl_3 + C_2H_6O$. *B.* Durch Mischen von 20 Thln. $SnCl_4$ mit 14 Thln. absol. Alkohol (O. FISCHER, *M.* 5, 427). — Glänzende, rhombische Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Alkohol, aber weder C_2H_5Cl noch Aether. — Durch Versetzen von abs. Alkohol mit Natrium und $SnCl_4$ erhält man, neben NaCl, eine Lösung, die nach nach dem Verdunsten die Verbindung $C_2H_5O.Sn(OH)_3$ hinterlässt (FISCHER). Dieselbe ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Eisenäthylat $Fe(OC_2H_5)_3$ (?). Durch Eintragen einer Lösung von 1,4 g Natrium in 25 ccm absoluten Alkohol in eine Lösung von 3,25 g $FeCl_3$ in 25 ccm absoluten Alkohol wird alles Chlor als NaCl ausgefällt. Die davon abfiltrirte Lösung hinterlässt, beim Verdampfen, einen schwarzen Rückstand, der sich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn löst. Durch wenig Wasser wird aus der Verbindung Eisenoxydhydrat gefällt, giefst man aber die alkoholische Lösung in viel Wasser, so erfolgt erst nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, eine Fällung. Auch CO_2, H_2SO_4 und Salze bewirken die Ausfällung von Eisenoxydhydrat, nicht aber Essigsäure, HNO_3, HCl oder NH_3 (GRIMAUX, *Bl.* 41, 157).

3. Alkohole C_3H_8O.

Je nachdem man in der rationellen Formel des Weingeistes $CH_3.CH_2.OH$ ein Wasserstoffatom am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom durch Methyl ersetzt, erhält man normalen oder sekundären Propylalkohol.

1. ***Normaler (primärer) Propylalkohol, 1-Hydroxypropan*** $CH_3.CH_2.CH_2.OH$. *V.* Im Weintreberfuselöl (CHANCEL, *J.* 1853, 503 und *A.* 151, 298); im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75; FITTIG, *Z.* 1868, 44; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 265). — *B.* Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (TOLLENS, *Z.* 1870, 457; 1871, 249). Aus Propionsäurealdehyd (ROSSI, *A.* 159, 80) oder Propionsäureanhydrid mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 148, 251; 160, 231; 161, 18). Entsteht, in kleiner Menge, bei der Gährung von Glycerin durch den Bacillus butylicus (FITZ, *B.* 13, 1311; MORIN, *Bl.* 48, 803). Durch Behandeln des Einwirkungsproduktes von Trioxymethylen auf Zink-

äthyl mit Wasser (TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 483). Beim Destilliren der Lösung von Trimethylen in Vitriolöl mit Wasser (GUSTAVSON, J. pr. [2] 36, 301). — Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; brennt mit leuchtender Flamme. Siedep.: 97,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8205 bei 0°; 0,8066 bei 15°. Spec. Gew. = 0,8044 bei 20°/4° (BRÜHL, A. 203, 268). Siedep.: 97,4° (i. D.); spec. Gew. = 0,8069 bei 17°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, A. 214, 153. Spec. Gew. = 0,8177 bei 0° (ZANDER, A. 224, 79). Siedep.: 97,1° bei 752,4 mm; spec. Gew. = 0,7366 bei 97,1°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 101). Siedep.: 16,2° bei 10,22 mm; 22,3° bei 16,78 mm; 31,4° bei 30,2 mm; 35,6° bei 39,6 mm; 43,2° bei 62,18 mm (KAHLBAUM, B. 16, 2480). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, J. 1882, 63. Dampftension bei 1,7° bis 91,2°: RICHARDSON, Soc. 49, 763; bei 50 mm = 40,3°; 200 mm = 66,5°; 350 mm = 78,8°; 500 mm = 86,9°; 650 mm = 92,5°; 750 mm = 96°. Dampftension: bei 16,5° 10,9 mm; bei 52,4° 101,1 mm; bei 59,9° 148,5 mm; bei 70,5° 247,7 mm; bei 82,1° 411,4 mm (KONOWALOW, P. [2] 14, 41). Kritische Temperatur: 254,1° (NADESCHDIN, Ж. [2] 14, 539); 270,5° (SCHMIDT, A. 266, 287); specifische Wärme = 0,593 für 1 g (FORCRAND, J. 1885, 209). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, M. 2, 664; TRAUBE, B. 19, 881. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,718 (R. SCHIFF, A. 223, 70). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Mit Salpetersäure geschichtet, entstehen CO_2, Oxalsäure und Propylacetat (KLIMENKO, B. 1, 1604). Wird durch den Pilz Bacterium aceti zu Propionsäure oxydirt (diese Oxydation gelingt beim Aethylalkohol, aber nicht beim Holzgeist und Isobutylalkohol) (BROWN, Soc. 49, 177). Mit Jod und Kalilauge entsteht CHJ_3 (LIEBEN, A. Spl. 7, 230), mit Brom: Propylbromal $C_3H_3Br_3O$. Zerfällt, bei der Destillation über Zinkstaub, in C_3H_6 und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, B. 13, 988). Auch beim Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes $ZnCl_2$ entsteht wesentlich Propylen, neben etwas Propionaldehyd und Oelen (LE BEL, GREENE, Am. 2, 23). Beim Erhitzen mit wenig CH_3J auf 218°, entstehen n-Propyläther und Wasser (WOLKOW, Ж. 21, 338).

Spec. Gew. des wässerigen Propylalkohols: TRAUBE, B. 19, 881. Gewichtsprocente an Propylalkohol: 10%; spec. Gew. bei 20°/4° = 0,9840; 30% = 0,9510; 50% = 0,9141; 52,6% = 0,9044; 55% = 0,8995; 70% = 0,8697; 100% = 0,8051.

$Na.C_3H_7O$. Lösungswärme: FORCRAND, A. ch. [6] 11, 457. — $Na.C_3H_7O.2C_3H_8O$ (FRÖLICH, A. 202, 295). — $K.C_3H_7O$. Lösungswärme: FORCRAND. — Propylalkohol liefert mit CaO und BaO eben solche Verbindungen wie der Aethylalkohol (DESTREM, A. ch. [5] 27, 15). Die Kalkverbindung liefert bei der trocknen Destillation: $CaCO_3$, Diäthylketon, C_3H_6, CH_4 und Wasserstoff. Die Barytverbindung liefert, bei gleicher Behandlung, $BaCO_3$, C_3H_6, CH_4, Wasserstoff und etwas Aethylen. — $CaCl_2 + 3C_3H_8O$. Kurze Nadeln (GÖTTIG, B. 23, 181). — $Al(OC_3H_7)_3$. D. Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, Soc. 39, 4). — Schmelzp.: 60°; spec. Gew. = 1,026 bei 4°.

Derivate: SCHMIDT, Z. 1870, 576; LINNEMANN, A. 161, 18.

2. ***Sekundärer Propylalkohol (Iso-*** oder ***Pseudopropylalkohol, 2-Hydroxypropan).*** $CH_3.CH(OH).CH_3$. B. Propylen C_3H_6 verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure, und letztere zerfällt, beim Destilliren mit Wasser, in Schwefelsäure und sekundären Propylalkohol (BERTHELOT, J. 1855, 611). Aus wässerigem Aceton und Natriumamalgam (FRIEDEL, A. 124, 327). Aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam (LINNEMANN, A. 140, 178). Bei längerem Erhitzen von 1 Thl. Isopropyljodid und 20 Thln. H_2O auf 100° (NIEDERIST, A. 186, 391). Bei folgenden zwei Reaktionen entsteht, wider Erwarten, sekundärer Propylalkohol anstatt des primären. 1. Aus Zinkmethyl und 2-Jodalkohol $CH_2J.CH_2.OH$ (BUTLEROW, OSSOKIN, A. 145, 257). — 2. Aus Propylamin und salpetriger Säure, neben Normalpropylalkohol (LINNEMANN, A. 161, 43). In diesem Falle wird Propylen frei und verbindet sich, in statu nascendi, zum Theil mit Wasser zu sekundärem Propylalkohol (MEYER, B. 9, 535; vgl. LINNEMANN, B. 10, 1111). — D. Man kocht 1 Thl. Isopropyljodid mit 10 Thln. Wasser und überschüssigem Bleioxydhydrat am Rückflusskühler (FLAWITZKY, A. 175, 380). — 1 Vol. Aceton wird mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (LINNEMANN, A. 136, 38).

Flüssig, siedet bei 82,85° (kor.); spec. Gew. = 0,7876 bei 16°; = 0,7887 bei 20°/4° (BRÜHL, A. 203, 12). Siedep.: 82,8° (i. D.); spec. Gew. = 0,7861 bei 17°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, A. 214, 155. Siedep.: 81,3° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,7329 bei 81,3°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 331). Kritische Temperatur = 234,9° (PAWLEWSKY, B. 15, 3035); 234° (NADESCHDIN, Ж. 14, [2] 539). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,592 (R. SCHIFF, A. 223, 70). Bildet mit Chlorcalcium eine krystallisirte Verbindung. Mischt man den Alkohol mit koncentrirter Chlorcalciumlösung und erwärmt auf 45°, so entstehen zwei Schichten, die beim Erkalten verschwinden. Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig CH_3J auf 218°, in Propylen und Wasser (WOLKOW, Ж. 21, 337). Mit Brom entsteht Aceton, sekundäres Propylbromid u. s. w. — Charakteristisch für den Isopropylalkohol ist, dass

sein Benzoësäureester $C_7H_5O_2.C_3H_7$, bei der Destillation, sich völlig in Benzoësäure und Propylen spaltet (LINNEMANN).

Spec. Gewicht und spec. Zähigkeit des wässerigen Isopropylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 882; vgl. PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 667.

Volumproc. an Isopropylalkohol	Spec. Gew. d. wäss. Lösung bei 15°	Volumproc. an Isopropylalkohol	Spec. Gew. d. wäss. Lösung bei 15°
5	0,9934	40	0,9477
10	0,9868	60	0,9064
18,2	0,9787	80	0,8584
30	0,9605	100	0,7970

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 90).

Hydrate. Isopropylalkohol mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Destillirt man die wässerige Lösung aus dem Wasserbade, so geht das Hydrat $(C_3H_8O)_3 + 2H_2O$ über, das bei 78—80° bei 738 mm siedet und ein spec. Gew. = 0,832 bei 15° besitzt (LINNEMANN, *A.* 136, 40). Versetzt man die wässerige Lösung des Isopropylalkohols mit K_2CO_3, so scheidet sich das Hydrat $(C_3H_8O)_2 + H_2O$ (Siedep.: 80°) ab (ERLENMEYER, *A.* 126, 307). Entwässert man Isopropylalkohol über $CuSO_4$, so resultirt das Hydrat $(C_3H_8O)_3 + H_2O$ (LINNEMANN); dasselbe siedet bei 81°; spec. Gew. = 0,800 bei 15°.

Verbindung $C_3H_7O.Na + 3C_3H_8O$ (FORCRAND, *B.* 25 [2] 324); — $C_3H_7O.Na$ (FORCRAND).

4. Alkohole $C_4H_{10}O$.

1. ***Normaler Butylalkohol, 1-Hydroxybutan*** $CH_3(CH_2)_2.CH_2.OH$ (LIEBEN, ROSSI, *C. r.* [1869] 68, 1561; *A.* 158, 137; 165, 109). *B.* Aus Butyrylchlorid, Buttersäure und Natriumamalgam (SAYTZEW, *Z.* 1870, 108; LINNEMANN, *A.* 161, 178). Bei der Gährung von Glycerin durch den Bacillus butylicus, in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Daneben entstehen normale Buttersäure und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348; MORIN, *Bl.* 48, 803). Entsteht, neben Butyraldehyd und Crotylalkohol, beim Behandeln von Crotonaldehyd oder Trichlorbutyraldehyd mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825, 842). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Zinkpropyl auf Trioxymethylen mit Wasser (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 484). — *D.* 1. Man behandelt Butyraldehyd, in schwach saurer Lösung, mit Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 137; 165, 145). — 1. Aus Glycerin, nach FITZ (VIGNA, *B.* 16, 1438).

Flüssig. Siedep.: 116° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,8239 bei 0°; = 0,8105 bei 20°; = 0,7994 bei 40°; = 0,7738 bei 98,7° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 137). Siedep.: 117,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8233 bei 0°; Volumen bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_380922.t + 0,0_528397.t^2 - 0,0_811605.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 80). Siedep.: 116,88° (kor.); spec. Gew. = 0,8099 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 16); spec. Gew. = 0,72695 bei 116,7/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 101). Kritische Temperatur: 287,1° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 668; spec. Zähigkeit des wässerigen Butylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 882. Löslich in 12 Thln. Wasser; daraus durch $CaCl_2$ fällbar. Zerfällt, beim Auftropfen auf stark erhitztes Chlorzink, in Wasser und 2-Butylen $CH_3.CH:CH.CH_3$, neben weniger Normalbutylen (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 24).

2. ***Sekundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol, 2-Hydroxybutan)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodid $CH_3.CHJ.C_2H_5$ (s. S. 193). 2-Butylen $CH_3CH:CH.CH_3$ giebt mit unterchloriger Säure $CH_3.CHCl.CH(OH).CH_3$ und Letzteres mit Natriumamalgam sekundären Butylalkohol (LIEBEN, *A.* 151, 121). Beim Behandeln eines Gemisches von Ameisensäureäthylester, Methyljodid und Aethyljodid mit Zink und Zerlegen des Produktes mit Wasser (SAYTZEW, *A.* 175, 374). 2-Jodäthylalkohol und Zinkäthyl bilden sekundären Butylalkohol (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 263). Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ giebt mit Zinkäthyl sekundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Letzterer, liefert beim Erhitzen mit koncentrirtem HJ auf 130°, sekundäres Butyljodid (KESSEL, *A.* 175, 44). Zinkäthyl und Aldehyd verbinden sich zu krystallisirtem $CH_3.CH(C_2H_5)O.ZnC_2H_5$, das, mit Wasser, in sekundären Butylalkohol, ZnO und C_2H_6 zerfällt (WAGNER, *A.* 181, 261). Neben Normalbutylalkohol, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalbutylamin (MEYER, *B.* 10, 130). — *D.* Nach WAGNER. — Oder: man behandelt sekundäres Butyljodid mit Silberacetat und zerlegt das gebildete Acetat mit Kali.

Normaler Butylalkohol kann in sekundären übergeführt werden. Das Jodid des ersteren giebt mit Kali Normalbutylen $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, welches sich mit HJ zu sekundärem Butyljodid verbindet (SAYTZEW, *Z.* 1870, 327).

Flüssig, siedet bei 99° (bei 738,8 mm); spec. Gew. = 0,827 bei 0°; 0,819 bei 22° (LIEBEN, *A.* 150, 114). Wird durch Erhitzen auf 300° nicht verändert, eine Spur

von HJ oder CH_3J bewirkt aber Zerfall in Pseudobutylen und Wasser (Wolkow, *Ж.* 21, 329).

3. ***Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol, 1-Hydroxymethylpropan)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$. *V.* Im Runkelrübenfuselöl (Würtz, *A. ch.* [3] 42, 129). An Angelikasäure (und Isobuttersäure) gebunden im römischen Kamillenöl (Köbig, *A.* 195, 96). — *B.* Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$, und Letzterer giebt, mit Natriumamalgam und Wasser, Isobutylalkohol (Butlerow, *A.* 144, 24). Bei der Reduktion von Isobutyraldehyd durch Natriumamalgam (Linnemann, Zotta, *A.* 162, 11). — Flüssig, siedet bei 108,4°; spec. Gew. = 0,8168 bei 0°, und = 0,8003 bei 18° (Linnemann, *A.* 160, 238). Siedep.: 106,6—106,8° bei 763,2 mm; spec. Gew. = 0,7265 bei 106,6°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 102). Dampftension bei 25,3° bis 107,7°: Richardson, *Soc.* 49, 763; bei 50 mm = 49,0°; 150 mm = 69,8°; 300 mm = 85,0°; 450 mm = 94,4°; 600 mm = 101,4°; 750 mm = 107,0°. Siedep.: 25,4° bei 9,46 mm; 27,2° bei 10,36 mm; 30,5° bei 12,5 mm; 43° bei 26,3 mm; 45,2° bei 30,2 mm; 50,0° bei 42,46 mm; 106,4° bei 760 mm (Kahlbaum, *Siedetemp. u. Druck*, 87). Dampftension: bei 14,75° — 5,8 mm; bei 30 85° — 17,7; bei 50,45° — 55,5; bei 60,4° — 94,1; bei 70,7° — 160,05; bei 80,0° — 246,0; bei 91,0° — 395,2; dei 99,9° — 570,3 mm (Konowalow, *P.* [2] 14, 42). Spec. Gewicht und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: Naccari, Pagliani, *J.* 1882, 63. Kritische Temperatur: Nadeschdin, *Ж.* 14 [2], 538. Spec. Wärme = 0,610 für 1 g (Forcrand, *J.* 1885, 209). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,416 (R. Schiff, *A.* 223, 70). Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 670; spec. Zähigkeit des wässerigen Isobutylalkohols: Traube, *B.* 19, 883. Löst sich in 10,5 Thln. Wasser bei 18°.

Volumproc. an Isobutylalkohol:	2,5	5	6	10
Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 15°:	0,9950	0,9930	0,9915	0,9875

(Duclaux, *A. ch.* [5] 13, 91).

Zerfällt, bei der Destillation über Zinkstaub, in Isobutylen und Wasser (resp. Wasserstoff) (Jahn, *B.* 13, 989). Zerfällt, beim Auftröpfeln auf stark erhitztes Chlorzink, in Wasser, Isobutylen und sehr viel β-Butylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (Le Bel, Greene, *Am.* 2, 23). Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Aceton u. s. w. (Krämer, *B.* 7, 252; Schmidt, *B.* 7, 1361). Jod wirkt auf Natriumisobutylat C_4H_9ONa unter Bildung des Aldehydderivates $(CH_3)_2.C(OC_4H_9).CH(OH).OC_2H_5$, von Isobuttersäure, einer Säure $C_8H_{16}O_3$ u. a. Körper (Gorbow, Kessler, *Ж.* 19, 456). Verhalten von Methylenjodid und Jodoform zu Natriumisobutylat: s. jene Körper (S. 189).

Derivate: Chapman, Smith, *Z.* 1869, 434; Reimer, *B.* 2, 756; Pierre, Puchot, *A.* 163, 274). — $C_4H_9O.Na$ und $C_4H_9O.Na + 3C_4H_{10}O$; Lösungswärme: Forcrand, *A. ch.* [6] 11, 459. — $NaOH + 6C_4H_{10}O$ (Göttig, *B.* 23, 2246). Prismen. Verliert über Schwefelsäure 5 Mol. $C_4H_{10}O$. — $C_4H_9O.K$ (Forcrand). — $CaCl_2.3C_4H_{10}O$. Fettglänzende Prismen oder Blättchen (Heindl, *M.* 2, 208). — $Al(OC_4H_9)_3$. Schmelzp.: 140°; spec, Gew. = 0,9825 bei 4°. — *D.* Wie die analoge Aethylverbindung (Gladstone, Tribe, *Soc.* 39, 6).

4. ***Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol, 2-Hydroxymethylpropan)*** $(CH_3)_2.C(OH).CH_3$. *B.* 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl scheiden, nach mehrstündigem Stehen bei 0°, Krystalle einer Verbindung $(CH_3)_3C.OZnCH_3 + CH_3.ZnCl$ aus, die auch durch Zinkmethyl und Chlorkohlenoxyd entsteht. Wasser zersetzt die Krystalle unter Bildung von Trimethylcarbinol (Butlerow, *J.* 1864, 496; *A.* 144, 1). Aus Isobutylen und Schwefelsäure (Butlerow, *A.* 144, 22). Isobutyljodid giebt, beim Behandeln mit Essigsäure und Silberoxyd u. s. w., Trimethylcarbinol (Linnemann; Butlerow, *A.* 168, 143). Beim Behandeln von Isobutylamin mit salpetriger Säure; beim Zerlegen von Isobutylcarbimid $CO.N.C_4H_9$ mit Kali (Linnemann, *A.* 162, 12). Bei zweitägigem Stehen von 20 g tertiärem Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ mit 50 g Wasser, in der Kälte, wird viel Trimethylcarbinol gebildet (Dobbin, *Soc.* 37, 238). Beim Erhitzen von Acetonchloroform mit Zn und Salzsäure auf 100° (Willgerodt, Dürr, *J. pr.* [2] 39, 287). — *D.* Man schliefst flüssiges Isobutylen mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein und destillirt nach vollendeter Lösung die vorher mit Natron neutralisirte Flüssigkeit. Aus dem Destillate fällt man den Alkohol durch K_2CO_3 (Butlerow, *A.* 180, 246; vgl. *Z.* 1870, 237). — Isobutylalkohol, mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, giebt ein Gemenge von sekundärem und tertiärem Butylchlorid. Die Chloride werden mit dem sechsfachen Volumen Wasser auf 100° erhitzt. Nur das tertiäre Butylchlorid setzt sich in HCl und Trimethylcarbinol um (Freund, *J. pr.* [2] 12, 25).

Rhombische Tafeln oder Prismen, zerfliefslich, schmilzt bei 25°, Siedep.: 82,94° (kor.); spec. Gew. = 0,7792 bei 37° (Linnemann, *A.* 162, 26); = 0,7788 bei 30° (Butlerow, *A.* 162, 229); = 0,7864 bei 20° und 0,7802 bei 26° (gegen Wasser von 4°) (Brühl, *A.* 203, 17). Kritische Temperatur: 234,9° (Pawlewski, *B.* 16, 2634). Bildet mit Wasser ein Hydrat

$2C_4H_{10}O.H_2O$, das flüssig ist, bei 80° siedet und ein spec. Gew. = 0,8276 (bei 0°) zeigt (BUTLEROW, *A.* 162, 229). Zerfällt, beim Erhitzen mit etwas CH_3J auf 218—250°, in Isobutylen und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 333). Löst sich in konz. HNO_3 unter Bildung von Nitrobutylen $C_4H_7NO_2$. Trimethylcarbinol liefert, beim Oxydiren mit Chromsäure: Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (BUTLEROW, *Z.* 1871, 485). Mit Chlor, an der Sonne, entstehen tertiäres Butylchlorid, Pseudobutylenchlorid (?) u. a. Körper (D'OTREPPE, *J.* 1881, 512).

5. Alkohole $C_5H_{12}O$.

1. ***Normaler Amylalkohol, 1-Hydroxypentan*** $CH_3.(CH_2)_3.CH_2.OH$. *V.* Vielleicht im Fuselöle (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 350). — *B.* Aus normalem Valeraldehyd und Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70). Aus normalem Amylchlorid, welches bei der Einwirkung von Chlor auf (Petroleum-) Pentan entsteht, durch Behandeln mit Kaliumacetat u. s. w. (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268). Bei der Gährung von Glycerin durch den Bacillus butylicus wandeln sich 0,44 % des Glycerins in Normalamylalkohol um (MORIN, *Bl.* 48, 803).

Flüssig; Siedep.: 137° (bei 740 mm); spec. Gew. = 0,8296 bei 0°; = 0,8168 bei 20°; = 0,8065 bei 40°; = 0,7835 bei 99,2° (L., R.). Siedep.: 137,8—137,9° (i. D.); spec. Gew. = 0,8282 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_3 8909.t - 0,0_6 43623.t^2 + 0,0_7 17521.t^3$ (ZANDER, *A.* 225, 81). In Wasser unlöslich.

2. ***Methylpropylcarbinol, 2-Hydroxypentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; BELOHOUBEK, *B.* 9, 924). Aus dem entsprechenden Chlorid $C_3H_7.CHCl.CH_3$ (s. d.) oder Jodid $C_3H_7.CHJ.CH_3$ (s. d.). Aus Zinkpropyl und Acetylchlorid (MARKOWNIKOW, *Ж.* 15, 407), neben Aethylalkohol (WAGNER, *Ж.* 16, 333). — Siedep.: 118,5° bei 753,2 mm (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 179, 313); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° (BELOHOUBEK). Giebt, mit Kali und Jod, Jodoform. Löst sich in 6 Vol. Wasser.

Lässt man in (aus $CH_3.CO.C_3H_7$ bereitetem) Methylpropylcarbinol Penicillium glaucum sich entwickeln, so zeigt der restirende Alkohol ein Drehungsvermögen für 22 cm = — 12° 33′ (LEBEL, *J.* 1879, 492).

3. ***Diäthylcarbinol, 3-Hydroxypentan*** $C_2H_5.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Aethyljodid und Zink und zerlegt das Produkt mit Wasser (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 175, 351). — Flüssig. Siedep.: 116,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,8315 bei 0°.

4. ***Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol, 1-Hydroxy-3-Methylbutan)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$. *V.* Hauptmasse des Fuselöls („Nachlaufs") bei der Spiritusbrennerei, besonders aus Kartoffeln. Das „Fuselöl" war bereits SCHEELE (CRELL's *Ann.* 1785 [1] 61) bekannt. Genauer untersuchte es PELLETAN (*Berz. Jahresb.* 6, 264). Die Zusammensetzung stellte DUMAS (*A.* 13, 80) fest. An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, *A.* 195, 99). — *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam (FRIEDEL. *A.* 124, 326) oder von Kalk (FITTIG, *A.* 114, 66) auf Isovaleraldehyd. — *D.* Der käufliche, selbst wiederholt rektifizirte Isoamylalkohol enthält Beimengungen, namentlich Furfurol, die störend einwirken, sobald ein solcher Alkohol zu analytischen Zwecken (Nachweis von Farbstoffen, Ausziehen von Alkaloïden u. s. w.) dienen soll. Einen völlig reinen Isoamylalkohol erhält man, wenn man isoamylschwefelsaures Kalium darstellt, dieses durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit viel Aether reinigt und dann 5 Stunden lang mit 10procentiger Schwefelsäure erhitzt (UDRÁNSZKY, *H.* 13, 251).

Nachweis von Fuselöl s. S. 224.

Flüssig; riecht eigenthümlich, hustenreizend. Erstarrt bei —134° amorph (OLSZEWSKI, *M.* 5, 128). Siedep.: 131,6°; spec. Gew. = 0,8248 bei 0°; = 0,8113 bei 18,7° (KOPP, *A.* 94, 289). Siedep.: 128,9—129,8° bei 740,9 mm; spec. Gew. = 0,8104 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 23). Siedep.: 130,5—131° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,7154 bei 130,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Siedep.: 40,9° bei 9,78 mm; 46,8° bei 14,18 mm; 53° bei 21,6 mm; 61° bei 34,66 mm; 67,8° bei 54,32 mm; 129,7° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 94). Dampftension bei 34,7° bis 128,6°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 764; bei 50 mm = 68,3°; bei 200 mm = 96,8°; bei 350 mm = 109,5°; bei 500 mm = 118,5°; bei 650 mm = 125,4°; bei 750 mm = 129,6°. Kritische Temperatur: 306,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 672; spec. Zähigkeit des wässerigen Isoamylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 883. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,289 (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Mittlere spec. Wärme bei t bis t_1° = $0,5012 + 0,00135.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 325). Macht auf Papier Fettflecke. Löst sich bei 16,5° in 39 Thln. Wasser (WITTSTEIN, *J.* 1862, 408); bei 13,5° in 50 Thln. H_2O, diese Lösung trübt sich bei 50° milchig

(BALBIANO, *B.* 9, 1437). Wirkt verdünnt berauschend, in koncentrirtem Zustande giftig. Vom Weingeist bis zum Fuselöl steigt die toxische Wirkung mit dem Molekulargewicht (DUJARDIN, AUDIGÉ, *B.* 8, 1345). Die stumpfe Betäubung des Schnapsrausches rührt vom Fuselöl her. Verdunstet man einen fuselhaltigen Branntwein auf der Hand, so kann der Geruch des Fuselöles leicht wahrgenommen werden.

Die Dämpfe des Isoamylalkohols, durch eine glühende Röhre geleitet, liefern Acetylen, Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. Fuselöl liefert mit salpetersaurem Quecksilber keine dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat: $2HgC_2O_4.Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). Chlor in Fuselöl geleitet, giebt Amylchlorid und ölige Körper: C_5H_9ClO, $C_5H_8Cl_2O$ (zersetzt sich mit alkoholischem Kali in Chlorkalium und Valeriansäure) und $C_5H_7Cl_5$ (das, über Kalk destillirt, in HCl und $C_5H_6Cl_4$ zerfällt) (BARTH, *A.* 119, 216). Mit Chlorkalk entstehen Isovaleraldehyd und Isovaleriansäureisoamylester und ein bei 72° siedendes Chlorid C_4H_9Cl (?) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 116). Zinkchlorid und Fuselöl geben Amylen, Pentan und deren Homologe.

Additionsprodukte. — $3C_5H_{12}O.CaCl_2$. Krystallbüschel (HEINDL, *M.* 2, 209). — $SnCl_4.2C_5H_{12}O$. Zerfliefsliche Krystalltafeln; werden durch Wasser zersetzt; geben, auf 100° erhitzt, Amylen und Amylenchlorid: $2(SnCl_4.2C_5H_{12}O) = 3C_5H_{10} + C_5H_{10}.Cl_2 + SnCl_4 + SnCl_2 + 4H_2O$ (BAUER, KLEIN, *A.* 147, 249). — $SbCl_5.C_5H_{12}O$ krystallisirt.

Alkoholate. — $Na.C_5H_{11}O$. Lösungswärme: FORCRAND, *A.ch.* [6] 11, 461. — $Na.C_5H_{11}O.2C_5H_{12}O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). Kohlenoxyd, bei 165° über Natriumisoamylat $Na.C_5H_{11}O$ geleitet, erzeugt Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$. Ist dem Natriumisoamylat Aetznatron beigemengt, so entstehen die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, sowie die Ketone $C_{14}H_{28}O$ (?) und $C_{14}H_{26}O$ (?) (Siedep.: 280—285°). Wirkt endlich das Kohlenoxyd bei 160° auf ein Gemenge von $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerat, so resultiren die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{15}H_{26}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 294). — $K.C_5H_{11}O$. Lösungswärme: FORCRAND. — $Al(OC_5H_{11})_3$. *D.* Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 7). Schmelzp.: 70°; spec. Gew. = 0,9804 bei 4°. — $C_5H_{11}.OTl$ entsteht beim Erhitzen von Thalliumäthylat mit Fuselöl (LAMY, *J.* 1864, 465). Oel, spec. Gew. = 2,5.

5. ***Methylisopropylcarbinol (sekundärer Isoamylalkohol, 2-Hydroxy-3-Methylbutan)*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Methylisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 339). Aus Bromacetylbromid $CH_2Br.COBr$ (WINOGRADOW, *A.* 191, 125) oder Chloracetylchlorid (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 86) und Zinkmethyl. Die Amylene, welche bei der Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN erhalten werden, verbinden sich mit Salzsäure zu den Chloriden von Methylpropyl- und Methylisopropylcarbinol (LE BEL, *B.* 5, 216).

Siedet bei 112,5° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 338); spec. Gew. = 0,833 bei 0°, = 0,819 bei 19° (W.). Wird durch koncentrirte H_2SO_4 oder schwache Jodwasserstoffsäure in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit PCl_5 oder HJ Derivate des tertiären Amylalkohols. Seine Ester entstehen aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ und HJ oder HBr u. s. w. (WYSCHNEGRADSKY). Chromsäure oxydirt zu Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (W.).

6. ***Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat, 3-Hydroxy-3-Methylbutan*** $(CH_3)_2.C(OH).C_2H_5$. Aus Zinkmethyl und Propionylchlorid (POPOW, *A.* 145, 292; JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 275; WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 336). Aus Fuselölamylen und koncentrirter Schwefelsäure (OSIPOW, *B.* 8, 1240). Beim Erwärmen von $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2.HCl$, gelöst in Wasser, mit $AgNO_2$ (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2519). — *D.* 300 ccm Amylen und 600 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2O und 1 Vol. H_2SO_4) werden bei 0° oder darunter geschüttelt (WYSCHNEGRADSKY). — Flüssig; schmilzt bei —12° (WYSCHNEGRADSKY). Siedep.: 101,6—102° bei 762,2 mm; spec. Gew. = 0,7241 bei 101,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Spec. Gew. = 0,81438 bei 15°; = 0,80689 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 510). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,283$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig CH_3J auf 218—250°, in Trimethyläthylen und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 334). Löst sich in konc. HNO_3 unter Bildung von Nitroamylen. Bei der Oxydation entsteht Essigsäure und Aceton. Seine Ester entstehen auch bei der Einwirkung von HJ, PCl_5 u. s. w. auf Methylisopropylcarbinol. Mit Acetylchlorid entsteht nicht das Acetat des Dimethyläthylcarbinols, sondern das entsprechende Chlorid (s. den Essigsäureester).

7. ***Aktiver Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol, k-Hydroxymethylbutan)*** $CH_3.\overset{CH_2.OH}{CH}.CH_2.CH_3$ (?) (L. PASTEUR, *A.* 96, 255; POPOW, *B.* 6, 560; LEY, *B.* 6, 1362; BAKHOVEN, *J. pr.* [2] 8, 272; LE BEL, *B.* 6, 70; 9, 358, 732; *Bl.* 25, 545; CHAPMAN, *Z.* 1870, 406; PEDLER, *A.* 147, 243). — Käuflicher Amylalkohol dreht meistens die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Durch Behandeln mit Schwefelsäure lässt er sich

in einen aktiven und inaktiven Theil trennen. Das Barytsalz der aktiven Amylschwefelsäure ist in Wasser $2^1/_2$ mal löslicher, als jenes der inaktiven Säure. Aktiver Alkohol verbindet sich, in der Wärme, viel schwerer mit Salzsäure, als inaktiver. Ein auf die letzte Art erhaltener Alkohol drehte $\alpha_D = -4,38^0$ (LE BEL). Durch Erhitzen mit Aetznatron wird das Drehungsvermögen zerstört. Das Natriumamylat, aus aktivem Alkohol dargestellt, dreht bereits nicht. — Eine verdünnte wässerige Lösung von linksdrehendem Fuselöl längere Zeit mit Hefe, Schimmel und wenig Schwefelsäure in Berührung gebracht, hält rechtsdrehenden Alkohol, der ein linksdrehendes Amyljodid liefert (LE BEL, *Bl.* 31, 104). — Siedep.: 128° (PEDLER).

Nach der obigen Formel, welche sich einstweilen nur auf die Hypothese stützt, dass optisch-aktive Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, sollte der aktive Alkohol, bei der Oxydation, eine von der gewöhnlichen Valeriansäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ verschiedene Säure liefern. PEDLER erhielt in der That eine rechtsdrehende, schon bei 170° siedende Valeriansäure (die gewöhnliche Valeriansäure siedet bei 175°) und Kohlensäure, während inaktiver Alkohol bei der Oxydation keine Kohlensäure entwickelt. Nach CHAPMAN, SMITH (*J.* 1869, 367) giebt hierbei aktiver Alkohol überhaupt keine Valeriansäure. — Die Eigenschaften des aus Fuselöl bereiteten Amylens machen es sehr wahrscheinlich, dass das Fuselöl Isoamylalkohol, Methyläthylcarbincarbinol und normalen Amylalkohol enthält (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365).

Methyläthylcarbincarbinol entsteht beim Behandeln von Tiglinaldehyd $CH_3.CH:C(CH_3).CHO$ mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123; LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 60). — Siedep.: 128,7° (kor.) bei 742,3 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,8341 bei 0°; = 0,8179 bei 25° (L., Z.). Inaktiv. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: Methyläthylessigsäure, Ameisensäure und Methyläthylketon.

8. ***Tertiärbutylcarbinol, 1-Hydroxydimethylpropan*** $(CH_3)_3.C.CH_2.OH$. *B.* Aus $(CH_3)_3.C.CH_2.NH_2.HCl$, gelöst in Wasser, und $AgNO_2$ (FREUND, LENZE, *B.* 23, 2868). — Flüssig. Siedep.: 102—103°; spec. Gew. = 0,8122 bei 20°.

Ist nach TISSIER (*B.* 24 [2] 557) Dimethyläthylcarbinol.

Tertiärbutylcarbinol entsteht durch Behandeln eines Gemenges von Trimethylacetylchlorid und Trimethylessigsäure mit Natriumamalgam (TISSIER, *B.* 24 [2] 557). — Krystalle. Schmelzp.: 48—50°; Siedep.: 112—113°.

6. Alkohole $C_6H_{14}O$.

Siebzehn Formen möglich; acht primäre, sechs sekundäre, drei tertiäre.

1. ***Normaler Hexylalkohol, 1-Hydroxyhexan*** $CH_3(CH_2)_4.CH_2.OH$. *V.* Im Weintreberfuselöl (FAGET, *A.* 88, 325). An Essigsäure und Buttersäure gebunden, neben Oktylverbindungen, im Oel des Samens von Heracleum giganteum (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193). Im Oele der Früchte von Heracleum spondylium ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, *A.* 185, 41). — *B.* Durch Reduktion von Capronaldehyd (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 135). Beim Destilliren von salpetrigsaurem Hexylamin (dargestellt durch Fällen von salzsaurem Hexylamin mit $AgNO_2$) mit Wasser (FRENTZEL, *B.* 16, 744). — Siedet bei 157,2° (kor.) bei 740,8 mm; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,8204 bei 20°; = 0,8107 bei 40° (LIEBEN, JANECEK). Siedep.: 156,4—156,8° (i. D.); spec. Gew. = 0,8327 bei 0°. Vol. bei t^0 (bei $0^0 = 1$) $= 1 + 0,0_38271.t + 0,0_512682.t^2 + 0,0_870955.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 82).

2. ***Methylbutylcarbinol, 2-Hydroxyhexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Hexylen mit Schwefelsäure (von 89%) (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 520; HECHT, *A.* 165, 151). Aus sekund. Hexyljodid mit Ag_2O und Wasser (E., W., *A.* 135, 138). Aus Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 178, 22) (siehe Aethylpropylcarbinol). Die Hexylene aus Normalhexan verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden, aus denen ein bei 125—129° und ein bei 132—137° siedender Alkohol erhalten werden. Der Letztere ist Methylbutylcarbinol (MORGEN, *A.* 177, 307). — Siedet bei 136°; spec. Gew. = 0,8327 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 130). Giebt, bei der Oxydation, Essigsäure und normale Buttersäure. Der aus Petroleumhexan gewonnene Alkohol siedet bei 140—141° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272).

3. ***Aethylpropylcarbinol, 3-Hydroxyhexan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylpropylketon und Natriumamalgam (VÖLKER, *B.* 8, 1019; OECHSNER, *Bl.* 25, 7). — Siedep.: 135° (kor.); spec. Gew. = 0,8335 bei 0°; = 0,8188 bei 20° (V.).

Aus Dichloräther und Zinkäthyl müsste Aethylpropylcarbinol entstehen. Das Produkt verhält sich aber im Siedepunkt (138°) und bei der Oxydation wie Methylbutylcarbinol (s. d.). Bei jener Reaktion entstehen aufserdem C_6H_{12} (Siedep.: 66—68°), $C_{12}H_{24}O_2$ (Siedep.: 200°), $C_{22}H_{26}O$ (siedet über 300°) (LIEBEN, *A.* 178, 22).

4. ***Methyl-β-Butylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Methylpentan*** $CH_3.CH(OH).CH(CH)_3.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-β-Butylketon (WISLICENUS, *A.* 219, 309). — *D.* Man vermischt 150 g Methylbutylketon mit dem doppelten Volum Aether und 250 g Wasser und trägt, in Portionen von 2 g, 75 g Natrium ein, unter guter Abkühlung. So oft ein Stück Natrium gelöst ist, wird gut umgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, erst aus dem Wasserbade destillirt und dann über freiem Feuer. Erst geht das Carbinol $C_6H_{14}O$ über, dann das Pinakon $C_{12}H_{24}(OH)_2$ (W.). — Dickliches Oel. Siedep.: 134° (i. D.); spec. Gew. = 0,8307 bei 18°/4°.

5. ***Methyldiäthylcarbinol, 3-Hydroxy-3-Methylpentan*** $(C_2H_5)_2C(OH).CH_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und Zinkäthyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615). Entsteht, neben Hexylen und Hexan, beim Behandeln von $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$, in eisessigalkoholischer Lösung, mit Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 315). Bei mehrtägigem Stehen von Methyldiäthylcarbinoljodid mit sehr verdünnter Kalilauge, in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 219, 319). Aus Diäthylketon, Zink und CH_3J und Zerlegen des gebildeten Produktes durch Wasser (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 36, 340). — Erstarrt nicht bei —38°. Siedep.: 123° (kor.); spec. Gew. = 0,8237 bei 20°; = 0,8210 bei 25°; = 0,8179 bei 30°; = 0,8143 bei 35° (R.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure.

6. ***Pseudohexylalkohol, Diäthylcarbincarbinol, k-Hydroxy-3-Methylpentan*** $(C_2H_5)_2.CH.CH_2.OH$. *B.* Aus salzsaurem Pseudohexylamin $(C_2H_5)_2CH.CH_2.NH_2.HCl$ und überschüssigem Silbernitrit (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 195). — Flüssig. Siedep.: 139—143°. Riecht campherartig und zugleich fuselig.

7. ***Isohexylalkohol, 1-Hydroxy-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Reduktion von Isobutylessigsäurealdehyd mit Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (ROSSI, *A.* 133, 180). — Flüssig. Siedep.: 150°.

Vielleicht ist der im Weintreberfuselöle enthaltene und der aus Petroleumhexan dargestellte Hexylalkohol nicht normaler Hexylalkohol, sondern Isohexylalkohol.

8. ***Methylisobutylcarbinol, 2-Hydroxy-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Man vermischt 5 Thle. Isovaleraldehyd mit 6 Thln. Zinkmethyl und zerlegt das Produkt, nach mehrtägigem Stehen, durch H_2O (KUWSCHINOW, *Ж.* 19, 205). Aus Acetaldehyd und Zinkisobutyl entsteht Aethylalkohol, aber fast gar kein Methylisobutylcarbinol (E. SOKOLOW, *Ж.* 19, 203). — Flüssig. Siedep.: 130—131°; spec. Gew. = 0,8271 bei 0°; = 0,8183 bei 17°/0°.

9. ***Aethylisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Diäthylisopropylcarbinol und Aethylisopropylketon, bei 5 bis 6 monatlichem Stehen eines, während der ersten drei Tage mit Eis gekühlten, Gemisches aus (1 Mol.) Isobutyrylchlorid und (2 Mol.) $Zn(C_2H_5)_2$ und Behandeln des Produkts mit Eiswasser (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 164). — Siedep.: 127—127,5° bei 721 mm; spec. Gew. = 0,8383 bei 0°; = 0,8243 bei 20°.

10. ***Dimethylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.C(OH).C_3H_7$. *B.* Aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 617). — Erstarrt nicht bei —38°. Siedet bei 122,5—123,5° bei 762 mm (JAWEIN, *A.* 195, 254). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure.

11. ***Methylpropylcarbincarbinol, Methylpropyläthol, k-Hydroxy-4-Methylpentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben Methyläthylallylalkohol u. s. w., beim Behandeln von Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 31). — *D.* Siehe Methyläthylallylalkohol. Das Gemenge von Methylpropylcarbincarbinol und Methyläthylallylalkohol wird mit der 30-fachen Menge Wasser und dann mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Man kocht nun 12 Stunden lang am Kühler und destillirt dann $^2/_3$ der Flüssigkeit ab. Das im Destillat befindliche Oel wird destillirt, das Destillat mit $NaHSO_3$ geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, erst über K_2CO_3, dann über CaO entwässert und hierauf fraktionnirt.

Flüssig, Siedep.: 146,8° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8375 bei 0°; = 0,8257 bei 17,6°. Optisch-inaktiv. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, den Hexylester dieser Säure und etwas Methylpropylketon.

12. ***Aktiver Hexylalkohol, 1-Hydroxy-2,3-Dimethylbutan, Pentylcarbinol, Methyläthylpropylalkohol*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.OH$ oder $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH_2.OH$ (?). *V.* An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden in den über 220° siedenden Antheilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, *A.* 195, 102). — *B.* Aus gechlortem Diisopropyl (SILVA, *B.* 6, 147). — Siedep.: 152—153° (i. D.); spec. Gew. = 0,8295 bei 15° (K.). Siedep.: 154° (i. D.) bei 758 mm; $[\alpha]_D = +8,2°$ (ROMBURGH, *R.* 5, 220). Wird von Chromsäuregemisch zu aktiver Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ oxydirt.

13. ***Dimethylisopropylcarbinol, 2-Hydroxy-2, 3-Dimethylbutan*** $CH_3.CH(CH_3).C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (PRIANISCHNIKOW, *Z.* 1871, 275). Aus α-Brompropionylbromid und Zinkmethyl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 82). Aus Dichloracetylchlorid und Zinkmethyl (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 82). I. $CHCl_2.COCl + Zn(CH_3)_2 = CHCl_2.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$; — II. $CHCl_2.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + 3Zn(CH_3)_2 = CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + 3Zn(CH_3)Cl$; — III. $CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + H_2O = CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.OH + ZnO + CH_4$. Aus Chloral und ($2^1/_2$ Mol.) Zinkmethyl (RIZZA, *Ж.* 14, 99). — Riecht campherig; erstarrt bei —14°. Siedet bei 117° bei 744,0 mm (PAWLOW, *A.* 196, 123); spec. Gew. = 0,8387 bei 0°; = 0,8232 bei 19° (PAWLOW). Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig CH_3J auf 218°, in Tetramethyläthylen und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 336). Die Oxydation (mit $KMnO_4$) liefert Aceton, wenig Essigsäure und Pinakon (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 310).

14. ***Pinakolinalkohol (Methylpseudobutylcarbinol, 2-Hydroxy-3, 3-Dimethylbutan)*** $(CH_3)_3C.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Pinakolin und Natriumamalgam (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339). — Bei 0° seideglänzende Nadeln; schmilzt bei +4°; riecht campherig. Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,8347 bei 0°. Bei der Oxydation entsteht Pinakolin und dann Trimethylessigsäure. Mit Brom entsteht $C_6H_{12}.Br_2$ u. s. w.

7. Alkohole $C_7H_{16}O$.

1. ***Normaler Heptylalkohol, 1-Hydroxyheptan*** $CH_3(CH_2)_5.CH_2.OH$. *B.* Durch Reduktion von Oenanthol (BOUIS, CARLET, *A.* 124, 352). Durch Destillation von ricinölsaurem Natron mit Natron, neben sekundärem Oktylalkohol (CHAPMAN, *Z.* 1865, 737; WILLS, *J.* 1853, 508; PETERSEN, *A.* 118, 69; RAILTON, *J.* 1853, 507). Aus normalem (Steinöl-) Heptan durch Chloriren u. s. w. (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315; 161, 278).

FAGET (*J.* 1862, 412) hat einen Heptylalkohol aus Weintreberfuselöl abgeschieden, der zwar bei 155—160° siedete, bei der Oxydation aber Oenanthsäure gab.

D. Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von 2 Thln. Oenanthol mit 1 Thl. Eisessig fügt man eine geringe Menge 50procentiger Essigsäure und dann nach und nach zweiprocentiges Natriumamalgam (= 0,22 Thl. Natrium), sowie hin und wieder etwas Eisessig hinzu. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und behandelt das abgeschiedene Oel, genau wie das reine Oenanthol, noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig und Natriumamalgam. Hierauf wird das abgeschiedene Oel mit Kalilauge gekocht, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und der über K_2CO_3 entwässerte Heptylalkohol bei 90—100 mm destillirt. Zuletzt erfolgt eine Rektifikation bei gewöhnlichem Drucke (JOURDAN, *A.* 200, 102; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 177, 303; CROSS, *A.* 189, 2). — Zweckmäfsiger reducirt man das Oenanthol durch Zinkstaub und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 16, 1723).

Siedep.: 175,5° (i. D.) bei 755 mm (SCHORLEMMER, *A.* 177, 303); spec. Gew. = 0,838 bei 0°; = 0,830 bei 16° (CROSS). Siedep.: 175,8° (i. D.); spec. Gew. = 0,8342 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_3 80165.t + 0,0_6 22422.t^2 + 0,0_7 10972.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 84).

2. ***Methylamylcarbinol, 2-Hydroxyheptan*** $CH_3(CH_2)_4.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315; 161, 278). Aus (Petroleum-) Heptylen und Salzsäure (MORGAN, *A.* 177, 308; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528). — Siedet bei 164—165°; giebt oxydirt ein Keton $C_7H_{14}O$ (siedet bei 150—152°) und dann Essigsäure und Normalvaleriansäure.

3. ***Dipropylcarbinol, 4-Hydroxyheptan*** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CH.OH$. *B.* Aus Butyron und Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; KURTZ, *A.* 161, 205). Aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 345). Bei mehrtägigem Stehen von 50 g Butyron mit 220 g Propyljodid und überschüssigem Zink (USTINOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 469). — Flüssig. Siedep.: 153—154°; spec. Gew. = 0,8325 bei 0° (SCH.). Siedep.: 154—155°; spec. Gew. = 0,82003 bei 20°; = 0,81183 bei 30° (U., S.). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Propionsäure und Buttersäure.

4. ***Methyläthylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methylhexan*** $(CH_3, C_2H_5, C_3H_7)C.OH$. *B.* Aus Butyrylchlorid mit Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 122). Entsteht, neben einem Kohlenwasserstoffe C_7H_{14}, bei längerem Digeriren von Aethylpropylketon mit CH_3J und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 431). — Siedep.: 140,3° (kor.); spec. Gew. = 0,82338 bei 20°/0°; 0,81519 bei 30°/0° (S.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

5. ***Isohexylcarbinol, 1-Hydroxy-5-Methylhexan*** (?) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (?). *B.* Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, *A.* 166, 167), und ebenso aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172). — Siedet bei 163—165° (GR.), bei 165—170° (SCH.). Giebt bei der Oxydation Isoänanthsäure.

6. ***Methylisoamylcarbinol, 2-Hydroxy-5-Methylhexan*** $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, *A.* 166, 167). Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 190, 309). Entsteht, neben Aethylalkohol, beim Zusammenbringen von Acetaldehyd mit Zinkisoamyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch Wasser (E. SOKOLOW, *Ж.* 19, 199). — Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 0,8185 bei 17,5°. Riecht fuselig. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methylisoamylketon (Siedep.: 142—144°), resp. Essigsäure und Isovaleriansäure (R.).

Aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan erhält man einen bei 148—150° siedenden Alkohol, der bei der Oxydation ein bei 142—146° siedendes Keton, weiter aber nur Essigsäure liefert (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).

7. ***Aethylisobutylcarbinol, 3-Hydroxy-5-Methylhexan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Zinkäthyl (WAGNER, *Ж.* 16, 287). — Siedep.: 147—148° bei 756,5 mm. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Aethylisobutylketon, Essigsäure und Isovaleriansäure.

8. ***Triäthylcarbinol, 3-Hydroxy-3-Aethylpentan*** $(C_2H_5)_3.C.OH$. *B.* Aus Propionylchlorid und Zinkäthyl (NAHAPETIAN, *Z.* 1871, 274). Bei mehrtägigem Stehen von 40 g Diäthylketon mit 220 g C_2H_5J und überschüssigem Zink (BARATAJEW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 463). — Siedet bei 140—142°; spec. Gew. = 0,8593 bei 0° (N.); = 0,84016 bei 20°; = 0,83237 bei 30° (B., S.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure (N.), neben Diäthylketon, CO_2 und Heptylen (B., S.).

9. ***Dimethylisobutylcarbinol, Pseudoheptylenhydrat, 2-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan*** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylchlorid und Zinkmethyl (PAWLOW, *A.* 173, 192). Aus Pseudoheptylen $(CH_3)_2:C:CH.CH(CH_3)_2$ und Jodwasserstoff und Zerlegen des gebildeten Jodids mit Silberoxyd (MARKOWNIKOW, *Z.* 1871, 269). — Sehr schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 130° (P.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Isobuttersäure.

10. ***Diisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan*** $([CH_3]_2CH)_2.CH.OH$. *B.* Aus Diisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 333) (M.). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8445 bei 0°/4°; = 0,8288 bei 20°/4°; Dispersionskonstante und Brechungskoëfficient: POLETAJEW, *B.* 24, 1310. Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon $C_3H_7.CO.C_3H_7$, Isobuttersäure und Aceton oxydirt.

11. ***Methyläthylisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-3,4-Dimethylpentan*** $(CH_3, C_2H_5).C(OH).CH.(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 124). — Siedet bei 124—127°.
keton und Essigsäure.

Bei der Einwirkung von α-Brombutyrylbromid auf Zinkmethyl erhielt KASCHIRSKY (*Ж.* 13, 89) einen tertiären Heptylalkohol, der sehr wahrscheinlich Methyläthylisopropylcarbinol war. Derselbe war flüssig, erstarrte nicht bei —30°. Siedep.: 138—140° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,8487 bei 0°; = 0,8329 bei 21°. Giebt bei der Oxydation Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure.

12. ***Pentamethyläthol, 2-Hydroxy-2,3,3-Trimethylbutan*** $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl, unter Zusatz von etwas Natrium (BUTLEROW, *A.* 177, 176). Die zunächst gebildete Zinkverbindung wird durch Wasser zerlegt. Beim Destilliren entweicht das Hydrat des Alkohols. Aus Bromisobutyrylbromid $(CH_3)_2.CBr.COBr$ und Zinkmethyl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 86). Aus Trichloracetylchlorid und (5 Mol.) Zinkmethyl (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 78).

Das Hydrat des Pentamethyläthols $5C_7H_{16}O + H_2O$ bildet lange, campherig riechende Nadeln. Es schmilzt bei 83°, verflüchtigt sich sehr leicht und ist in Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° zerfällt es in Wasser und das freie krystallinische Pentamethyläthol, das bei 17° schmilzt und bei 131° siedet. Es zieht sehr begierig Wasser an. Aus dem Jodid des Aethols scheidet alkoholisches Kali ein Heptylen ab, das mit Alkohol und schwacher Salpetersäure wieder Pentamethyläthol liefert.

13. ***Heptylalkohole aus Heptylen*** (MORGAN, *A.* 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 127, 318; 136, 268; 161, 278; 166, 172). a) Aethylbutylcarbinol (?) $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2CH_2.CH_3$. Gechlortes Normalheptan (aus Petroleum), über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene, die bei 96—99° sieden. Ein Theil derselben verbindet sich, in der Kälte, mit Salzsäure zu einem bei 138—142° siedenden Chlorid, das sich aber, beim Behandeln mit Kaliumacetat, in C_7H_{14} und HCl spaltet. Aus dem entsprechenden Jodid kann jedoch ein Alkohol $C_7H_{16}O$ gewonnen werden, der bei 140—141° siedet und durch Chromsäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt wird.

Das in der Kälte nicht mit Salzsäure verbindbare Heptylen liefert, bei 120° mit HJ, das Jodid des b) Methylamylcarbinols.

8. Oktylalkohole $C_8H_{18}O$.

1. ***Normaler Oktylalkohol, 1-Hydroxyoktan*** $CH_3(CH_2)_6.CH_2.OH$. *V.* An Essigsäure gebunden im Oel der Früchte von Heracleum spondylium L. (ZINCKE, A. 152, 1; MÖSLINGER, *A.* 185, 26). Das Oel aus Heracleum giganteum besteht aus Oktylacetat und Hexylbutyrat (ZINCKE, FRANCHIMONT, *B.* 4, 822). Das Oel der reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast ganz aus Oktylbutyrat (RENESSE, *A.* 166, 80).

Siedep.: 195,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8375 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_3$75268.t + $0,0_5$13293.t² + $0,0_8$34642.t³ (ZANDER, *A.* 224, 84).

Derselbe (?) Alkohol kann auch aus Derivaten des Petroleumoktans gewonnen werden (SCHORLEMMER, *A.* 152, 155).

2. ***Methylhexylcarbinol, 2-Hydroxyoktan*** $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_3$. *B.* Bei der Destillation von ricinölsaurem Natron mit Aetznatron (BOUIS, *A.* 97, 34; MOSCHNIN, *A.* 87, 111; DACHAUER, *A.* 106, 269; SCHORLEMMER, *A.* 147, 222; STÄDELER, *J.* 1857, 359). Wurde von Einigen für Heptylalkohol gehalten. Letzterer scheint in der That zuweilen gebildet zu werden. Nach NEISON (*Soc.* [2] 12, 301, 507, 537) sind die Produkte verschieden je nach der Bereitung der Ricinusölseife. — Methylhexylcarbinol entsteht auch durch Chloriren des Petroleumoktans u. s. w. (SCHORLEMMER, *A.* 152, 152; PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und durch Destillation der Seife aus dem Oele der Früchte von Curcas purgans (SILVA, *Z.* 1869, 185). — *D.* Nach STÄDELER, *J.* 1857, 359; FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3353.

Siedet bei 179,5° (SCHORLEMMER, *J.* 1875, 285); spec. Gew. = 0,823 bei 16° (NEISON). Siedep.: 177,6—177,8° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,8193 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 28). Siedep.: 179—179,2° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,67815 bei 179°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Siedep.: 75,5° bei 10,1 mm; 83,7° bei 23,02 mm; 93,5° bei 47,64 mm; 103,3° bei 78 mm; 108,2° bei 118,92 mm; 178,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 92). Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig CH_3J auf 218°, in Oktylen und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 337). Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$ und dann Essigsäure und Normalcapronsäure.

Für den Alkohol aus Oktan wird ein höherer Siedepunkt (180—184°) angegeben. SCHORLEMMER (*A.* 152, 157) erhielt aus Oktan, aufser Methylhexylcarbinol, noch einen Alkohol, der bei der Oxydation ein Keton, Propion- und Valeriansäure gab.

3. ***Methyldipropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methylheptan*** $CH_3.C(C_3H_7)_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 70 g Butyron mit 262 g CH_3J und überschüssigem Zink (GORTALOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 33, 204). — Siedep.: 161, 5° (kor.); spec. Gew. = 0,82479 bei 20°; = 0,81746 bei 30°; = 0,81389 bei 35°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Propionsäure, sowie kleine Mengen CO_2 und Buttersäure.

4. ***3-Hydroxy-4-Aethylhexan*** $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Aus Bromacetylbromid und Zinkäthyl (WINOGRADOW, *A.* 191, 149). — Siedep.: 164—166°. Verbindet sich mit Jodwasserstoff erst beim Erwärmen.

5. ***Diäthylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Aethylhexan*** $(C_2H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *B.* Aus Zinkäthyl und Butyrylchlorid (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615). Entsteht, neben einem Oktylen, bei 14 tägigem Stehen von Aethylpropylketon mit C_2H_5J und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 440). — Siedep.: 160,5° (kor.); spec. Gew. = 0,83794 bei 20°/0°; = 0,83008 bei 30°/0° (S.). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

7. ***Diäthylisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-4-Methyl-3-Aethylpentan*** $(CH_3)_2.CH.C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Aethylisopropylcarbinol und Aethylisopropylketon, bei 5—6 monatlichem Stehen eines, während der ersten drei Tage mit Eis gekühlten, Gemisches aus (1 Mol.) Isobutyrylchlorid und (2 Mol.) $Zn(C_2H_5)_2$ und Behandeln des Produkts mit Eiswasser (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 169). — Siedep.: 159,5—161° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,8463 bei 0°, 0,8295 bei 20°.

7. ***Isodibutol, 2-Hydroxy-2, 4, 4-Trimethylpentan*** $(CH_3)_3C.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Jodwasserstoff-Diisobutylen und Ag_2O (BUTLEROW, *A.* 189, 53). — Erstarrt bei —20°. Siedep.: 146,5—147,5°; spec. Gew. = 0,8417 bei 0°. Giebt oxydirt: Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und ein Keton $C_7H_{14}O$.

8. ***Diisobutylhydrat*** $C_8H_{17}.OH$. a) Primärer Alkohol. *B.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS, *Soc.* 35, 127). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 179—180°; spec. Gew. = 0,841 bei 0°; = 0,828 bei 20°; = 0,821 bei 30°/4°. Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_8H_{16}O_2$.

b) Sekundärer Alkohol. *B.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS). Entsteht nur in geringer Menge. — Siedep.: 160—163°; spec. Gew. = 0,820 bei 15°; = 0,811 bei 30°. Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$.

9. ***Caprylenhydrat.*** *B.* Das Jodid dieses Alkohols entsteht aus Caprylen und Jodwasserstoff (CLERMONT, *Z.* 1868, 492; 1869, 727). — Siedet bei 174—178°; spec. Gew. = 0,811 bei 0°. Giebt, bei der Oxydation, Essigsäure, Capronsäure und ein Keton $C_8H_{16}O$, also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol.

9. Nonylalkohole $C_9H_{20}O$.

1. ***Normalnonylalkohol, 1-Hydroxynonan*** $CH_3(CH_2)_7.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Aldehyds $C_8H_{17}.CHO$ mit Zinkstaub und Eisessig (KRAFFT, *B.* 19, 2221). — Schmelzp.: —5°; Siedep.: 107,5 bei 15 mm; 213,5° (i. D.) bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,8415 bei 0°/4°; = 0,8346 bei 10°/4°; = 0,8279 bei 20°/4°.

2. ***Alkohol.*** *B.* Aus Petroleumnonan (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). — Siedep.: 186—189°; spec. Gew. = 0,855 bei 18,5° (LEMOINE, *Bl.* 41, 164).

3. ***Aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium*** (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). — Siedep.: 205—212°; spec. Gew. = 0,847 bei 14°. Liefert eine Sulfonsäure.

4. ***Aethylhexylcarbinol, 3-Hydroxynonan*** $C_2H_5.CH(OH).C_6H_{13}$. *B.* Aus Oenanthol und Zinkäthyl und Zerlegen des Gemisches, nach zweimonatlichem Stehen, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 306). — Flüssig. Siedep.: 194,5—195° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,825 bei 20°/4°.

5. ***Aethyldipropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Aethylheptan*** $(C_2H_5)C(C_3H_7)_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 70 Thln. Butyron mit 287 Thln. Aethyljodid und überschüssigem Zink (TSCHEBOTAREW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 33, 198). — Flüssig. Siedep.: 179,5° (kor.); spec. Gew. = 0,83492 bei 20°; = 0,82827 bei 30°; = 0,82503 bei 35°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: CO_2, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Butyron.

6. ***Nonylalkohol*** $C_6H_{13}.C(CH_3)_2.OH$ (?). *B.* Entsteht, neben Nonylen, beim Erhitzen von $C_6H_{13}.CH(CH_3).CH_2.NH_2.HCl$ mit $AgNO_2$ und Wasser (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3359). — Oel. Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,8211 bei 12°.

10. Dekatylalkohole (Dekylalkohole) $C_{10}H_{22}O$.

1. ***Normaldekylalkohol, 1-Hydroxydekan*** $CH_3(CH_2)_8.CH_2.OH$. *B.* Durch Reduktion von Caprinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — *D.* Man verseift Essigsäuredekylester (s. d.) durch alkoholisches Kali. — Dickflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, das beim Abkühlen zu großen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln oder auch großblätterig erstarrt. Schmelzp.: +7°. Siedep.: 119° bei 15 mm; 231° (kor.) bei 760 mm (KR., *B.* 19, 2221). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei 7°/4° = 0,8389; bei 20° = 0,8297; bei 98,7° = 0,7734.

2. ***Propylhexylcarbinol, 4-Hydroxydekan*** $C_3H_7.CH(OH).C_6H_{13}$. *B.* Entsteht, neben Normalheptylalkohol, beim Zusammenbringen von Oenanthol mit Zinkpropyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach drei Wochen, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 329). — Dickes Oel. Siedep.: 210—211°; spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,826 bei 20°/0°.

3. ***Aus Petroleumdekan*** (Primär?). Siedet bei 210—215° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,858 bei 18,5° (LEMOINE, *Bl.* 41, 166).

4. ***Isocaprinalkohol.*** *B.* Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, *J.* 1864, 338; *Z.* 1870, 415). — Siedet bei 203,3° bei 764,2 mm; spec. Gew. = 0,8569 bei 0°. Giebt bei der Oxydation sogenannten Isocaprinaldehyd und die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Aus Isovaleriansäure-Isoamylester und Natrium entsteht ein bei 225—235° siedender Alkohol (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). Spec. Gew. = 0,8396.

5. ***Diisoamylalkohol.*** *B.* Durch Chloriren von Diisoamyl entstehen zwei Chloride $C_{10}H_{21}Cl$, aus denen zwei Alkohole (Siedep.: 202—203° und 211—213°) gewonnen werden können. Beide Alkohole liefern, bei der Oxydation mit CrO_3, Essigsäure (GRIMSHAW, *B.* 10, 1602).

11. Hendekatylalkohol $C_{11}H_{24}O$.

1. ***Aus Rautenöl und Natriumamalgam*** entsteht ein sekundärer Alkohol (GIESECKE, *Z.* 1870, 428). — Siedet bei 228—229°; spec. Gew. = 0,8268 bei 19°.

2. ***Aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium*** (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). — Siedep.: 245—255°.

12. Dodekylalkohole $C_{12}H_{26}O$.

1. ***Normaldodekylalkohol, 1-Hydroxydodekan*** $CH_3[CH_2]_{10}.CH_2.OH$. *B.* Durch Reduktion von Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$ (KRAFFT, *B.* 16, 1719). — *D.* Wie bei Normal-

dekylalkohol. — Grofse, silberglänzende Blätter (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 24°; Siedep.: 143,5° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8309 bei 24°; = 0,8201 bei 40°; = 0,7781 bei 99°.

2. ***Alkohol.*** *B.* Aus Isovaleriansäure-Isoamylester und Natrium (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). — Siedep.: 265—275°.

13. Dihexylcarbinol, 7-Hydroxytridekan $C_{13}H_{28}O = (C_6H_{13})_2.CH.OH$. *B.* Bei der Reduktion von Dihexylketon (KIPPING, *Soc.* 57, 536). — Tafeln. Schmelzp.: 41—42°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

14. Alkohole $C_{14}H_{30}O$.

1. ***Normaltetradekylalkohol*** $CH_3[CH_2]_{12}.CH_2.OH$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Myristinaldehyd in (15 Thln.) Alkohol mit (1,2 Thln.) Natrium (KRAFFT, *B.* 16, 1720; *B.* 23, 2360). — Schmelzp.: 38°. Siedep.: 167° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8236 bei 38°; = 0,8153 bei 50°; = 0,7813 bei 98,9°.

2. ***Amylheptyläthylalkohol*** $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CH_2.OH$ *B.* Bei anhaltendem Behandeln des Alkohols $C_{14}H_{28}O$ oder des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *B.* 15, 2811). Beim Behandeln von Diönanthaldehyd $C_{14}H_{28}O$ mit Zink und Eisessig (PERKIN, *Soc.* 43, 76). — Flüssig. Erstarrt bei —10° zu einer wachsartigen Masse. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 0,8368 bei 15°; = 0,8301 bei 30°.

15. Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{34}O$. *V.* An Palmitinsäure gebunden im Wallrath (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, 170). In der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten (DE JONGE, *H.* 3, 225). — *B.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Baryt (SCHORLEMMER, *B.* 3, 616). Bei der Reduktion von Palmitinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1721). — *D.* 1000 g Wallrath werden mit 200 g Aetzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann kochend in eine warme $CaCl_2$-Lösung gegossen. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, das rückständige Aethal wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das krystallisirte Aethal wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, *J.* 1862, 313). Da demselben leicht etwas Oktadekylalkohol $C_{18}H_{38}O$ anhaftet, so führt man es in das Acetat über und reinigt dieses durch Fraktionniren im Vakuum (s. Oktadekylalkohol).

Krystallisirt (aus Weingeist) in kleinen Blättchen. Schmilzt bei 49—49,5° (HEINTZ, *J.* 1852, 504); bei 50°; siedet unzersetzt bei 344°. Siedep.: 189,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8176 bei 49,5°; = 0,8105 bei 60°; = 0,7837 bei 98,7° (KRAFFT). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 14, 522. Giebt bei der Oxydation Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Salpetersäure erzeugt in der Kälte Cetylnitrat, in der Wärme Pimelin-, Sebacin- und Korksäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 152). Mit Chlor entsteht Cetylchloral $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$.

Derivate: FRIDAU, *A.* 83, 1. — $C_{16}H_{33}.O.Na$ schmilzt bei 110°.

16. Oktadekylalkohol $C_{18}H_{38}O$. *V.* An Säuren gebunden im Wallrath (KRAFFT, *B.* 17, 1628; vgl. HEINTZ, *A.* 92, 299). — *B.* Durch Reduktion von Stearinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1722). — *D.* Man stellt aus Wallrath (rohen) Cetylalkohol dar, führt diesen (durch Essigsäure + HCl) in das Acetat über und trennt die Acetate $C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$ und $C_2H_3O_2.C_{18}H_{37}$ durch Fraktionniren im Vakuum (KRAFFT, *B.* 17, 1628).

Grofse, silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Siedep.: 210,5° bei 15 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter einem Druck von 100 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande und gegen Wasser von 4° = 0,8124 bei 59°; = 0,8048 bei 70°; = 0,7849 bei 99,1°.

17. Medicagol $C_{20}H_{42}O$. *V.* In den Blättern von Medicago sativa (ETARD, *B.* 25 [2] 286). — Mikroskopische Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 80°; Siedep.: 395°.

18. Dilaurylalkohol $C_{23}H_{48}O = (C_{11}H_{23})_2.CH.OH$. *B.* Aus Lauron (gelöst in Aether) mit Natrium und Sodalösung (KIPPING, *Soc.* 57, 983). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 75—76°.

19. Ein primärer Alkohol $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$ findet sich, an Säuren gebunden, in kleiner Menge im Bienenwachse (SCHWALB, *A.* 235, 142).

20. Alkohole $C_{27}H_{56}O$.

1. ***Cerylalkohol.*** *V.* An Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachse (BRODIE, *A.* 67, 201). Der Ueberzug der reifen Samenkapsel des Mohns (Opiumwachs) besteht aus palmitinsaurem Cerylester (schmilzt bei 79°), cerotinsaurem Cerylester und einem dritten Körper (HESSE, *B.* 3, 637). An Säuren gebunden im Wollschweiſse der Hammel (BUISINE, *Bl.* 42, 201). Im Flachs (CROSS, BEVAN, *Soc.* 57, 198). — *D.* Chinesisches Wachs wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit $BaCl_2$ gefällt und der Cerylalkohol aus dem Niederschlage mit Weingeist ausgezogen. — Krystalle, Schmelzp.: 79°. Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$. Chlor liefert ein Harz $C_{27}H_{41}Cl_{13}O$ (BR.).

2. ***Isocerylalkohol.*** Der in kaltem Aether schwer lösliche Antheil des Wachses von Ficus gummiflua (KESSEL, *B.* 11, 2113). — Krystalle, Schmelzp.: 62°.

3. Ein bei 76° ***schmelzender Alkohol*** $C_{27}H_{56}O$ findet sich, an Säuren gebunden, im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 293). Derselbe liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk, Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$.

Ein ***primärer Alkohol*** $C_{27}H_{56}O$ oder $C_{26}H_{54}O$ findet sich, an Säuren gebunden, im Bienenwachse (SCHWALB, *A.* 235, 142).

21. Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$.

V. Palmitinsäuremyricylester ist der in Alkohol unlösliche Antheil des Bienenwachses (BRODIE, *A.* 71, 147). Im Heu und Stroh (?) (KÖNIG, *B.* 3, 566). Frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs (MASKELYNE, *Z.* 1869, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING, *A.* 183, 344) und anderen Körpern (STÜRCKE, *A.* 223, 283). — *D.* aus Carnaubawachs und Derivate: PIEVERLING. — Krystallisirt (aus Aether) in kleinen Nadeln; schmilzt bei 85°. Mit Natronkalk auf 200° erhitzt, entsteht Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

Während dem Alkohol aus Carnaubawachs sicher die Formel $C_{30}H_{62}O$ zukommt, ertheilt SCHWALB (*A.* 235, 126) dem ***Alkohol aus Bienenwachs*** die Formel $C_{31}H_{64}O$.

22. Dipalmitylcarbinol $C_{31}H_{64}O = (C_{15}H_{31})_2.CH.OH$.

B. Beim Eintragen von Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Palmiton (KIPPING, *Soc.* 57, 986). — Seideglänzende Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°.

23. Tarchonylalkohol $C_{50}H_{102}O$ (?).

V. In den Blättern von Tarchonanthus camphoratus (Cap der guten Hoffnung) (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 227). — *D.* Man kocht die getrockneten Blätter mit Alkohol aus und reinigt die ausgeschiedene Masse durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Silberglänzende Schuppen. Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heiſsem. Wird von Vitriolöl, konc. HCl oder schmelzendem Kali nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 ein bei 68—70° schmelzendes Chlorid, das aus Alkohol in glänzenden, kleinen Platten krystallisirt.

Substitutionsprodukte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Der Wasserstoff im Alkoholradikal der Alkohole kann durch Haloïde (Cl, Br, J, CN) vertreten werden. Leitet man Chlor in einen primären oder sekundären Alkohol, so wird — ganz wie bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} — Wasserstoff durch Chlor verdrängt, und zwar erfolgt der Angriff des Chlors, wie fast immer in solchen Fällen, am hydroxylhaltigen Kohlenstoffatom, also dort, wo sich bereits ein negatives Element befindet: $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHCl.OH + HCl$. Halogene und Hydroxyl — als zwei negative Stoffe — können nicht an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein, es tritt daher, im Momente der Bildung jenes gechlorten Alkohols, sofort ein weiteres Zerfallen ein: $CH_3.CHCl.OH = CH_3.CHO + HCl$. Es entsteht also in diesem Falle ein Aldehyd, und das Chlor hat daher auf den Alkohol oxydirend (wasserstoffentziehend) eingewirkt. Das Chlor kann dann auf den Aldehyd weiter einwirken, aber auch der frei werdende Chlorwasserstoff bewirkt Nebenreaktionen, er verbindet sich mit dem Alkohol, mit dem Aldehyd u. s. w. Die Einwirkung des Chlors auf primäre Alkohole ist demnach eine sehr komplicirte.

Mit sekundären Alkoholen ist die Reaktion ähnlich wie bei primären:

$$CH_3.CH(OH).CH_3 + Cl_2 = CH_3.CCl(OH).CH_3 + HCl = CH_3.CO.CH_3 + 2HCl$$
$$\text{und}\quad CH_3.CH(OH).CH_3 + HCl = CH_3.CHCl.CH_3 + H_2O.$$

Ist der Wasserstoff im Hydroxyl der Alkohole durch Radikale vertreten, so kann auch ein Haloïd an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein: $CH_3.CHCl.OC_2H_5$.

Gechlorte und gebromte Alkohole entstehen durch Behandeln von zwei- und dreiatomigen Alkoholen mit Haloïdsäuren (oder mit PCl_5, PBr_3):

$$CH_2(OH).CH_2(OH) + HCl = CH_2(OH).CH_2Cl + H_2O$$
$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 2HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 2H_2O.$$

Jodirte Alkohole können auf diese Weise nicht dargestellt werden, weil die Wirkung des HJ sich sofort auf alle Hydroxyle erstreckt (S. 188). Man erhält die jodirten Alkohole durch Behandeln der gechlorten Alkohole mit HJ oder durch direkte Vereinigung von HJ mit Alkylenoxyden $C_nH_{2n}O$:

$$CH_3.\overset{O}{\overline{CH.CH_2}} + HJ = CH_3.CH(OH).CH_2J.$$

In dieser Weise können auch gechlorte und gebromte Alkohole erzeugt werden. Gechlorte Alkohole entstehen ferner: 1) aus den Chloriden $C_nH_{2n-1}Cl$ durch Behandeln mit Schwefelsäure, ganz so wie die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} erhalten werden können: $CH_2:CH.CH_2Cl + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$.

2) Durch Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (oder deren Haloïdderivaten) mit unterchloriger Säure: $CH_2:CH_2 + ClOH = CH_2Cl.CH_2.OH$.

Mehrfach-haloïdsubstituirte Alkohole werden gebildet durch direkte Vereinigung von Haloïden mit Alkoholen $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$:

$$CH_2:CH.CH_2.OH + J_2 = CH_2J.CHJ.CH_2.OH.$$

Die Homologen des Zinkmethyls bewirken eine Reduktion von halogensubstituirten Aldehyden zu halogensubstituirten Alkoholen. Aus Chloral $CCl_3.CHO$ und Zinkäthyl entsteht Trichloräthylalkohol $CCl_3.CH_2.OH$ (S. 214). Durch Zinkmethyl erfolgt Reduktion des Aldehyds und zugleich Synthese eines kohlenstoffreicheren Alkohols. Aus Chloral und Zinkmethyl resultirt auf diese Weise Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CH(OH).CH_3$.

Die substituirten Alkohole behalten viele der charakteristischen Eigenschaften der Stammsubstanzen. Der Wasserstoff im Hydroxyl kann z. B. durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Primäre Alkohole liefern, bei der Oxydation (mit CrO_3), die entsprechende Säure: $CH_2Cl.CH_2.OH + O_2 = CH_2Cl.CO_2H + H_2O$.

PCl_5 ersetzt den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Chlor:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + PCl_5 = CH_2Cl.CH_2Cl + HCl + POCl_3.$$

Alkalien wirken sehr leicht auf halogensubstituirte Alkohole ein und entziehen das Haloïd als Haloïdwasserstoff. Aus einem einfach-substituirten Alkohol entsteht auf diese Weise ein Alkylenoxyd:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + KHO = \overset{O}{\overline{CH_2.CH_2}} + KCl + H_2O.$$

Aus einem disubstituirten Alkohol $C_nH_{2n+2}O$ kann ein ungesättigter Alkohol hervorgehen:

$$CH_2J.CHJ.CH_2.OH + KOH = C_2H_2J.CH_2.OH + KJ + H_2O.$$

Beim Behandeln der substituirten Alkohole mit KHS (oder mit K_2S) entstehen Thioalkohole (oder Sulfide): $CH_2Cl.CH_2.OH + KHS = CH_2(SH).CH_2.OH + KCl$.

Ammoniak erzeugt Amidoalkohole: $CH_2Cl.CH_2.OH + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CH_2.OH + NH_4Cl$.

Mit Kaliumsulfit entstehen Alkoholsulfonsäuren: $CH_2Cl.CH_2.OH + K_2SO_3 = SO_3K.CH_2.CH_2.OH + KCl$.

P_2O_5 wirkt wasserentziehend: $CH_3.CH(OH).CH_2Cl - H_2O = CH_3.CH:CHCl = CH_2:CH.CH_2Cl$.

Beim Erhitzen der substituirten Alkohole mit Nitromethan auf 200° entstehen die Ameisensäureester jener Alkohole.

Die Haloïde können wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Bei den monosubstituirten Alkoholen gelingt dies durch Behandeln derselben mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser: $CH_2Cl.CH_2.OH + H_2 = CH_3.CH_2.OH + HCl$.

Auch s-Dichlorisopropylalkohol $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ konnte, auf diese Weise, in Isopropylalkohol umgewandelt werden. Sonst aber bewirkt das gleichzeitig entstehende Natron Zersetzungen, indem Haloïdwasserstoff entzogen wird.

I. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

1. **2-Chloräthylalkohol (Glykolchlorhydrin, Salzsäureglykolester)** $C_2H_5ClO = CH_2Cl.CH_2.OH$. *B.* Mit Salzsäuregas gesättigter Glykol wird auf 100° erwärmt (WÜRTZ,

A. 110, 125); bei überschüssiger Salzsäure entsteht Aethylenchlorid (SCHORLEMMER, *Soc.* 39, 143). Aus Glykol und ClS (CARIUS, *A.* 124, 257). $2C_2H_6O_2 + 4ClS = 2C_2H_5ClO + 2HCl + SO_2 + S_3$. Aus Aethylen und ClOH (CARIUS, *A.* 126, 197; vgl. BUTLEROW, *A.* 144, 40). — *D.* Man leitet langsam trocknes Salzsäuregas durch, auf 148° erhitzten, Glykol, wobei das gebildete Chlorhydrin abdestillirt. Nach und nach steigert man die Temperatur des Bades auf 160° (LADENBURG, *B.* 16, 1408; vgl. BOUCHARDAT, *J.* 1885, 1165).

Siedep.: 128° (WÜRTZ); 130—131° (HENRY, *B.* 7, 70). Spec. Gew. = 1,24 bei 8°; = 1,2233 bei 0° (BOUCHARDAT). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Geht, durch Natriumamalgam und Wasser, in Alkohol über (LOURENÇO, *A.* 120, 92). Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt (KRIWAXIN, *Z.* 1871, 265). Entwickelt mit Kali Aethylenoxyd. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfitlösung auf 180° wird Isäthionsäure gebildet.

Erhitzt man 1 Mol. salzsauren Glykol mit 2 Mol. Brom 3 Stunden lang auf 130 bis 140°, so entstehen, neben HCl und HBr, $C_2H_4.ClBr$, $C_2H_4.Br_2$, $C_2H_4.(OH).Br$, $C_2H_4Br.C_2H_2BrO_2$, Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Aus C_2H_5ClO und HBr entstehen bei 160—170° wesentlich $C_2H_4.Cl_2$ und daneben $C_2H_4.ClBr$, $C_2H_4.Br_2$, C_2H_5BrO (DEMOLE, *B.* 9, 556), $CHBr_3$, CBr_4 und Bromal (BOUCHARDAT).

2. **2, 2-Dichloräthylalkohol** $C_2H_4Cl_2O = CHCl_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Dichloraldehyd mit Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch Wasser (DE LACRE, *J.* 1887, 1247). — Flüssig. Siedep.: 146°; spec. Gew. = 1,145 bei 15°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von HNO_3 zu Dichloressigsäure oxydirt.

3. **2, 2, 2-Trichloräthylalkohol** $C_2H_3Cl_3O = CCl_3.CH_2.OH$. *B.* Chloral verbindet sich heftig mit Zinkäthyl, weshalb beide Körper, vor dem Zusammenbringen, mit Aether zu vermischen sind. $CCl_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3.CH_2.OZnC_2H_5 + C_2H_4$. Uebergiefst man die entstandene krystallinische Verbindung mit Wasser, so entsteht Trichloräthylalkohol (GARZAROLLI, *A.* 210, 63). Beim Kochen von Urochloralsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MERING, *H.* 6, 487). $C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7$ (Glykuronsäure). Der gebildete Trichloräthylalkohol scheidet sich zunächst ölig ab; durch Fraktionniren und starkes Abkühlen wird er krystallisirt erhalten. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 17,8°. Siedep.: 151° bei 737 mm. Spec. Gew. = 1,5500 bei 23,3°. Riecht angenehm ätherisch. Sehr hygroskopisch. Wenig löslich in Wasser; in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Löst sich in Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) völlig auf; nach einiger Zeit erfolgt sehr heftige Einwirkung, und es resultiren Chloressigsäure, Trichloräthoxylessigsäure und wenig Ameisensäure. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydirt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Liefert mit PCl_3 das Phosphit $P(OC_2H_2Cl_3)_3$ und mit PCl_5 das Phosphat $PO(OC_2H_2Cl_3)_3$. Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Trichloräthylglykuronsäure über (E. KÜLZ, *Ztsch. f. Biol.* 20, 161).

Zinktrichloräthylalkoholat $ZnC_4H_4Cl_6O_2 = Zn(C_2H_2Cl_3O)_2$. *B.* Bei Zusatz einer ätherischen Chlorallösung zu dem, durch Vermengen der ätherischen Lösungen von (1 Mol.) $(C_2H_5)_2Zn$ und (1 Mol.) Chloral gebildeten, Körper $CCl_3.CH_2O.Zn.C_2H_5$ (DELACRE, *Bl.* 48, 785). — Pulver. Zersetzt sich mit Wasser.

4. **2-(α-)Bromäthylalkohol (Glykolbromhydrin)** $C_2H_5BrO = CH_2Br.CH_2.OH$. *B.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 115—120°, neben Polyäthern (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 284). Aus Glykol und HBr bei 100° (HENRY, *J.* 1872, 304). Aus 3 Mol. Glykol und 1 Mol. PBr_5 (DEMOLE, *B.* 9, 48). — Siedep.: 147° (H.), 155° (L.); spec. Gew. = 1,66 bei 8° (H.).

5. **2, 2-(α-)Dibromäthylalkohol** $C_2H_4Br_2O = CHBr_2.CH_2.OH$. *B.* Aus C_2H_3Br und einer 7—8 procentigen Lösung von HBrO, neben $C_2H_3Br.Br_2$ und dem Körper $C_2H_7BrO_3$ (DEMOLE, *B.* 9, 49). — Flüssig. Siedep.: 179 bis 181°; spec. Gew. = 2,35 bei 0°. In Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Reducirt die ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd $C_2H_3Br.O$ und HBr.

6. **2-(α-)Jodäthylalkohol (Glykoljodhydrin)** $C_2H_5JO = CH_2J.CH_2.OH$. Glykol verbindet sich mit Jodwasserstoffgas direkt zu Aethylenjodid (SIMPSON, *A.* 113, 121). Man erhält das Jodhydrin durch Kochen des Chlorhydrins mit KJ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 144, 42). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. In Wasser ziemlich löslich. Giebt mit Zinkmethyl Isopropylalkohol und mit $Zn(C_2H_5)_2$ sekundären Butylalkohol. Liefert mit Silbernitrit Nitroäthylalkohol.

7. **2-Nitroäthylalkohol** $C_2H_5NO_3 = CH_2(NO_2)CH_2.OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von ($1\frac{1}{4}$—$1\frac{1}{2}$ Mol.) trocknem Silbernitrit in eine Lösung von (1 Mol.) 2-Jodäthylalkohol

in dem gleichen Volumen Aether (DEMUTH, MEYER, *A.* 256, 29). Das Filtrat vom Jodsilber befreit man vom Aether, lässt das zurückbleibende Oel einige Tage stehen, wobei sich noch etwas Jodsilber ausscheidet, löst es dann in gleichen Vol. absoluten Alkohols und fällt durch eine alkoholische Lösung von chemisch reinem Natron. Die mit absol. Alkohol und Aether gewaschene und dann getrocknete Natriumverbindung zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure. — Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. = 1,1691 bei 19,4°. Salpetrige Säure erzeugt Methylnitrolsäure und Glykolsäure. Die Natriumverbindung liefert mit Diazobenzolchlorid Benzolazonitrooxyäthan. — $Na.C_2H_4NO_3$. Körniges Pulver. Verpufft bei 120°. Leicht löslich in Wasser. Wird von Aethyljodid nicht angegriffen.

2. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

1. **Alkohole** C_3H_7ClO. a. ***3-Chlorpropylalkohol*** $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Trimethylenglykol und Salzsäure, bei 100°, neben Trimethylenchlorid (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 491). — Flüssig. Siedep.: 160—162° (kor.); spec. Gew. = 1,132 bei 17°. Löslich in 2 Thln. Wasser.

b. ***Chlorisopropylalkohol (1-Chlor-2-Hydroxypropan)*** $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. *B.* Aus Propylenglykol und HCl (OSER, *A. Spl.* 1, 254). Allylchlorid mit 3 Thln. konc. H_2SO_4 übergossen, nach 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit der 8—10-fachen Menge H_2O destillirt, geht in 1-Chlor-2-Hydroxypropan über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). — *D.* Man schüttelt 250 g Propylenglykol mit 500 g Chlorschwefel, erwärmt dann 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit konc. Potaschelösung gewaschen, über K_2CO_3 entwässert und dann destillirt (MORLEY, GREENE, *Soc.* 47, 133). Der so dargestellte Chlorisopropylalkohol hält etwas 2-Chlorpropylalkohol (?). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,1302 bei 0°. Giebt mit P_2O_5 ein Gemisch von Allylchlorid und Chlorpropylen (HENRY, *Z.* 1871, 600) und mit HNO_3 Chloressigsäure (HENRY, *Bl.* 25, 389). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht wesentlich Chloraceton, neben etwas Chlorpropionaldehyd (?) (MORLEY, GREENE, *B.* 18, 24). Zerfällt, beim Erhitzen mit ZnO oder PbO, in HCl, Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, *Ж.* 10, 222).

Nach MARKOWNIKOW (*Z.* 1870, 423; *Ж.* 8, 25) entsteht 1-Chlor-2-Hydroxypropan aus Propylen und unterchloriger Säure. Siedep.: 127,7° (kor.); es wird von Chromsäuregemisch zu Chloraceton oxydirt. — Nach HENRY (*Bl.* 7, 1649, 1790) wird bei dieser Reaktion 2-Chlorpropylalkohol $CH_3.CHCl.CH_2.OH$ erhalten, welcher von Salpetersäure zu α-Chlorpropionsäure oxydirt wird.

2. **Alkohole** $C_3H_6Cl_2O$. a. ***2,3-Dichlor-1-Hydroxypropan, $\alpha\beta$-Dichlorpropylalkohol (Allylalkoholchlorid)*** $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (TOLLENS, *A.* 156, 164; HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 179). Aus Allylchlorid und ClHO (GEGERFELT, *A.* 154, 247; *B.* 6, 720; HENRY, *B.* 3, 352; 7, 414), vielleicht neben isomerem Dichlorhydrin. — Siedep.: 182°; spec. Gew. = 1,3799 bei 0°; = 1,3681 bei 11,5° (T.); = 1,355 bei 17,5° (G.). Giebt mit Kali Epichlorhydrin C_3H_5ClO (MÜNDER, TOLLENS, *Z.* 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure oxydirt. HJ (und Phosphor) erzeugt bei 180° Isopropyljodid und Isopropylchlorid (?) (TORNÖE, *B.* 24, 2670).

b. ***1,3-Dichlor-2-Hydroxypropan, s-Dichlorisopropylalkohol (s-(α-)Dichlorhydrin)*** $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$. *B.* Aus Glycerin und überschüssiger Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 92, 302). Aus Glycerin und Chlorschwefel (CARIUS, *A.* 122, 73). $C_3H_8O_3 + 4SCl = C_3H_6Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S$. Beim Schütteln von Epichlorhydrin C_3H_5ClO mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). Aus Allylchlorid und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 3, 352). — *D.* Aus Glycerin und Chlorschwefel: CLAUS, *A.* 168, 43. Man erhitzt Epichlorhydrin mit wässeriger Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 208, 352). Man leitet trocknes Salzsäuregas durch, auf 120—130° erhitztes, Glycerin und fraktionnirt das Produkt im Vakuum (FAUCONNIER, SANSON, *Bl.* 48, 237; 50, 212). Die hierbei übergehende wässerige Lösung hält viel Dichlorhydrin (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 437).

Siedep.: 176—177° (i. D.); spec. Gew. = 1,396 bei 16° (WATT, *B.* 5, 258). Siedep.: 175,8—176,3° (i. D.) bei 765 mm; spec. Gew. = 1,383 bei 0°; = 1,367 bei 19° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 67,8° bei 8,2 mm; 70,4° bei 10,28 mm; 83° bei 24,3 mm; 94,6° bei 46,56 mm; 104,2° bei 76 mm; 182° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 97). Löslich in 9 Thln. Wasser bei 19° und in 6 Thln. bei 72°. Wird von Natriumamalgam in Epichlorhydrin (TORNÖE, *B.* 21, 1290) und wenig Isopropylalkohol übergeführt (LOURENÇO; BUFF, *A. Spl.* 5, 250). Beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, entstehen C_3H_6, α-Epichlorhydrin (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 479) und Allylalkohol (HÜBNER, MÜLLER).

HJ (und Phosphor) erzeugt bei 180° Isopropyljodid und Isopropylchlorid (?) (TORNÖE, *B.* 24, 2670). Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 5, 354); bei heftiger Einwirkung entsteht aber symmetrisches Dichloraceton (MARKOWNIKOW; HOERMANN, *B.* 13, 1707). Beim Erwärmen mit konc. Salpetersäure entstehen Monochloressigsäure und Chlordinitromethan. Phosphorsäureanhydrid erzeugt 1,3-Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ S. 160. Bei der Einwirkung von Chlorameisenester und Natriumamalgam bildet sich β-Dichloroxyisobuttersäureester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht Dichlordibromaceton und dann Chlortribromaceton. Festes Aetznatron spaltet Dichlorhydrin in HCl und Epichlorhydrin C_3H_5ClO. Ein- oder anderthalbprocentiges alkoholisches Ammoniak erzeugt Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ und Glycidamin C_3H_7NO; mit vierprocentigem Ammoniak entsteht Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$ (CLAUS). Trimethylamin erzeugt die beiden Chloride $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3Cl$ und $OH.CH[CH_2.N(CH_3)_3Cl]_2$ (s. Amidoalkohole).

Verbindung $AlCl_3(C_3H_6Cl_2O)$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Dichlorhydrin und CS_2 (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2932). — Krystalle. Wird von Wasser sofort in Dichlorhydrin und Aluminiumoxychlorid zerlegt.

3. ***Trichlorisopropylalkohol, 3,3,3-Trichlor-2-Hydroxypropan*** $C_3H_5Cl_3O = CCl_3.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln einer ätherischen Chlorallösung in (1 Mol.) Zinkmethyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach sechs Tagen, mit Wasser (GARZAROLLI, *A.* 210, 77). $CCl_3.CHO + Zn(CH_3)_2 = CCl_3.CH(CH_3).OZnCH_3$ und $CCl_3.CH(CH_3).OZnCH_3 + H_2O = CCl_3.CH(CH_3).OH + ZnO + CH_4$. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49,2°. Siedep.: 150—160°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zerfliefst zu einem Oel beim Zusammentreffen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht angenehm, campherartig. Löslich in koncentrirter Kalilauge; die Lösung scheidet sehr bald ein Oel aus.

4. **Alkohole** C_3H_7BrO. a. ***3-Brom-1-Hydroxypropan, 3-Brompropylalkohol (Trimethylenglykolbromhydrin)*** $CH_2Br.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Man leitet Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung in ein Gemisch von 100 Thln. Trimethylenglykol und 70 Thln. Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125—126°) und erhitzt das Gemisch, im Rohr, 4—5 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird mit Wasser verdünnt, die vom Trimethylenbromid getrennte Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung erst im Wasserbade und dann bei höherer Temperatur im Vakuum (FRÜHLING, *M.* 3, 697). — Dickliche Flüssigkeit. Siedep.: 98—112° bei 185 mm. Spec. Gew. = 1,5374 bei 20°. Löslich in 6 Thln. kaltem Wasser.

b. ***1-Brom-2-Hydroxypropan, Bromisopropylalkohol*** $CH_3.CH(OH).CH_2Br$ (?). *B.* Aus Propylenoxyd und HBr (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Siedep.: 145—148°. In H_2O weniger löslich als das Chlorhydrin.

5. **Alkohole** $C_3H_6Br_2O$. a. ***2,3-Dibrom-1-Hydroxypropan, αβ-Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid, β-Dibromhydrin)*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$. *B.* Aus Allylalkohol und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 138; MARKOWNIKOW, *J.* 1864, 490). — *D.* S. TOLLENS, MÜNDER, *A.* 167, 224. — Man lässt innerhalb 3—4 Stunden 60 g Brom, gelöst in 300 g CS_2 in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 20 g Allylalkohol und 100 g CS_2 tropfen. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt und der Rückstand im Vakuum destillirt (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18). — Siedep.: 118° bei 17 mm (FINK, *M.* 8, 562). Siedep.: 219° (kor.); spec. Gew. = 2,1682 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_3 74036.t + 0{,}0_6 17744.t^2 + 0{,}0_8 78943.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 84). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, Oxalsäure und Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ gebildet. Mit Chlorameisenester und Natriumamalgam erhält man Kohlensäureester, CO_2 und C_3H_6 (KELLY, *B.* 11, 2221). $C_3H_6Br_2O + 2ClCO_2.C_2H_5 + 4Na = 2NaCl + 2NaBr + CO_3(C_2H_5)_2 + CO_2 + C_3H_6$.

b. ***1,3-Dibrom-2-Hydroxypropan, s-Dibromisopropylalkohol (α-Dibromhydrin)*** $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$. *B.* Aus Glycerin und PBr_3 (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 313; vgl. REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 32). Aus Glycerin und Brom (BARTH, *A.* 124, 349). Aus Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ und Brom (ZOTTA, *A.* 174, 96). — *D.* Man tröpfelt 420 g Brom in ein Gemisch von 450 g syrupdickem Glycerin und 60 g weifsem Phosphor, lässt 24 Stunden stehen, erwärmt dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, lässt hierauf erkalten, giebt das 3—4fache Volum Wasser hinzu und schüttelt die abfiltrirte Lösung mit dem doppelten Vol. Aether. Die ätherische Lösung wird mit Soda gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert, dann verdunstet und der Rückstand destillirt (ASCHAN, *B.* 21, 2890).

Siedep.: 219°; spec. Gew. = 2,11 bei 18° (B., L.), = 2,02 bei 18,5° (Z.). Siedep.: 124° bei 38 mm (ASCHAN). Bei der Destillation entstehen Epibromhydrin und Akroleïn. Natrium erzeugt Epibromhydrin und Allylalkohol. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entstehen Bromdinitromethan und wenig Monobromessigsäure (ASCHAN, *B.* 23, 1828).

Wird von CrO_3 zu Dibromaceton oxydirt. Beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin entsteht die Base $C_6H_{12}BrNO_2$; wird aber das Dibromhydrin vorher in absol. Alkohol gelöst, so entsteht Glyceramin $C_3H_9NO_2$ (BERTHELOT).

6. **Alkohole** C_3H_6ClBrO. a. ***2-Chlor-3-Brom-1-Hydroxypropan, α-Chlor-β-Brompropylalkohol*** $CH_2Br.CHCl.CH_2.OH$. *B.* Aus Allylbromid und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 3, 352; LAUCH, *B.* 18, 2288). — Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,7641 bei 9°. Giebt bei der Oxydation Chlorbrompropionsäure (HENRY, *B.* 7, 758).

Das durch Einwirkung von Brom auf Chlorjodhydrin (Allylalkohol + Chlorjod) entstehende Chlorbromhydrin (HENRY, *B.* 3, 600) muss mit β-Chlor-α-Brompropylalkohol oder mit α-Chlor-β-Brompropylalkohol identisch sein.

b. ***3-Chlor-2-Brom-1-Hydroxypropan, β-Chlor-α-Brompropylalkohol*** $CH_2Cl.CHBr.CH_2.OH$. *B.* Aus Allylchlorid und unterbromiger Säure (HENRY, *B.* 7, 757). — Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,759 bei 11°. Wird von Salpetersäure zu Chlorpropionsäure oxydirt.

c. ***1-Chlor-3-Brom-2-Hydroxypropan, s-Chlorbromisopropylalkohol*** $CH_2Br.CH(OH).CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). — Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,740 bei 12°. Zerfällt mit koncentrirtem Kali in HBr und Epichlorhydrin. Wird zu Chlorbromaceton oxydirt (HENRY, *B.* 7, 758).

7. **Jodpropylalkohol** C_3H_7JO. *B.* Aus Propylenoxyd und HJ (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Flüssig. Siedep.: 105° bei 60 mm.

8. **Alkohole** $C_3H_6J_2O_2$. a. ***2,3-Dijod-1-Hydroxypropan, αβ-Dijodpropylalkohol (Allylalkoholjodid)*** $CH_2J.CHJ.CH_2.OH$. *B.* Durch allmähliches Versetzen von 25 Thln. Jod mit 10 Thln. Allylalkohol (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 14, 207). — Lange, farblose Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Schmilzt bei 45° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt durch Sodalösung in HJ und Jodallylalkohol.

b. ***1,3-Dijod-2-Hydroxypropan, s-Dijodisopropylalkohol (Glycerindijodhydrin)*** $C_3H_6J_2O = CH_2J.CH(OH).CH_2J$. *B.* s-Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade erhitzt (CLAUS, *A.* 168, 24). — Gelbliches Oel. Erstarrt bei —16° bis —20° krystallinisch. Spec. Gew. = 2,4 bei 15°. Nicht unzersetzt flüchtig.

9. **Chlorjodpropylalkohole** C_3H_6ClJO. a. ***3-Chlor-1-Jod-2-Hydroxypropan*** $CH_2Cl.CH(OH).CH_2J$ (?). *B.* Aus Epijodhydrin und Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauch. HJ (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). — Siedep.: 226°. Spec. Gew. = 2,06 bei 10°. Wird von koncentrirter Kalilauge in HJ und Epichlorhydrin gespalten. Unlöslich in Wasser.

b. Die ***Alkohole*** $CH_2Cl.CHJ.CH_2.OH$ und $CH_2J.CHCl.CH_2.OH$ entstehen beim Zusammenbringen von Allylalkohol mit Chlorjod (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 465; vgl. HENRY, *B.* 3, 351). — Beim Eintragen von festem Natron in die ätherische Lösung des Gemisches entstehen Allylalkohol, α- und β-Epichlorhydrin C_3H_5ClO, α- und β-Epijodhydrin C_3H_5JO.

10. **3-Brom-1-Jod-2-Hydroxypropan, Bromjodpropylalkohol** $C_3H_6BrJO = CH_2Br.CH(OH).CH_2J$ (?). *B.* Aus Epibromhydrin und HJ (REBOUL, *A. Spl.* 1, 227). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

11. **2,3-Dicyan-1-Hydroxypropan, Dicyanpropylalkohol (Allylalkoholcyanid)** $C_5H_6N_2O = CH_2(CN).CH(CN).CH_2.OH$. *B.* Durch Einleiten von Cyan in Allylalkohol (TOLLENS, *B.* 5, 621 und 1045). — Siedep.: 150—151°. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Cyanameisensäureallylester und daneben in Allylchlorid C_3H_5Cl und Oxamid.

3. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

1. **α-Chlorisobutylalkohol, 2-Chlor-1-Hydroxy-2-Methylpropan** $C_4H_9ClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2OH$. *B.* Aus Isobutylen und HClO (BUTLEROW, *A.* 144, 25). — Siedep.: 126—127° bei 736,4 mm (EVANS, *Ph. Ch.* 7, 338). In viel Wasser löslich. Salpetersäure oxydirt zu Chlorisobuttersäure (HENRY, *B.* 9, 1034).

2. **Alkohole** $C_4H_8Cl_2O$. a. ***1,1-Dichlor-2-Hydroxymethylpropan, Dichlortrimethylcarbinol*** $(CH_3)_2.C(OH).CHCl_2$ (?). *B.* Aus Chlorisobutylen $(CH_3)_2.C:CHCl$ und unterchloriger Säure (OECONOMIDES, *J.* 1881, 388). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 143,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,0335 bei 0°.

b. ***Dichlorbutylalkohol*** $C_4H_8Cl_2O$. Siehe Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

3. **2,2,3-Trichlor-1-Hydroxybutan, Trichlorbutylalkohol** $C_4H_7Cl_3O = CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Urobutyrchloralsäure mit verdünnter HCl (MERING, *H.* 6, 493). Beim Versetzen von Butyrchloral mit Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch verdünnte HCl (GARZAROLLI, *A.* 213, 369). $C_3H_4Cl_3.COH + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_4Cl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + C_2H_4$ und $C_3H_4Cl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + H_2O = C_3H_4Cl_3.CH_2.OH + ZnO + C_2H_6$. Ebenso aus Butyrchloral und Zinkpropyl oder Zinkisobutyl (GARZAROLLI, POPPER, *A.* 223, 166). — Prismen. Schmelzp.: 61,5—62°; Siedep.: 120° bei 45 mm (G.). Siedep.: 199—200° (M.). Wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht kaltem; leicht in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit koncentrirter HNO_3, Trichlorbuttersäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Wird von Zink und Salzsäure in Chlorcrotylalkohol C_4H_7ClO übergeführt. Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Trichlorbutylglykuronsäure über (E. KÜLZ, *Ztschr. f. Biolog.* 20, 161).

Trichlorbutylalkohol (?) s. Acetonchloroform.

4. **2,3-Dibrom-1-Hydroxybutan, Dibrombutylalkohol** $C_4H_8Br_2O_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.OH$. *B.* Beim Versetzen von Crotylalkohol $CH_3.CH{:}CH.CH_2.OH$ mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 828). — Nicht flüchtiges Oel. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Butenylglycerin $C_4H_7(OH)_3$. Zerfällt bei der Destillation (unter 50 mm Druck) in HBr und Bromcrotylalkohol C_4H_7BrO (?). Wird von Natriumamalgam in Crotylalkohol übergeführt.

5. **Chlordibrombutylalkohol** $C_4H_7ClBr_2O$. Siehe Chlorcrotylalkohol C_4H_7ClO.

4. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Chloramylalkohole $C_5H_{11}ClO$. 1. ***Amylenglykolchlorhydrin.*** *B.* Aus (rohem) Amylen und HClO (CARIUS, *A.* 126, 199). — *D.:* ELTEKOW, *Ж.* 14, 360. — Siedep.: 155°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt mit wässerigem Kali in HCl und Amylenoxyd.

2. ***Aus Isopropyläthylen.*** *B.* Aus Isopropyläthylen und HClO (ELTEKOW, *Ж.* 14, 364).

3,3,4-Trichlor-2-Hydroxypentan, Methyltrichlorpropylcarbinol $C_5H_9Cl_3O = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von (1 Mol.) Butyrchloral, gelöst in Aether, in (1 Mol.) Zinkmethyl (GARZAROLLI, *A.* 223, 149). Man lässt einige Tage stehen, giefst dann Wasser hinzu, löst das ausgeschiedene Zinkoxyd in HCl und schüttelt die ätherische Schicht wiederholt mit Aether. Die ätherische Lösung wird dann im Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Riecht campherartig. Schmelzp.: 50,5°. Siedep.: 108 bis 109° bei 20 mm; 123—124° bei 41 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verkohlt. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichlorbuttersäure (Schmelzp.: 59,5°) oxydirt. Mit Chromsäuregemisch entsteht Methyltrichlorpropylketon $CH_3.CO.C_3H_4Cl_3$. Wird von Eisen und Essigsäure zu Methylchlorallylcarbinol reducirt.

Bromamylalkohol $C_5H_{11}BrO = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2Br$ (?). *B.* Durch Erwärmen von γ-Pentylenglykol $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 80° (PERKIN, FREER, *B.* 19, 2569). — Flüssig. Siedep.: 144 bis 145° bei 150 mm.

Dibromamylalkohole $C_5H_{10}Br_2O$. 1. ***1,2-Dibrom-3-Hydroxypentan,*** $CH_2Br.CHBr.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Aus Vinyläthylcarbinol $C_5H_{10}O$ und Brom (WAGNER, *Ж.* 16, 320). — Dicke Flüssigkeit. Entwickelt beim Stehen HBr. Nicht destillirbar.

2. ***Dibrommethylisopropylalkohol, 3,4-Dibrom-2-Hydroxy-3-Methylbutan*** $CH_3.CBr(CH_2Br).CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Methylisopropenylalkohol $C_5H_{10}O$ und Brom (KONDAKOW, *Ж.* 17, 298). — Flüssig.

Jodamylalkohol (**Amylenglykoljodhydrin**) $C_5H_{11}JO$. *B.* Aus Amylen, Jod, Quecksilberoxyd und Wasser (LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 124). — Nicht flüchtig.

Bei der Einwirkung von Jod, HgO und absolutem Alkohol auf Amylen entstehen Aethyljodhydrine (?).

Pentaerythrit-Trijodhydrin $C_5H_9J_3O = OH.CH_2.C(CH_2J)_3$ (?). *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 150° von 2 g Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$ mit 5 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) und 0,7 g rothem Phosphor (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 330). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

5. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$.

Chlorhexylalkohole $C_6H_{13}ClO$. 1. ***δ-Chlorhexylalkohol*** $CH_3.CHCl(CH_2)_3.CH_2.OH$. *B.* Aus δ-Hexylenglykol $CH_3.CH(OH)(CH_2)_3.CH_2.OH$ und rauch. Salzsäure bei 100°;

aus δ-Hexylenoxyd und Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) bei 100° (LIPP, *B.* 18, 3283). — Flüssig. Verbindet sich bei 100° mit rauch. Salzsäure zu δ-Hexylendichlorid.

2. ***3-Chlor-2-Hydroxyhexan*** $C_3H_7.CHCl.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus β-Hexylen und HClO (DOMAC, *M.* 2, 319). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Nicht destillirbar. Wird von Eisenfeile und Essigsäure zu Methylbutylcarbinol reducirt.

3. ***2-Chlor-3-Hydroxyhexan*** $CH_3.CHCl.CH(OH)CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Hexylenoxyd und HCl (HENRY, *Bl.* 41, 362). — Zähes Oel. Siedep.: 170—171°; spec. Gew. = 1,0143 bei 11°. Unlöslich in Wasser.

4. ***2-Chlor-3-Hydroxy-2, 3-Dimethylbutan, Chlorhexylalkohol*** $(CH_3)_2CCl.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$ mit einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) HClO (ELTEKOW, *Ж.* 14, 390). — Lange, campherartig riechende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 55°. Liefert, mit Kalilauge, Pinakon und mit festem Kali Tetramethyläthylenoxyd.

Dichlorhexylalkohol $C_6H_{12}Cl_2O$. *B.* Aus Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$ (s. d.) und Chlor.

2-Brom-3-Hydroxyhexan $C_6H_{13}BrO = CH_3.CHBr.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Hexylenoxyd und HBr (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Siedep.: 188—189°; spec. Gew. = 1,2959.

Dibromhexylalkohole $C_6H_{12}Br_2O$. 1. ***1, 2-Dibrom-4-Hydroxy-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.C(CH_2.CHBr.CH_2Br).OH$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Dimethylallylcarbinol mit (1 Mol.) Brom (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 154). — Dickes, bräunliches Oel. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

2. ***3, 4-Dibrom-5-Hydroxy-4-Methylpentan*** $C_2H_5.CHBr.CBr(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Aus Methyläthylallylalkohol $C_6H_{12}O$ und Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 29). — Zersetzt sich selbst beim Destilliren im Vakuum. Wird durch Kochen mit Wasser in Hexenylglycerin und Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ zersetzt.

3. ***Aus Hexenylalkohol*** $C_6H_{12}O$ (s. S. 253) und Brom.

4. ***Aus Methylcrotylcarbinol*** $C_6H_{12}O$ (s. S. 252) und Brom.

5. ***Aus Dimethylisopropenylcarbinol*** $C_6H_{12}O$ (s. d.) und Brom (S. 253).

Chlordibromhexylalkohol $C_6H_{11}ClBr_2O$. Siehe Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}ClO$ und den gechlorten Alkohol $CH_2Cl.CH(C_3H_5).CH_2.OH$ (S. 254).

6. Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$.

Chlorheptylalkohol $C_7H_{15}ClO$. *B.* Aus Oktylen und einer 2—3-procentigen Lösung von unterchloriger Säure (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 206—208°; spec. Gew. = 1,014 bei 0°; = 1,001 bei 14°.

1, 2, 6, 7-Tetrabrom-4-Hydroxyheptan (Diallylcarbinoltetrabromid) $C_7H_{12}O.Br_4 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.CH.OH$. *B.* Aus Diallylcarbinol und Brom (M. SAYTZEW, *A.* 185, 135). — Nicht flüchtiges Oel.

Versetzt man eine ätherische Lösung des Essigesters $C_7H_{11}.C_2H_3O_2$ mit (4 Atomen) Brom, so entsteht die syrupartige Verbindung $C_7H_{11}Br_4.C_2H_3O_2$. Aus ihr kann, durch Silberacetat, der Ester $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhalten werden.

7. Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$.

Chloroktylalkohol $C_8H_{17}ClO$. *B.* Aus C_8H_{16} und HClO in 3/4 procentiger wässeriger Lösung (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,003 bei 0°; = 0,987 bei 31°.

Tetrabromoktylalkohol $C_8H_{14}Br_4O$. Siehe Methyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O$.

8. Derivat der Dekylalkohole $C_{10}H_{22}O$.

Dibromdekylalkohol $C_{10}H_{20}Br_2O$. *B.* Aus Allyldiisopropylcarbinol $C_{10}H_{20}O$ (s. d.) und Brom.

9. Derivat des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$.

Chlorcetylalkohol $C_{16}H_{33}ClO$. *B.* Aus Ceten und HClO (CARIUS, *A.* 126, 201). — Unzersetzt bei 300° siedende Flüssigkeit. Giebt mit Kali Cetenoxyd (?).

2. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Die ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n}O$ — die Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} — zerfallen, ganz wie die gesättigten, in primäre, sekundäre und tertiäre. Der primäre Allylalkohol C_3H_6O zeigt in seinem Verhalten die gröſste Aehnlichkeit mit Weingeist. Das primäre Isopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$ entsteht beim Kochen von Isobutenylchlorid $CH_2:C(CH_3).CH_2Cl$ mit Potaschelösung.

Die sekundären Alkohole $C_nH_{2n}O$ entstehen durch Reduktion der ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ oder aus den entsprechenden Alkyljodiden $C_nH_{2n-1}J$ (Additionsprodukte der Haloïdsäuren an die Carbüre C_nH_{2n-2}).

Tertiäre Alkohole erhält man aus Zinkalkylen und den Chloriden der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ oder leichter durch Behandeln eines Gemenges von Alkyljodid $C_nH_{2n-1}J$ und Keton $C_nH_{2n}O$ mit Zink. $C_3H_5J + (CH_3)_2CO + Zn = (CH_3)_2(C_3H_5).C.OZnJ$ und $(CH_3)_2(C_3H_5)COZnJ + H_2O = (CH_3)_2(C_3H_5)C.OH + ZnO + HJ$.

Die ungesättigten Alkohole gehen direkte Verbindungen mit den Haloïden, Haloïdsäuren und HClO ein. Die gleiche Eigenschaft kommt auch ihren sämmtlichen Derivaten zu.

Ungesättigte Alkohole, in welchen das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom hängt, existiren meist nicht im freien Zustande. Es tritt bei ihrer Bildung gewöhnlich eine Umlagerung und Bildung von (isomeren) Aldehyden ein (Eltekow, *Ж.* 9, 235). $CH_2:CH.OH = CH_3.CHO$. Ist hierbei das Hydroxyl an ein nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen Ketone (Erlenmeyer, *B.* 13, 309; 14, 320). $CH_2:C(OH).CH_3 = CH_3.CO.CH_3$. Aether solcher Alkohole können aber dargestellt werden, z. B. $CH_2:CCl(OC_2H_5)$ u. a. Uebrigens wandeln sich auch andere Alkohole $C_nH_{2n}O$ leicht in Aldehyde um. So geht z. B. Isopropenylcarbinol, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, leicht in Isobutyraldehyd über. $CH_2:C(CH_3).CH_2OH = (CH_3)_2.CH.CHO$. Diese Umwandlung erfolgt augenscheinlich in zwei Stadien: erst nimmt der Alkohol Wasser auf, und dann zersetzt sich das gebildete Glykol unter Wasserabgabe. $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.OH = (CH_3)_2.CH.CHO + H_2O$.

Die Alkohole $C_nH_{2n}O$ werden von $KMnO_4$ zunächst in der Weise oxydirt, dass an jedes doppeltgebundene Kohlenstoffatom ein Hydroxyl tritt. $CH_2:CH.CH_2.OH + O + H_2O = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$.

1. Vinylalkohol $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$. *V.* Im käuflichen Aethyläther (Poleck, Thümmel, *B.* 22, 2863). — *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Wasserstoffsuperoxyd, bei der Oxydation von Aether durch Luft an der Sonne, auch bei der Oxydation des Aethers durch Ozon oder CrO_3 (P., Th.). — Kann dem Aether entzogen werden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch Phenylhydrazin, Brom oder durch ein Gemisch von $HgCl_2$ und K_2CO_3. Wird von Kali völlig zersetzt. Bei der Oxydation mit CrO_3 oder mit $KMnO_4$ entsteht hauptsächlich Essigsäure. Liefert mit Phenylhydrazin Aethylidenphenylhydrazin. — $CH_2:CH.O.HgO + Hg_2Cl_2$. *D.* Durch Schütteln von käuflichem Aether mit einem Gemisch aus (1 Vol.) gesättigter Sublimatlösung und (4,5 Vol.) gesättigter Potaschelösung (P., Th.). Amorph. Bläht sich bei 170° stark auf. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Salzsäure, Jodwasserstoffsäure u. s. w., unlöslich in Vitriolöl. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, die Verbindungen $CH:CHg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$ und $CH:CHgO.HgCl_2$. Mit Brom entstehen Bromalhydrat oder Bromoform und Ameisensäure; mit Jod entsteht Jodoform. Mit H_2S, in Gegenwart von Wasser, entstehen Thioacetaldehyd und Trithioacetaldehyd; Schwefelammonium erzeugt Acetamid.

2. Allylalkohol, 1-Hydroxypropylen $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2OH$.

Berthelot, Luca, *A. ch.* [3] 48, 286; Cahours, Hofmann, *A.* 102, 285; Tollens, *A.* 156, 129.

V. Im rohen Holzgeiste (Aronheim, *B.* 7, 1381) zu 0,1—0,2% (Grodzki, Krämer, *B.* 7, 1492). — *B.* Aus $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ und Natriumamalgam (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 323) oder Natrium (Hübner, Müller, *A.* 159, 173) oder Kupfer und Jodkalium (Swarts, *Z.* 1868, 259). Aus Akroleïn mit Zink und Salzsäure (Linnemann, *A. Spl.* 3, 260). Bei der Destillation von Glycerin mit Oxal- oder Ameisensäure (Tollens). $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 + CO_2 + H_2O$ und $C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 = C_3H_5(OH) + CO_2 + H_2O$. Nach Romburgh (*J.* 1881, 508) entsteht der Allylalkohol durch Zerlegung von vorher gebildetem Diformin. $C_3H_5(OH)(CHO_2)_2 = CHO_2.C_3H_5 + CO_2 + H_2O$ und $C_3H_5(OH)(CHO_2)_2 + C_3H_5(OH)_3 = 2C_3H_5.OH + 2CO_2 + 2H_2O$. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure (ist dieselbe, wie gewöhnlich, alkalihaltig, so wird $^1/_2$—1% Salmiak zugesetzt) mit 4 Thln. Glycerin langsam auf 220—230°, zuletzt bis auf 260°. Das bei 195—260° Ueber-

gehende wird für sich aufgefangen, rektificirt, mit festem Kali erwärmt, destillirt und über BaO entwässert (Tollens; vgl. Bigot, *A. ch.* [6] 22, 464). — Siehe Allyljodid S. 197.

Siedep.: 96,6° (kor.); spec. Gew. = 0,87063 bei 0°; = 0,8573 bei 15°; Ausdehnungskoëfficient: Thorpe, *Soc.* 37, 210; vgl. Zander, *A.* 214, 140. Siedep.: 96,4—96,5° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 0,7809 bei 96,4°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 102). Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 662. Kritische Temperatur: 271,9° (Nadeschdin, *Ж.* 14 [2] 538). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 5,006$ (R. Schiff, *A.* 223, 71). Wasserhaltiger Allylalkohol siedet bei 90—100°. Riecht stechend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Chromsäurelösung oxydirt zu Akroleïn und Ameisensäure (Rinne, Tollens, *A.* 159, 110); mit verdünnter Salpetersäure entstehen Ameisen- und Oxalsäure (Kekulé, Rinne, *B.* 6, 387). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Akroleïn, Glycerin und Ameisensäure (Wagner, *B.* 21, 3351). Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Chlorjod, Cyan und Ammoniumdisulfit. Mit unterchloriger Säure entsteht $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure sind ohne Wirkung. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht eine geringe Menge Propylalkohol (Linnemann, *B.* 7, 856). Beim Erhitzen mit festem Kali auf 150° wird Propylalkohol gebildet; daneben Weingeist, Ameisensäure, Propionsäure u. s. w. (Tollens, *A.* 159. 92). Beim Erhitzen mit Jod und Aluminiumschnitzeln entweichen Propylen und viel Wasserstoff (Gladstone, Tribe, *Soc.* 39, 9). $3C_3H_5(OH) + Al_2 + J_3 = Al(OC_3H_5)_3 + 3HJ + Al_2 = 3C_3H_6 + AlJ_3 + Al_2O_3$. P_2O_5 und H_2SO_4 wirken heftig ein, ohne Allylen C_3H_4 abzuscheiden (Beilstein, Wiegand, *B.* 18, 482). Beim Erwärmen mit Salzsäure (von 10%) auf 100° entstehen Allylchlorid und Allyläther $(C_3H_5)_2O$, Propylenglykol, Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ und Propionaldehyd (Solonina, *Ж.* 19, 302).

Verbindung $2C_3H_6O.BaO$. Sehr leicht löslich in Allylalkohol; diese Lösung trocknet über H_2SO_4 zu einer amorphen Masse ein, die oberhalb 100° verkohlt. In dieser Lösung ist auch Barythydrat löslich (Vincent, Delachanal, *J.* 1880, 606).

Chlorallylalkohol C_3H_5ClO. 1. ***α-Chlorallylalkohol, 2-Chlor-1-Hydroxypropylen*** $CH_2:CCl.CH_2.OH$. *B.* Bei längerem Kochen von $CH_2:CCl.CH_2Cl$ mit einer verdünnten Alkalilösung (Henry, *Bl.* 39, 526). Beim Erhitzen von $CH_2:CCl.CH_2J$ mit verdünnter Kalilauge oder mit Ag_2O (Romburgh, *R.* 1, 238). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136—140° (i. D.) (R.). Spec. Gew. = 1,164 (H.). Löst sich in Vitriolöl unter Entwickelung von HCl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so resultirt Acetylcarbinol $CH_3.CO.CH_2.OH$.

2. ***β-Chlorallylalkohol, 3-Chlor-1-Hydroxypropylen*** $CHCl:CH.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von $CHCl:CH.CH_2Cl$ mit (1 Mol.) Kalilauge auf 100° (Romburgh, *Bl.* 36, 557). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 153° (kor.); spec. Gew. = 1,162 bei 15°. Wenig löslich in Wasser. Wirkt auf der Haut stark blasenziehend.

Mit den Chlorallylalkoholen isomer ist das Epichlorhydrin (s. d.).

Bromallylalkohol C_3H_5BrO. 1. ***α-Bromallylalkohol, 2-Brom-1-Hydroxypropylen*** $CH_2:CBr.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von $CH_2:CBr.CH_2Br$ mit 3 Vol. Wasser auf 130° (Henry, *B.* 14, 464). — Flüssig. Siedep.: 152°. Liefert mit wässerigem Kali Propargylalkohol C_3H_4O.

2. ***β-Bromallylalkohol, 3-Brom-1-Hydroxypropylen*** $CHBr:CH.CH_2.OH$. *B.* Aus dem Acetat $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$ (s. d.) und festem Natron (Henry, *B.* 5, 453). — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 1,6 bei 15°. Giebt mit PCl_5 $CHBr:Cl.CH_2Cl$ und mit Aetzkali Propargylalkohol C_3H_4O.

Die Natur des β-Bromallylalkohols und seiner Derivate ist nicht sicher festgestellt. Vielleicht ist es α-Bromallylalkohol. Henry benutzte zur Darstellung der hierher gehörigen Verbindung ein Dibromglycid $C_3H_4Br_2$, ohne anzugeben, ob er die α- oder β-Verbindung unter Händen hatte.

Jodallylalkohol $C_3H_5JO = CH_2:CJ.CH_2.OH$ (?). *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Allylalkoholjodid $C_3H_5(OH)J_2$ in $CHCl_3$ (Hübner, Lellmann, *B.* 14, 207. — Nadeln; Schmelzp.: 160°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

3. Alkohole C_4H_8O.

1. ***1-Hydroxy-2-Butylen, Crotylalkohol (Crotonylalkohol)*** $CH_3.CH:CH.CH_2OH$. *B.* Entsteht, neben Butylalkohol und Butyraldehyd, beim Behandeln von Crotonaldehyd C_4H_6O oder Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Essigsäure und Eisenfeile (Lieben, Zeisel, *M.* 1, 825). — Siedep.: 117°. Liefert mit HJ sekundäres Butyljodid und mit Jodphosphor Crotyljodid C_4H_7J.

Chlorcrotylalkohol, 2-Chlorhydroxy-2-Butylen $C_4H_7ClO = CH_3.CH:CCl.CH_2.OH$ (?). *B.* Bei der Reduktion von Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O$ (GARZAROLLI, *A.* 213, 375). — *D.* Man übergiefst Trichlorbutylalkohol mit der 10—15fachen Menge Wasser, giebt etwas mehr als die theoretische Menge Zinkstaub und dann 2—3 ccm Salzsäure hinzu. Sowie sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt, kühlt man das Gemisch ab, giefst die Lösung ab und reinigt das abgesogene Oel durch Destillation mit Wasser. Es wird über K_2CO_3 entwässert (G.). — Flüssig. Siedep.: 158,3° (i. D.) bei 742,5 mm. Erstarrt im Kältegemisch aus Eis und $CaCl_2$ krystallinisch; spec. Gew. = 1,1312 bei 15,8°. Ziemlich löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Riecht allylartig. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Bromid $C_4H_7ClO.Br_2$. *D.* Durch Vermischen von Chlorcrotylalkohol mit Brom, beide in $CHCl_3$ gelöst (GARZAROLLI). — Wenig beständig. Wird von HNO_3 zu Chlordibrombuttersäure oxydirt, welche, beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, in α-Chlorcrotonsäure übergeht.

2. ***1-Hydroxy-2-Methylpropylen, Isopropenylcarbinol*** $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Bei 20—30-stündigem Kochen von 1 Thl. Isopropenylchlorid $CH_2:C(CH_3).CH_2Cl$ mit $1^1/_2$ Thln. K_2CO_3 und 30 Thln. Wasser (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 499). Man destillirt die erhaltene Lösung und schüttelt das Destillat mit K_2CO_3, wobei das Isopropenylcarbinol abgeschieden wird, das man über CaO entwässert. — Flüssig. Siedep.: 112—113,5°; spec. Gew. = 0,8695 bei 0°; = 0,8574 bei 19°. Wandelt sich, beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltem Wasser, leicht in Isobutyraldehyd um. Liefert mit HJ tertiäres Butyljodid $(CH_3)_3.CJ$.

4. Alkohole $C_5H_{10}O$.

1. ***Methylallylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Penten*** $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodid und Acetaldehyd (KUWSCHINOW, *B.* 21, 3350). — Siedep.: 115—116°. Wird durch $KMnO_4$ zu γ-Pentenylglycerin $C_5H_9(OH)_3$ oxydirt; daneben entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Acetaldehyd (WAGNER, *B.* 21, 3351).

Methylchlorallylcarbinol, 3-Chlor-2-Hydroxy-3-Penten $C_5H_9ClO = CH_3.CH:CCl.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol $C_3H_4Cl_3.CH(CH_3).OH$ mit Eisenpulver und Essigsäure (von 40%) oder mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure (GARZAROLLI, *A.* 223, 154). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159° bei 724,4 mm; spec. Gew. = 1,08821 bei 14,1°. Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Nimmt Brom auf unter Bildung eines höchst unbeständigen Additionsproduktes. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, CO_2 und Essigsäure.

2. ***Tiglylalkohol, 1-Hydroxy-2-Methyl-2-Buten*** $CH_3.CH:C(CH_3)CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Tiglinaldehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123).

3. ***Methylisopropenylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Methyl-3-Buten*** $CH_2:C(CH_3).CH(OH).CH_3$. *B.* Entsteht, bei 2—3-wöchentlichem Stehen von $CH_3.CHCl.C(CH_3):CH_2$ (s. S. 161) (durch Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen bereitet) mit 15 Vol. Wasser (KONDAKOW, *Ж.* 17, 296). Man schüttelt die wässerige Schicht mit K_2CO_3 und hebt den gebildeten Alkohol ab. — Flüssig. Siedep.: 115—117°; spec. Gew. = 0,8571 bei 0°; = 0,8419 bei 20,5°. Wird durch Schwefelsäure in das isomere Methylisopropylketon umgewandelt. Verbindet sich, in Gegenwart von etwas HCl, sehr langsam mit Wasser zu Trimethyläthylenglykol $C_5H_{12}O_2$.

4. ***α-Aethylallylalkohol, k-Hydroxy-3-Methyl-3-Buten*** $CH_2:C(C_2H_5).CH_2.OH$. *B.* Bei 25stündigem Erwärmen von α-Aethylallylchlorid $CH_2:C(C_2H_5).CH_2Cl$ (S. 161) mit zweiprocentiger K_2CO_3-Lösung (KONDAKOW, *Ж.* 20, 152). — Flüssig. Siedep.: 133° bis 134,5°; spec. Gew. = 0,8714 bei 0°; = 0,8682 bei 18°. Giebt, beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 1%), $CH_3.CH(C_2H_5).CHO$. Bei der Oxydation mit einer verd. Chamäleonlösung entstehen α-Aethylakrylaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd, Pentenylglycerin $C_5H_9(OH)_3$, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure u. s. w.

5. ***Vinyläthylcarbinol, 3-Hydroxy-4-Buten*** $CH_2:CH.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Akroleïn in Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach einiger Zeit, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 319). — Flüssig. Riecht nach Allylalkohol, aber nicht so stechend. Siedep.: 114—114,5°; spec. Gew. = 0,856 bei 0°; = 0,840 bei 19,5° 0°. Nimmt direkt Brom auf unter Bildung eines unbeständigen **Bromids** $C_5H_{10}Br_2O$. Wird von $KMnO_4$ zu β-Pentenylglycerin $C_5H_9(OH)_3$ oxydirt, daneben entstehen Ameisensäure, Propionsäure, Propionylameisensäure, Oxalsäure, Propionaldehyd und Vinyläthylketon (?) (WAGNER, *B.* 21, 3349).

6. ***Valerylenhydrat.*** *B.* Aus dem zugehörigen Acetat (s. Essigsäure) und festem Kali (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.: 115—120°.

5. Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. ***Methyläthylallylalkohol, 5-Hydroxy-4-Methyl-3-Penten*** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{13}(OH)$ u. a. Körpern, bei vierwöchentlichem Stehen von Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 28). — *D.* Siehe Methylpropylacetaldehyd $C_6H_{12}O$. Das in $NaHSO_3$ unlösliche Oel wird mit Natronlauge gekocht und dann destillirt. Das übergegangene Oel wird fraktionnirt.

Ist bis jetzt nicht frei von Methylpropylcarbincarbinol erhalten worden. Unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es direkt Brom aufnimmt. Das gebildete Bromid $C_6H_{12}Br_2O$ zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, in Hexenylglycerin $C_6H_{14}O_3$, Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ und HBr.

2. ***Aethylenbutylakohol*** $CH_3.C_4H_6.CH_2.OH$.

Aethylenchlorbutylalkohol, k¹-Hydroxy-1-Chlor-1, 2-Dimethyltetramethylen $C_6H_{11}ClO = CH_3.\dot{C}H.\dot{C}Cl.CH_2.OH$ (mit Brücke $CH_2.CH_2$). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Dichloräthylenbutylalkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ in Essigsäure (von 69%) mit Eisenfeile (NATTERER, *M.* 5, 579). Man versetzt das Produkt mit Wasser und destillirt, kocht das in den ersten Antheilen enthaltene Oel mit Barytwasser, destillirt wieder mit Wasser und sättigt die flüchtigsten Antheile mit K_2CO_3. Der abgeschiedene Alkohol wird fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 165—168°. Schwerer als Wasser, schwer löslich in Wasser. Nimmt nicht Brom direkt auf. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert.

Aethylendichlorbutylalkohol $C_6H_{10}Cl_2O = CH_2Cl.\dot{C}H.\dot{C}Cl.CH_2.OH$ (mit Brücke $CH_2.CH_2$). *B.* Beim allmählichen Eintragen von (28,5 g) α-γ-Dichlorcrotonaldehyd in (25 g) Zinkäthyl, verdünnt mit dem gleichen Volum Aether (NATTERER, *M.* 5, 570). Man versetzt das Produkt mit Wasser, säuert vorsichtig mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Der in den Aether übergegangene Alkohol wird im Vakuum fraktionnirt. — Ziemlich dickliche Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet unzersetzt bei 115 bis 119° bei 20 mm. Fast unlöslich in Wasser. Bei längerem Kochen des entsprechenden Acetates $C_2H_3O_2.C_6H_9Cl_2$ mit Baryt entstehen Baryumacetat, $BaCl_2$ u. a. Produkte. Beim Erhitzen dieses Acetates mit Silberacetat und Eisessig auf 110° tritt ein Atom Chlor als AgCl aus. Von Essigsäure und Eisen wird der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ in den Alkohol $C_6H_{11}ClO$ umgewandelt. Beim Schütteln mit kalter Natronlauge treten beide Chloratome aus. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Kalilauge wird Silber reducirt, unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch kalte, rauchende Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit Brom erfolgt leicht Substitution.

3. ***Methylcrotylcarbinol (Methylbutallylcarbinol), 2-Hydroxy-5-Hexen*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Allylaceton $C_3H_5.CH_2.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (CROW, *A.* 201, 42). — Flüssig. Siedep.: 138—139°; spec. Gew. = 0,842 bei 16,2°/17,5°. Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf; die Verbindung $C_6H_{12}Br_2O$ ist sehr unbeständig.

4. ***Diallylhydrat*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ (?). *B.* Aus Diallylmono- oder Dihydrojodid und Ag_2O oder aus dem zugehörigen Acetat (s. Essigsäure) und Kali (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 173). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8604—0,8625 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 21). Ist vielleicht identisch mit Methylcrotylcarbinol.

5. ***Dimethylallylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methyl-1-Penten*** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Aceton, Allyljodid und Zink (M. und A. SAYTZEW, *A.* 185, 151, 175). — *D.* Man giefst sehr langsam (innerhalb zweier Tage) ein Gemisch gleicher Moleküle Aceton und Allyljodid auf granulirtes Zink, das sich in einer durch Eis gekühlten Retorte befindet. Man versetzt dann mit Wasser, destillirt, giebt zum Destillat Potasche und trocknet das abgeschiedene Oel über Baryt. Das beigemengte Aceton kann durch $NaHSO_3$ entfernt werden. — Siedep.: 119,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8438 bei 0°; = 0,8307 bei 18°/0°. Spec. Gew. = 0,8462 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—32° = 0,00094; Refraktionskoëfficient (für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge) n_A = 1.424 549—0,00051.T. Molekularrefraktion = 49,84 (KANONNIKOW, *Dissertation*, Kasan [1880], 80). Riecht campherartig. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat $C_6H_{12}O + H_2O$, das bei 116—117° siedet. Chromsäurelösung oxydirt zu Ameisen-

säure, Aceton und β-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$. Mit überschüssiger Chromsäure entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. Chamäleonlösung liefert mehr β-Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 205). Liefert, beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf 100°, einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} und beim Erhitzen damit auf 120—150° hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (NIKOLSKY, SAYTZEW, *Ж.* 15, 132).

6. ***Dimethylisoallylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methyl-2-Penten*** $CH_3.CH:CH.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkmethyl (PAWLOWSKI, *J.* 1872, 349). — Siedep.: 110—115°.

7. ***Dimethylisopropenylcarbinol, 2-Hydroxy-2, 3-Dimethyl-3-Buten*** $(CH_3)_2.C(OH).C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei 5—6tägigem Erhitzen im Rohr von (1 Vol.) Chlortetramethyläthylen $C_6H_{11}Cl$ mit (10—15 Vol.) Wasser (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 432). — Flüssig. Siedep.: 117,5—118°; spec. Gew. = 0,8560 bei 0°; = 0,8416 bei 19,5°. Liefert, beim Erhitzen mit verd. HCl, Diisopropenyl $[CH_2:C(CH_3)-]_2$.

Bromid $C_6H_{12}Br_2O$. *B.* Aus Dimethylisopropenylcarbinol und Brom (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433).

8. ***Methyltetramethylencarbinol*** $CH_3.CH(OH).\overset{CH_2.CH_2}{\dot{C}H.\dot{C}H_2}$. *B.* Aus Methyltetramethylenketon, gelöst in Aether, konc. Natronlauge und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 50). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig. Siedep.: 144—145°.

9. ***Hexenylalkokol.*** *B.* Bei der trocknen Destillation von Glycerinkalk (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 58). $3C_3H_6O_3.Ca + H_2O = C_6H_{12}O + 3CaCO_3 + H_8$. — *D.* Man leitet die Destillationsprodukte durch stark abgekühlte Vorlagen, hebt die hier gebildeten Oelschichten von der wässerigen Schicht ab, destillirt letztere aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit K_2CO_3, wodurch ein Oel abgeschieden wird. Alle Oelschichten, sowie das Destillat werden vereinigt und mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Man lässt einige Stunden stehen, hebt dann die ungelöste Oelschicht ab, filtrirt die gefällten Disulfitsalze ab und neutralisirt die filtrirte Disulfitlösung mit K_2CO_3, wodurch noch etwas Oel abgeschieden wird. Das mit $NaHSO_3$ nicht verbindbare Oel wird über K_2CO_3 entwässert und dann fraktionnirt. Erst geht Holzgeist über, dann Weingeist und hierauf Hexenylalkohol.

Lebhaft und durchdringend nach Allylalkohol und Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137° bei 765 mm; spec. Gew. = 0,891 bei 10°. Löslich in 10 Thln. Wasser bei 10°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. — $C_6H_{11}O.Na$. Gelbe, gelatinöse, durchscheinende Masse.

Chlorid $C_6H_{12}Cl_2O$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen Hexenylalkohol (DESTREM). — Durchdringend riechendes Oel; Siedep.: 205—210°. Spec. Gew. = 1,4 bei 12°. Sehr wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 100°:

Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}ClO$, ein bei 185—187° siedendes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether mischt.

Hexenylalkoholbromid $C_6H_{12}Br_2O$. Heftig riechendes Oel. Siedep.: 252—255°; spec. Gew. = 1,90 bei 15° (DESTREM).

Hexenylchlorid $C_6H_{11}Cl$. *B.* Aus Hexenylalkohol und PCl_3 (DESTREM). — Flüssig. Siedep.: 70—71°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Verbindung $C_6H_{11}Cl.Br_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Hexenylchlorid in CCl_4 (D.). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. Mischbar mit Alkohol und Aether.

Hexenylbromid $C_6H_{11}Br$. *B.* Man übergießt ein Gemenge von Hexenylalkohol und NaBr mit H_2SO_4 (verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser) (DESTREM). — Flüssig. Siedep.: 99—100°; spec. Gew. = 1,35 bei 12°.

Hexenyljodid $C_6H_{11}J$. *B.* Aus dem Alkohol und PJ_3 (DESTREM). — Flüssig. Siedep.: 130—132°; spec. Gew. = 1,92 bei 10°.

Hexenylacetat $C_8H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}$. *B.* Aus Hexenyljodid und Silberacetat (DESTREM). — Angenehm ätherisch riechendes Oel. Siedep.: 145°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Hexenylsulfid $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$. *B.* Aus dem Jodid und K_2S (DESTREM). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 168—170°. Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit kastanienbrauner Farbe in Vitriolöl.

Hexenylschwefelsäure $C_6H_{11}.HSO_4$. — $Ba.A_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (DESTREM).

10. ***Ein Körper*** $C_6H_{12}O$ oder $(C_6H_{12}O)_x$ entsteht bei der trockenen Destillation von Carnaubawachs (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°; Siedep.: 345—354°. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, eine krystallisirbare Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (Schmelzp.: 62°).

Das krystallinische **Acetat** schmilzt bei 57°.

11. ***Allylchlorpropylalkohol*** $C_6H_{11}ClO = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.C_3H_5$ oder $CH_2Cl.CH(C_3H_5).CH_2.OH$. *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 150 g Epichlorhydrin und 273 g Allyljodid auf Zink bei 0° (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 390). $CH_2Cl.CH\langle^{O}_{CH_2}$ $+ C_3H_5J + Zn = CH_2Cl.C_2H_3(C_3H_5)O.ZnJ$ und $CH_2Cl.C_2H_3(C_3H_5).OZnJ + H_2O = CH_2Cl.C_2H_3(C_3H_5).OH + ZnO + HJ$. Man versetzt das Produkt mit Wasser und destillirt. Ein Theil des gechlorten Alkohols scheidet sich ölig aus, den Rest entzieht man dem Destillate durch Ausschütteln mit Aether. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand über AgCl. — Flüssig. Siedep.: 183—187°; spec Gew. = 1,0321 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen = 58,3. Schwärzt sich am Lichte. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Chloroxyvaleriansäure $C_5H_9ClO_3$.

Bromid $C_6H_{11}ClBr_2O$. Dicke, dunkelbraune Flüssigkeit (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 393).

6. Aethyltetramethylencarbinol $C_7H_{14}O = C_2H_5.CH(OH).\overset{CH_2.CH_2}{CH.CH_2}$. *B.* Wie bei Methyltetramethylencarbinol (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 54). — Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,9092 bei 4°; 0,9007 bei 15°.

7. Alkohole $C_8H_{16}O$.

1. ***Methylallylpropylcarbinol (4-Hydroxy-4-Methyl-6-Hepten)*** $CH_2:CH.CH_2.C(OH, CH_3).C_3H_7$. *B.* Aus Methylpropylketon, Allyljodid und Zink (ZEMLIANICIN, *J. pr.* [2] 23, 363). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 159—160° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,8486 bei 0°; = 0,8345 bei 20°/0° (Z.). Spec. Gew. = 0,8506 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 15—27° = 0,000 930; Refraktionsäquivalent bei T° n_A = 1,432 389—0,000 383.T. Molekularrefraktion = 65,10 (KANONNIKOW). Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu Methylpropylketon, CO_2 und β-Methylpropyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$ oxydirt.

2. ***Diäthylallylcarbinol (4-Hydroxy-4-Aethyl-1-Hexen)*** $CH_3.CH_2.C(OH, C_2H_5).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus Diäthylketon, Allyljodid und Zink (SAYTZEW, SCHIRKOW, *A.* 196, 113). — Riecht campherartig. Siedep.: 156° bei 726,7 mm; spec. Gew. = 0,8891 bei 0°; = 0,8711 bei 20°/0° (S., SCH.). Spec. Gew. = 0,8644 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—33° = 0,001 04; Refraktionsäquivalent: n_A = 1,438 215—0,00048 T; Molekularrefraktion = 64,62 (KANONNIKOW, *Dissertation*, Kasan [1880], 83). Wird von Chromsäuregemisch zu Diäthylketon, CO_2, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und β-Diäthyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$.

3. ***Methylpentamethylenmethylcarbinol*** $\underset{CH_2.CH_2.CH_2}{CH(CH_3).CH}.CH(OH).CH_3$ *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{16}H_{28}O_2$, beim Eintragen von Natrium (6 At.) in eine, mit Wasser versetzte, ätherische Lösung von Methyldihydropentenmethylketon $CH_3.C\langle^{C.CO.CH_3}_{C_3H_6}$ (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 245). — Flüssig. Siedep.: 180°. Riecht nach Menthol. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

4. ***Oktonaphtenol.*** *B.* Aus gechlortem Oktonaphten $C_8H_{15}Cl$ (Siedep.: 168°) mit Natriumacetat u. s. w. (SHUKOWSKY, *Ж.* 24, 205). — Flüssig. Siedep.: 182,5—184,5°; spec. Gew. = 0,8920 bei 0°.

8. Alkohole $C_9H_{18}O$.

1. ***Nonenylalkohol (Dimethylisopropyl-Allylcarbinol)*** $C_3H_7.CH:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$ (?). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethylallylcarbinol $C_6H_{10}O$ und Isopropyljodid mit Zink (DIJEW, *J. pr.* [2] 27, 364). Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylallylcarbinols (aus Aceton, Allyljodid und Zink), wenn das angewandte Allyljodid Isopropyljodid enthält. — Flüssig. Siedep.: 176°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Isobuttersäure (KONONOWICZ, *J. pr.* [2] 30, 408). Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf, unter Bildung eines äußerst unbeständigen Additionsproduktes.

Chlorid $C_9H_{17}Cl$. *D.* Aus Nonenylalkohol und PCl_5 (Dijew). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175—185°.

2. ***Methylhexamethylen-Methylcarbinol*** $CH_2 \langle {CH_2.CH(CH_3) \atop CH_2 \quad CH_2} \rangle CH.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Eintragen von (40 At.) Natrium in eine mit 60 ccm Wasser versetzte Lösung von 1 Thl. Methyltetrahydrobenzol-Methylketon $CH_3.CO.C_7H_{11}$ (Kipping, Perkin, *Soc.* 57, 21). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 195—200°; 130 bis 133° bei 40 mm. Riecht nach Menthol. Schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w.

3. ***Methyl-Dimethylpentamethylencarbinol*** $CH_3.CH(OH).CH \langle {(CH_3)CH. \atop CH_2.CH(CH_3).CH_2} \rangle$

B. Aus Methyl-Dimethyldihydropentenketon $CH_3.CO.C \langle {C(CH_3).CH_2 \atop CH_2 — CH(CH_3)} \rangle$, gelöst in Aether, mit Natronlauge und Natrium (Perkin, Stenhouse, *Soc.* 61, 79). — Flüssig. Siedep.: 184—187° bei 100 mm. — Das Acetylderivat siedet bei 200—202°.

4. ***Nononaphtylalkohol.*** *B.* Aus Jodnononaphten, Silberacetat u. s. w. (Konowalow, *Ж.* 22, 128). — Flüssig. Siedep.: 189—192°; spec. Gew. = 0,8972 bei 20°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Capronsäure u. s. w.

Hydroxyjoddimethylheptamethylen $C_9H_{17}JO = CH_2 \langle {CH_2.CH_2.CJ.CH_3 \atop CH_2.CH_2.C(CH_3).OH} $. *B.* Beim Erwärmen von Dioxydimethylheptamethylen $C_7H_{16}(OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 100° (Kipping, Perkin, *Soc.* 59, 224). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

9. Alkohole $C_{10}H_{20}O$.

1. ***Allyldipropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Propyl-6-Hepten*** $CH_2:CH.CH_2.C(OH, C_3H_7).C_3H_7$. *B.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2.CO$, Allyljodid und Zink (P. und A. Saytzew, *A.* 196, 109). — Flüssig; Siedep.: 192° (i. D.) bei 769 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 0°, = 0,8427 bei 24°/0° (P. S., A. S.). Spec. Gew. = 0,8607 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 15—29° = 0,001 01; Refraktionsäquivalent bei T°: nA = 1,438 789—0,000 392.T; Molekularrefraktion = 79,64 (Kanonnikow). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Butyron, CO_2, Propionsäure und Buttersäure, während mit $KMnO_4$ Oxalsäure und β-Dipropyläthylenmilchsäure $C_9H_{18}O_3$ erhalten werden.

2. ***Allyldiisopropylcarbinol, 4-Hydroxy-5-Methyl-4-Isopropyl-1-Hexen*** $CH_2:CH.CH_2.C(OH, C_3H_7))CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyron $[(CH_3)_2.CH]_2.CO$, Allyljodid und Zink (Lebedinsky, *Ж.* 13, 37; *J. pr.* [2] 23, 22). — Flüssig; riecht nach Terpentinöl. Siedep.: 169—171°; spec. Gew. = 0,8671 bei 0°; = 0,8477 bei 24°/0°. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt $C_{10}H_{20}Br_2O$. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Isobuttersäure, Oxalsäure und β-Diisopropyläthylenmilchsäure $C_9H_{18}O_3$.

3. ***Alkohol*** $C_{10}H_{20}O$. *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 75 g Aceton, 205 g Allyljodid und 230 g Isobutyljodid auf gekörntes Zink und Destilliren des Produktes mit Wasser (Schatzky, *J. pr.* [2] 30, 216). — Flüssig. Siedep.: 192—196°.

4. Dem S. 239 beschriebenen ***Isocaprinalkohol*** kommt wohl eher die Formel $C_{10}H_{20}O$ zu, da er durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht (Borodin, *B.* 5, 481).

5. ***Alkohol*** $C_{10}H_{20}O$. *B.* Das Jodid $C_{10}H_{19}J$ (aus Terpinhydrat und HJ) liefert mit Silberacetat ein bei 220—225° siedendes **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$, das man durch (1 Mol.) Kali verseift (Berkenheim, *B.* 25, 697). — Flüssig. Siedep.: 210—214°; spec. Gew. = 0,9151 bei 0°; = 0,9063 bei 15°.

10. k-Hydroxy-8-Methyl-7-Trideken $C_{14}H_{28}O = C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CH_2.OH$.

B. Beim Behandeln des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit Natriumamalgam (Perkin, *B.* 15, 2808), oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211). Entsteht, neben Heptylalkohol und dem Aldehyd $C_{14}H_{26}O$, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eisessigsaure Lösung von Oenanthol (Perkin, *Soc.* 43, 68). — Schwach riechendes Oel. Siedep.: 280—283°; spec. Gew. = 0,8520 bei 15°; = 0,8444 bei 30°; = 0,8418 bei 35°. Fast unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam sehr langsam in den Alkohol $C_{14}H_{30}O$ übergeführt.

Acetat $C_{16}H_{30}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{27}$. Oel. Siedep.: 285—290°; spec. Gew. = 0,8680 bei 15°; = 0,8597 bei 30°; = 0,8568 bei 35° (Perkin, *B.* 15, 2809).

11. Alkohol $C_{15}H_{30}O$ (?)
V. Der in kaltem Aether leicht lösliche Antheil des **Wachses** von Ficus gummiflua entspricht der Formel $C_{15}H_{30}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Warzenförmige Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 73°.

12. Vitol $C_{17}H_{34}O$. *V.* In den Weinblättern (ETARD, *B.* 25 [2] 286). — Schmelzp.: 74°; siedet gegen 300°.

13. Alkohol $C_{24}H_{48}O$.
Cerosin. *V.* Auf der Rinde des violetten Zuckerrohrs (AVEQUIN, *A.* 37, 170; DUMAS, *A.* 37, 173; LEWY, *A. ch.* [3] 13, 451). — Krystallisirt (aus Alkohol) in Blättchen. Schmelzp.: 82°; spec. Gew. = 0,961 bei 16°. Löst sich nicht in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Wenig löslich in kochendem Aether, fast gar nicht in kaltem. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250°, krystallinische Cerosinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ (?), die bei 93,5° schmilzt.

14. Alkohol (?) $C_{36}H_{72}O$. *V.* An Säuren gebunden (?) im Fett der Cochenille (RAIMANN, *M.* 6, 893). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66,6°.

3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

α- und β-Bromallylalkohol $C_3H_4Br.OH$ verlieren, beim Behandeln mit Aetzkali, HBr und gehen in Propargylalkohol C_3H_4O über. Den Bromiden $C_nH_{2n-1}Br_3$ wird durch alkoholisches Kali ebenfalls Bromwasserstoff entzogen unter Bildung von $C_nH_{2n-2}Br_2$. Lässt man auf diese Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ noch einmal alkoholisches Kali einwirken, so entstehen entweder gebromte Aether $C_nH_{2n-2}Br.OC_2H_5$ oder die Aether $C_nH_{2n-3}.OC_2H_5$.
Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ entstehen ferner bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und ungesättigten Alkyljodiden auf Ester der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Es wird hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff im CO.OH der Säuren durch ungesättigte Alkyle vertreten.

$$H.CO_2.C_2H_5 + 2C_3H_5J + 2Zn = CH(C_3H_5)_2.OZnJ + JZn(OC_2H_5) \text{ und}$$
$$CH(C_3H_5)_2OZnJ + H_2O = CH(C_3H_5)_2.OH + ZnO + HJ.$$

Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$, sowie ihre Aether, nehmen direkt vier Atome Brom auf. Diejenigen von ihnen, welche die Gruppe C:CH enthalten, erzeugen in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung Niederschläge, ganz analog den Carbüren R.C:CH.
Die Oxydation der tertiären Alkohole $(C_nH_{2n-1})_2.(C_nH_{2n+1}).C.OH$ erfolgt in der Weise, daſs die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung losgelöst werden. Es entstehen zunächst (mit $KMnO_4$) zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, welche bei weiterer Oxydation (mit CrO_3) Fettsäuren $(C_nH_{2n+1}).CO_2H$ liefern (SOROKIN, *Ж.* 11, 393).

$$\begin{matrix}CH_2:CH.CH_2 \\ CH_2:CH.CH_2\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3).OH \text{ giebt } \begin{matrix}CO_2H.CH_2 \\ CO_2H.CH_2\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3).OH \text{ und dann } CH_3.CO_2H.$$

Mit den Alkoholen $C_nH_{2n-2}O$ isomer ist eine Reihe alkoholartiger Körper, denen aber eine ringförmige Struktur zuzuschreiben ist. Es gehören hierher Borneol (Borneo Campher) und verschiedene ätherische Oele. Diese verbinden sich nicht direkt mit Brom. Sie sind als Additionsprodukte aromatischer Körper zu betrachten und bei den Campherarten beschrieben.

1. Propargylalkohol *(1-Hydroxypropin)* $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$. *B.* 2-Bromallylalkohol (S. 250) wird mit wenig überschüssiger, koncentrirter wässeriger Kalilauge gekocht. Man sättigt hierauf das Kali mit CO_2 und destillirt mit Wasser. Aus dem Destillat wird der Alkohol durch Potasche abgeschieden und über K_2CO_3 entwässert (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878). Aus Propargylamin und HNO_2 (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3039). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = 0,984 bei 18,8°; = 0,9628 bei 21°; = 0,9715 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 235, 78). Brechungskoëfficient: BRÜHL, *A.* 200, 218. In Wasser löslich. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali zerfällt der Alkohol in CO_2, H und Acetylen. Er verbindet sich direkt mit Brom; mit HBr zu Bromallylalkohol. Liefert mit PCl_3 Propargylchlorid C_3H_3Cl und mit PBr_3: Propargylbromid C_3H_3Br und $C_3H_4Br_2$. Mit Jod und Phosphor entsteht Tetrajoddiallylphosphit $PHO_3(C_3H_3J_2)_2$. Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2 und Oxalsäure. Erzeugt in ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen zeisiggelben Niederschlag $(C_3H_3O)_2Cu_2$, der

beim Erhitzen explodirt und mit verdünnten Säuren Propargylalkohol regenerirt. Die Silberverbindung C_3H_3AgO ist weifs; sie verpufft beim Erhitzen. Die Aether des Propargylalkohols gehen, mit Wasser und $HgBr_2$ in Berührung, in Aether des Acetylcarbinols $CH_3.CO.CH_2.OH$ über.

Propargylalkohol verbindet sich lebhaft mit Baryt zu $(C_3H_3O)_2Ba.C_3H_4O$. Kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2. Diallylcarbinol ***(4-Hydroxy-1,6-Heptadiën)*** $C_7H_{12}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OH$. *B.* Aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid und Zink (M. Saytzew, *A.* 185, 129); auch aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid, Aethyljodid und Zink (Kanonnikow, A. Saytzew, *A.* 185, 148). — *D.* 1 Vol. Ameisenester und 2 Vol. Allyljodid werden allmählich auf überschüssiges Zink gegossen. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann mit Wasser destillirt. Das ölige Destillat wird über Potasche entwässert. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 151° (kor.); spec. Gew. = 0,8758 bei 0°; = 0,8644 bei 12°/0° (S.). Spec. Gew. = 0,8752 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient bei 0—32° = 0,001 013; Refraktionskoëfficient bei T°; n_A = 1,445 760—0,00059.T; Molekularrefraktion = 56,6 (Kanonnikow, Dissertation, Kasan [1880], 91). In Wasser beinahe unlöslich. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und eine von Oxyglutarsäure verschiedene Säure (Schirokow, *J. pr.* [2] 23, 207). Eine einprocentige neutrale Chamäleonlösung erzeugt die Alkohole $C_7H_{11}(OH)_3$ und $C_7H_{11}(OH)_5$.

3. Methyldiallylcarbinol ***(4-Hydroxy-4-Methyl-1,6-Heptadiën)*** $C_8H_{14}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.C(CH_3).OH$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol. Essigsäureäthylester und 2 Mol. Allyljodid mit Zink und Destilliren des Produktes mit Wasser (Sorokin, *A.* 185, 169). — Siedep.: 158,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8638 bei 0°; = 0,8523 bei 13°/0° (S.). Spec. Gew. = 0,8629 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—26° = 0,00110; Refraktionskoëfficient bei T_0: n_A = 1,435 893—0,000 418.T; Molekularrefraktion = 63.82 (Kanonnikow). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von $KMnO_4$ zu CO_2 und β-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (Sorokin, *J. pr.* [2] 23, 27).

4. Alkohole $C_9H_{16}O$.

1. ***Aethyldiallylcarbinol (4-Hydroxy-4-Aethyl-1,6-Heptadiën)*** $(CH_2:CH.CH_2)_2.C(C_2H_5).OH$. *B.* Aus Propionsäureäthylester, Allyljodid und Zink (Smirensky, *J. pr.* [2] 25, 59). — Flüssig. Siedep.: 175—176°; spec. Gew. = 0,8776 bei 0°, = 0,8637 bei 17°/0°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Oxalsäure.

2. ***Methyltetrahydrobenzol-Methylcarbinol*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)\\CH_2 \quad CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von o-Methyltetrahydrobenzol-Methylketon $CH_3.CO.C_7H_{11}$ in wasserhaltigem Aether mit (etwas über 2 At.) Natrium (Kipping, Perkin, *Soc.* 57, 24). — Flüssig. Siedep.: 141—143° bei 50 mm.

5. Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

1. ***Divalerylenhydrat (?).*** *B.* Man schüttelt Valerylen C_5H_8 mit Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, fügt Wasser hinzu und trocknet die gefällte ölige Schicht über KHO oder K_2CO_3 (Reboul, *A.* 143, 373). — Stark riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175—177°.

Reboul hält den Körper für einen Aether $(C_5H_9)_2O$.

2. ***Diallylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Propyl-1,6-Heptadiën*** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *B.* Aus (norm.) Buttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (P. und A. Saytzew, *A.* 193, 362). — Siedep.: 194° bei 756,7 mm; spec. Gew. = 0,8707 bei 0°; = 0,8564 bei 20°/0° (P. S.; A. S.). Spec. Gew. = 0,8795 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—20° = 0,00082. — Refraktionskoëfficient bei T°; n_A = 1,448 103—0,000292.T; Molekularrefraktion = 78,74 (Kanonnikow). Zersetzt sich bei öfterem Destilliren unter Wasserabscheidung. Unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure u. a. Säuren. Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung.

3. ***Diallylisopropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Isopropyl-1,6-Heptadiën*** $(C_3H_5)_2 C(C_3H_7).OH$. *B.* Aus Isobuttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (Riabinin, Saytzew, *A*, 197, 70). — Flüssig. Siedep.: 182—185° (i. D.); spec. Gew. = 0,8647 bei 0°; = 0,8512 bei 20°/0°. Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Giebt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, CO_2 und Essigsäure.

4. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Methyldiallylcarbinol aus Essigäther, Allyljodid und Zink (Schestakow, *J. pr.* [2] 30, 215). Flüssig. Siedep.: 207—215°.

4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O$.

1. Anthemol $C_{10}H_{16}O$.

V. Der über 220° siedende Antheil des römischen Kamillenöls besteht aus dem Angelika- und Tiglinsäureester des Anthemols (KOEBIG, *A.* 195, 104). — Dicke, campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 213,5—214,5°. Wird von Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu CO_2 und Wasser verbrannt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

2. Alkohol (?) $C_{15}H_{26}O$.

V. An Säuren gebunden (?) im Fett der Cochenille (RAIMANN, *M.* 6, 893). — Schmilzt bei Handwärme.

B. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

I. Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$.

Der Austausch zweier Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffen gegen zwei HO-Gruppen führt zu Glykolen. Um diese Körper zu erhalten, behandelt man gewöhnlich die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$ mit Silberacetat oder mit Kaliumacetat und Alkohol und zerlegt den gebildeten Essigester mit Kali oder Baryt. Auch durch bloſses Erhitzen der Bromide mit viel Wasser oder Kochen mit Potaschelösung werden Glykole gebildet. Erhitzt man das Gemenge der Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$ mit Wasser (und PbO) sehr stark, so erleiden die gebildeten Glykole, infolge der hohen Temperatur, eine weitere Zersetzung und zerfallen in Wasser und Ketone oder Aldehyde. Die Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ (s. d.) verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen. Glykole entstehen durch Behandeln von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} mit einer kalten Chamäleonlösung (entsprechend 1,5—2 Atomen Sauerstoff) (WAGNER, *B.* 21, 1231, 3346). $C_4H_8 + O + H_2O = C_4H_{10}O_2$. Es lagert sich hierbei an jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom je ein Hydroxyl an. Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ verbinden sich, in Gegenwart von etwas HCl, langsam mit H_2O zu Glykolen (s. Trimethyläthylenglykol $C_5H_{12}O_2$).

In den Glykolen kommen primäre, sekundäre und tertiäre Alkoholreste vor:

$CH_2(OH).CH_2.OH$ Primärer Glykol	$CH_3.CH(OH).CH_2.OH$ Primär-sekundärer Glykol
$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$ Sekundärer Glykol	$(CH_3)_2.C(OH).C.(OH)(CH_3)_2$ Tertiärer Glykol.

Sekundäre Glykole entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (und auch von Natriumamalgam) auf Aldehyde $C_nH_{2n}O$, und zwar sowohl aus einfachen Aldehyden als auch aus Gemischen derselben. So erhält man aus Isobutyraldehyd Diisopropyläthylenglykol. I. $3(CH_3)_2.CH.CHO + KHO = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2.CH.CO_2K$. — II. $2(CH_3)_2.CH.CHO + H_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. Aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd geht Methylisopropyläthylenglykol hervor.

$$CH_3.CHO + (CH_3)_2.CH.CHO + H_2 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2.$$

Glykole, welche zweimal die tertiäre Gruppe $R_2.C(OH)$ enthalten, werden Pinakone genannt. Sie entstehen durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n}O$ mit Natrium, in Gegenwart von Wasser. $2C_nH_{2n}O + H_2 = C_{2n}H_{4n+2}O_2$. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in Wasser und Pinakoline $C_nH_{2n}O$, d. h. Ketone mit einem tertiären Alkoholradikal. Es tritt hierbei eine Wanderung der einen (CH_3-) Alkylgruppe ein.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH).\left\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right. - H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle \overset{\frown O \frown}{C - C} \left\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C.CO.C_2H_5.$$

Die Natur der Glykole (ob dieselben primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholreste enthalten) kann durch Ermittelung der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwerthes ihrer Esterbildung ermittelt werden, ganz wie bei den einatomigen Alkoholen.

Die Glykole sind meist hoch siedende Flüssigkeiten, nur die Pinakone sind fest und krystallisirt. Die Glykole sind mit Alkohol mischbar und auch in Wasser leicht löslich (namentlich die niederen Glieder); in Aether sind sie unlöslich.

Durch Natrium werden aus den Glykolen ein oder zwei Wasserstoffatome ausgetrieben und Natriumverbindungen gebildet, analog den Natriumalkoholaten.

Durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, $ZnCl_2$), auch schon durch starkes Erhitzen, verlieren die Glykole $1\,H_2O$ und gehen in Aldehyde oder Ketone über. Wahrscheinlich erfolgt diese Reaktion derart, dass zunächst eine Hydroxylgruppe mit einem, an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenem, Wasserstoffatome als Wasser austritt. Die gebildete ungesättigte Verbindung unterliegt dann einer Umwandlung (s. S. 249).

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ \dot{C}H_2.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH.OH \\ \ddot{C}H_2 \end{matrix} = CHO.CH_3 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H_2.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}H.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}HO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}.OH \\ \dot{C}H_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_3 \end{matrix}$$

Die Glykole vermögen, nach Analogie mit den zweisäurigen Mineralbasen, wie $Ba(OH)_2$ u. a., sich mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu verbinden. Es resultiren dann basische, neutrale und gemischte Ester der Glykole.

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OH \end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\langle\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\langle\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_4H_7O \end{matrix}\right.$$

basischer — neutraler — gemischter Ester.

Diejenigen Glykole, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, unterliegen einer normalen Oxydation, d. h. sie tauschen zwei Atome H gegen ein Atom Sauerstoff aus. $C_nH_{2n+2}O_2 + O_2 = C_nH_{2n}O_3 + H_2O$. Die gebildeten Säuren können aber sofort einer weiteren Oxydation, durch das Oxydationsmittel, unterliegen. So entstehen normal: aus Aethylenglykol: Glykolsäure und aus Propylenglykol: Milchsäure:

$$CH_2(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_2(OH).CO_2H + H_2O.$$
$$CH_3.CH(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H + H_2O.$$

Auch Isopropyläthylenglykol wird von verdünnter HNO_3 normal oxydirt:

$$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2.OH + O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + H_2O.$$

Wendet man aber Chromsäuregemisch an, so resultirt Isobuttersäure, offenbar gebildet durch Oxydation der vorher entstandenen α-Oxyisovaleriansäure.

$$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO.CO_2H + O + H_2O$$
$$= (CH_3)_2.CH.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Sekundäre und tertiäre Glykole liefern bei der Oxydation Körper (Ketone, Fettsäuren) mit niederem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial. Bei den sekundären Glykolen wird wahrscheinlich zunächst ein Keton gebildet, welches in bekannter Weise weiter oxydirt wird.

$$(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).OH + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CO.CH_3 + H_2O + O_4.$$
$$= (CH_3)_2.C(OH).CO_2H + CO_2 + 2\,H_2O.$$

$$C_2H_5.CH(OH).CH(OH).CH_3 + O_5 = C_2H_5.CH(OH).CO.CH_3 + H_2O + O_4$$
$$= C_2H_5.CH(OH).CO_2H + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Das tertiäre Pinakon $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$ liefert bei der Oxydation nur Aceton $(CH_3)_2.CO$.

Haloïdsubstitutionsprodukte der Glykole entstehen analog den substituirten Alkoholen durch Behandeln der dreiwerthigen Alkohole mit Haloïdsäuren (oder PCl_5 u.s. w.). $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + HCl = CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl + H_2O$.

Ein Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ ist nicht existenzfähig. Es giebt zwar Aether $CH_2(OR)OR_1$ dieses Körpers, dieselben sind aber als Derivate des Ameisensäurealdehyds bei diesem beschrieben, da bei den Spaltungen dieser Derivate nur Ameisensäurealdehyd, oder dessen nächste Umwandlungsprodukte, auftreten.

1. Aethylenglykol (1, 2-Dihydroxyäthan) $C_2H_6O_2 = OH.CH_2.CH_2.OH$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 400).

B. Der Diessigsäureester entsteht aus Aethylenbromid und Silberacetat (WÜRTZ). Aus Aethylenchlorojodid und feuchtem Silberoxyd bei 160—200° (SIMPSON, *A. Spl.*

6, 253). Eine koncentrirte wässerige Lösung des Neurins zerfällt, beim Kochen, in Trimethylamin und Glykol (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 200). Beim Erhitzen von Aethylenchlorid oder Aethylenbromid mit PbO und dem 15—20fachen Volumen Wasser auf 140—170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558); auch aus Aethylenbromid und Wasser bei 140—150° (NIEDERIST, *A.* 186, 393). Bei der Oxydation von Aethylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1234). — *D.* Man kocht ein Gemenge von 188 g $C_2H_4.Br_2$, 138 g K_2CO_3 und 1 l H_2O [oder 32 Thle. $C_2H_4.Br_2$, 25 Thle. K_2CO_3, 350 Thle. H_2O (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 293)] 10 Stunden lang am Rückflusskühler (bis alles $C_2H_4.Br_2$ verschwunden), verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Krystallisation des KBr, filtrirt und wäscht das KBr mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zunächst im Wasserbade und dann über freiem Feuer destillirt (ZEIDLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229). Daneben entsteht C_2H_3Br. Statt Potasche kann, aber weniger vorteilhaft, Soda angewendet werden. Baryumcarbonat ist ohne Wirkung (STEMPNEWSKY, *A.* 192, 241). ERLENMEYER (*A.* 192, 255) räth, den gebildeten Glykol statt mit Alkohol allein, mit Alkohol unter Zusatz des gleichen Gewichtes Aether auszuziehen und den Auszug mit CO_2 zu sättigen, um das gebildete Kaliumglykolat $C_2H_5KO_2$ zu zerstören. — Bei 130stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit 26 Thln. Wasser, in geschlossenen Gefäfsen auf 100°, erhält man über 60 % der theoretischen Ausbeute an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354).

Süfsschmeckende Flüssigkeit. Erstarrt bei —13 bis —25° und schmilzt dann bei + 11,5° (BOUCHARDAT, *Bl.* 43, 613). Siedep.: 197—197,5° (i. D.) bei 764,5 mm; spec. Gew. = 1,125 bei 0° (WÜRTZ). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 673. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether. Eine wässerige Glykollösung wird von Platinschwarz zu Glykolsäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure (DEBUS, *A.* 110, 316). Glykol, mit festem Kali auf 250° erhitzt, zerfällt fast vollständig in Oxalsäure und viel Wasserstoff (charakteristisch). $C_2H_6O_2 + 2KHO = K_2C_2O_4 + 8H$. Beim Erwärmen mit Kalilauge und PbO_2 entstehen Wasserstoff und Ameisensäure (GLÄSER, MORAWSKI, *M.* 10, 582) $C_2H_6O_2 + O_2 = H_2 + 2CH_2O_2$. Bei der Einwirkung von Chlor auf Glykol entstehen chlorhaltige und chlorfreie Verbindungen. Von Letzteren ist die eine krystallisirbar, bei 39° schmelzbar und siedet gegen 200°; die andere Verbindung $C_6H_{12}O_4$ ist ölartig und siedet bei 240° (A. MITSCHERLICH, *J.* 1863, 485). Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter H_2SO_4 versetztem, Glykol entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 313). Durch Chlorzink wird Glykol bei 250° in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd C_4H_6O gespalten. Glykol, mit viel Wasser auf 200—210° erhitzt, giebt ebenfalls Aldehyd (NEVOLE, *Bl.* 25, 289). Beim Erhitzen mit trocknem Salmiak auf 190° entsteht Collidin $C_8H_{11}N$. Mit Natrium entsteht die Verbindung $C_2H_5NaO_2$ (krystallinische Masse).

Alkoholate: FORCRAND, *A. ch.* [6] 20, 442. — $C_2H_5O_2.Na + CH_4O$ Schuppen; — $C_2H_5O_2.Na + C_2H_6O$; — $C_2H_5O_2.Na + C_3H_7.OH$. — $Na_2.C_2H_4O_2 + 10H_2O$. Tafeln (FORCRAND, *Bl.* [3] 7, 123). — $C_2H_5O_2.Na + C_2H_4(OH)_2$. Krystalle. — $C_2H_5O_2.Na + 3Iso\text{-}C_3H_8O$ (F., *C. r.* 114, 302). — Glykol löst $Ca(OH)_2$ und sehr leicht Aetzkali.

Polyäthylenglykole $(C_2H_4.O)_x.H_2O$. Aethylenoxyd $C_2H_4.O$ verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Aethylenoxyd im Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 330). Dieselben Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Aethylenbromid auf 115—120°. Steigt hierbei die Temperatur über 130°, so resultiren die Bromwasserstoffsäureester der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Ester der Polyglykole erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275). $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4.Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 = C_4H_{10}O_3 + HBr = C_4H_9O_2Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_4 + HBr + H_2O$ u. s. w.

1. ***Diäthylenglykol*** $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ oder Bromhydrin bei 115—120° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275). Aus Aethylenoxyd und Wasser oder besser Aethylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und Natriumglykol bei 130—140° (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_3O_2) + C_2H_4(OH)ONa = C_4H_{10}O_3 + Na.C_2H_3O_2$. — Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,132 bei 0°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit koncentrirter HJ bei 100° Aethylenjodid. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_6O_5$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *B.* Durch Sättigen von Aethylenoxyd mit HCl-Gas; aus Aethylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 39, 338). 1 Mol. Glykolchlorhydrin und 2 Mol. Glykol werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-Gas gesättigt und wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: 180—185° (L.); 190—200° (?) (W.). Löst sich in Wasser.

Bromhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *B.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 285). — Siedep.: 205°.

2. ***Triäthylenglykol*** $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 279; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 333). — Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol und Wasser mischbar, löslich in viel Aether. Wird von Salpetersäure zu Diglykoläthylensäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_6H_{13}O_3.Cl$. *B.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 292). — Siedep.: 222—232°. Löslich in Wasser.

Bromhydrin $C_6H_{13}O_3.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 286).

3. ***Tetraäthylenglykol*** $C_8H_{18}O_5$. *B.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 280; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 334). Siedep.: 230° bei 25 mm.

Chlorhydrin $C_8H_{17}O_4.Cl$. Siedep.: 262—272°. Löslich in Wasser (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 293).

4. ***Pentaäthylenglykol*** $C_{10}H_{22}O_6$. *B.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 120° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 280). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

5. ***Hexaäthylenglykol*** $C_{12}H_{26}O_7$. *B.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 281). — Siedep.: 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

2. Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

1. ***Gewöhnliches, 1, 2-Dihydroxypropan*** $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Propylenbromid und $Ag.C_2H_3O_2$ u. s. w. (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 438). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15—20 Vol. H_2O und PbO bei 140—150°, neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 210). Aus 125 g $C_3H_6.Br_2$, 87,7 g K_2CO_3 und 1,5 l H_2O entstehen, bei dreitägigem Kochen, nur 5 g Propylenglykol (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit 26 Thln. Wasser werden 43% der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, *A.* 196, 359). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ mit Natriumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin (Rohprodukt der Einwirkung von Acetylbromid auf Glycerin) mit Kupfer-Zink und etwas Salzsäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 84). Bei der Destillation von Mononatriumglycerin (BELOHOUBECK, *B.* 12, 1873). Entsteht, neben andern Körpern, beim Erhitzen von Allylalkohol mit Salzsäure (von 10%) auf 100° (SOLONINA, *Ж.* 19, 311). — *D.* Man erhitzt 1300 g Glycerin (von 95%) mit 550 g gepulvertem Natron, so lange sich dieses noch löst, und destillirt dann das Gemenge (MORLEY, GREEN, *Soc.* 47, 132).

Siedep.: 188—189°; spec. Gew. = 1,051 bei 0°; = 1,038 bei 23° (WÜRTZ). Spec. Gew. = 1,0403 bei 19,4°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 177. Schmeckt süfslich. Mit Wasser oder Alkohol mischbar. Löslich in 12—13 Vol. Aether. Wird von Platinschwarz zu Milchsäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxalsäure. Chromsäuregemisch oxydirt ausschliefslich zu Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 11, 1256). Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Kali auf 250°, in Wasserstoff und Oxalsäure. Mit Chlorzink entsteht Propionaldehyd. Koncentrirte Jodwasserstoffsäure reducirt zu Isopropyljodid. Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser und 1—2 Tropfen Salzsäure auf 215—220° wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* 192, 61). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen Propionaldehyd und Aceton. Beim Behandeln mit Chlorzink oder mit 50 procentiger Schwefelsäure entsteht nur Propionaldehyd (FLAWITZKY, *Ж.* 10, 348).

Chlorpropylenglykol (α-**Monochlorhydrin**) **3-Chlor-1, 2-Dihydroxypropan** $C_3H_7ClO_2 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 311). Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Wasser (REBOUL, *A. Spl.* 1, 233) bei 120° (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). — *D.* Glycerin wird mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, erhitzt. Man destillirt das Produkt bei 20 mm, aus dem Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht, und zuletzt über freiem Feuer. Man fängt das bei 130—170° Siedende gesondert auf und rektificirt es im Vakuum. Man darf nicht eher über freiem Feuer destilliren, als bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Monochlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 213°. Siedep.: 139° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,338 bei 0°. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt. Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung entstehen Glycid $C_3H_6O_2$ und Wasserstoff. — Verhalten gegen Silber: FRIEDEL, HENNINGER, *Bl.* 14, 179.

Brompropylenglykol (α-**Monobromhydrin**), **3-Brom-1, 2-Dihydroxypropan** $C_3H_7BrO_2 = CH_2Br.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Glycerin und PBr_3, neben anderen Bromiden

(BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 304). Entsteht, neben Dibrompropylalkohol, aus Allylalkohol und Brom, in Gegenwart von Wasser (FINK, *M.* 8, 562). — Siedep.: 138° bei 17 mm (F.) 180° bei 10 mm (B., L.). Geht, beim Erhitzen mit wässerigem Kali auf 100°, in Glycerin über.

Ein isomeres Monobromhydrin (?) entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in Glycerin (VELEY, *J.* 1883, 858). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 160° bei 60 mm; spec. Gew. = 1,717 bei 4°. Wird von CrO_3 zu Bromessigsäure oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Akroleïn.

Jodpropylenglykol, 3-Jod-1, 2-Dihydroxypropan $C_3H_7JO_2$ = $CH_2J.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und KJ (REBOUL, *J.* 1860, 459). — Spec. Gew. = 2,03 bei 13°.

2. ***Normaler Propylenglykol (Trimethylenglykol), 1, 3-Dihydroxypropan*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Das Diacetat des normalen Propylenglykols entsteht beim Kochen von normalem Propylenbromid mit Natriumacetat. Es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 491). Beim Erwärmen von Normalpropylenbromid mit Ag_2O und Wasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1497), oder bei mehrstündigem Sieden mit 35 Thln. Wasser (NIEDERIST, *M.* 3, 839). Bei der, durch Schizomyceten bewirkten, Gährung einer wässerigen Glycerinlösung (von 23%), in Gegenwart von $CaCO_3$ (FREUND, *M.* 2, 638). — *D.* Durch Gährung von Glycerin. Die flüchtigen Gährungsprodukte werden abdestillirt, der Rückstand mit der genau erforderlichen Menge H_2SO_4 versetzt und das Filtrat vom Gypse destillirt. Was bei 115—200° übergeht, wird im Wasserbade koncentrirt und dann zu dem bei 200—220° siedenden Antheile gefügt (FREUND). — Man kocht Trimethylenbromid mit verdünnter Potaschelösung (ZANDER, *A.* 214, 178).

Sehr dicke, süfs schmeckende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —30°, wohl aber in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether zu einer seideglänzenden Krystallmasse. Siedep.: 214° (i. D.); spec. Gew. = 1,0526 bei 18°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 178. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Chlortrimethylenglykol (2-Chlor-1, 3-Dihydroxypropan) $OH.CH_2.CHCl.CH_2.OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben α-Monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° und wird von der α-Modifikation durch Fraktionniren im Vakuum getrennt (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 73). Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; vgl. HENRY, *B.* 5, 449). — Flüssig. Siedep.: 146° bei 18 mm; spec. Gew. = 1,328 bei 0°.

3. Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

1. ***1, 2-Dihydroxybutan*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 179, 332). — Siedep.: 191—192° bei 747,1 mm; spec. Gew. = 1,0189 bei 0°, = 1,0059 bei 17,5°/0°. Leicht löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glykolsäure und Oxalsäure oxydirt.

2. β-***Butylenglykol, 1,3-Dihydroxybutan*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Reduktion einer verdünnten wässerigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam, unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 310). $2C_2H_4O + H_2 = C_4H_{10}O_2$. Aus β-Oxybuttersäurealdehyd und Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1873, 474; *Bl.* 41, 362). — Siedep.: 203,5—204° (K.); spec. Gew. = 1,0259 (W.). In Wasser sehr leicht löslich, nicht in Aether. Bei der Oxydation entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd.

3. ***Tetramethylenglykol, 1,4-Dihydroxybutan*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei 3stündigem Kochen von 10 g Tetramethylendinitramin $C_4H_8(NH.NO_2)_2$ mit 50 ccm Schwefelsäure (von 2%) (DEKKERS, *R.* 9, 101). — Dickflüssig. Siedep.: 203—205° bei 752 mm; spec. Gew. = 1,0111.

4. s-***Dimethyläthylenglykol, 2,3-Dihydroxybutan*** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$. *B.* Bei 6—7stündigem Erhitzen von 1 Vol. s-Dimethyläthylenoxyd C_4H_8O mit 3 Vol. Wasser auf 100° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 372). — Flüssig. Siedep.: 183—184°.

5. ***Isobutylenglykol 1, 2-Dihydroxy-2-Methylpropan*** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.OH$. *B.* Isobutylenbromid wird mit K_2CO_3 und H_2O gekocht (NEVOLE, *Bl.* 27, 63). Bei der Oxydation von Isobutylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1232). Entsteht in kleiner Menge bei der Alkoholgährung des Zuckers (HENNINGER, SANSON, *Bl.* 49, 976).

Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 1,0129 bei 0°; = 1,003 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° wird Isobuttersäurealdehyd gebildet (NEVOLE, *B.* 9, 448).

6. Aus rohem Butylenbromid (das Butylen aus Fuselöldampf erhalten) stellte WÜRTZ, (*A. ch.* [3] 55, 452) einen ***Butylenglykol*** dar, der bei 183—184° siedete. Spec. Gew. = 1,048 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Aether mischbar. Mit Salpetersäure lieferte er eine Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$ (?).

Chlorbutylenglykol $C_4H_9ClO_2$. Siehe S. 277.

Dichlorbutylenglykol (**Erythritdichlorhydrin**) $C_4H_8Cl_2O_2$ = $CH_2Cl.CH(OH).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *B.* Bei 100stündigem Erhitzen von Erythrit mit 12—15 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 100° (LUYNES, *A. ch.* [4] 2, 385). — *D.* Das Reaktionsprodukt wird bei 40° bis zur Krystallisation verdampft. Die Mutterlauge liefert, bei 3—4tägigem Erhitzen mit Salzsäure (von 43%) auf 100°, neue Mengen des Dichlorhydrins (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125—125,5° (P.); 126,5°; Siedep.: 152° bei 30 mm (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 228). Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert mit festem Kali das Anhydrid $C_4H_6O_2$.

Dibrombutylenglykole $C_4H_8Br_2O_2$. a. ***Verbindung (Erythritdibromhydrin)*** = $CH_2Br.CH(OH).CH(OH).CH_2Br$ (?). *B.* Aus Erythrit und koncentrirter HBr bei 100° (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Krystalle. Schmelzp.: 132° (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 419). Unlöslich in Wasser.

b. ***3,4-Dibrom-1,2-Dihydroxybutan*** $CH_2Br.CHBr.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Erythrol $CH_2:CH.CH(OH).CH_2.OH$ und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 418). — Hexagonale Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 81—82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

4. Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

1. ***γ-Pentylenglykol, 1,4-Dihydroxypentan*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Acetylpropylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ mit Natriumamalgam (PERKIN, FREER, *Soc.* 51, 836; LIPP, *B.* 22, 2567). Man sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt mit dem 10fachen Vol. absoluten Alkohols. Das gefällte K_2CO_3 befreit man vom anhängenden Glykol durch Zerreiben und Waschen mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird fraktionnirt (mit einer GLINSKY'schen Röhre (siehe S. 34), bis das Thermometer auf 95° gestiegen ist (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 191). — Sehr dickes Oel. Siedep.: 219—220° (i. D.) bei 713 mm; spec. Gew. = 1,0003 bei 0° (LIPP). Mischbar mit Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht das Anhydrid $C_5H_{10}O$; mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht daneben noch Pentylenbromid $C_5H_{10}.Br_2$.

2. ***Pentamethylenglykol, 1,5-Dihydroxypentan*** $OH.CH_2[CH_2]_3.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Pentamethylendiamin mit salpetriger Säure (DEMJANOW, *Ж.* 22, 388). — Dickflüssig. Siedep.: 162° bei 31 mm, spec. Gew. = 1,0041 bei 0°. Mischbar mit Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

3. s-***Methyläthyläthylenglykol, 2,3-Dihydroxypentan*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$. *B.* Das Diacetat dieses Glykols wird aus $C_2H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ und Silberacetat bereitet (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 308). Man trägt in eine gekühlte Lösung von Methyläthylketol $CH_3.CO.CH(OH).C_2H_5$ in der 15fachen Menge Wasser, unter Durchleiten von CO_2, Natriumamalgam ein (mit 3% Na), bis eine Probe FEHLING'sche Lösung nicht mehr reducirt (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2426). — Siedep.: 187,5°. Spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; = 0,9800 bei 19° 0°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu α-Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure. Wird von Bromwasser zu Acetylpropionyl oxydirt.

Dasselbe (?) Glykol wurde aus dem **Bromid des käuflichen Amylens**, neben dem Trimethyläthylenglykol, erhalten (FLAWITZKY, *B.* 9, 1600). — Siedep.: 185—190°. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (FLAWITZKY, *B.* 11, 679).

4. ***Dimethyltrimethylenglykol, 2,4-Dihydroxypentan*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ mit einprozentigem Natriumamalgam, in, durch Essigsäure, stets sauer gehaltener wässeriger Lösung (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 229). Man übersättigt die Lösung schliefslich stark mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether oder mit $CHCl_3$ aus. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 177°. Löslich in Wasser.

5. ***Isopropyläthylenglykol, 1,2-Dihydroxy-3-Methylbutan*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Das Diacetat entsteht aus Isopropyläthylenbromid und Silberacetat (FLAWITZKY, *A.* 179, 351). Bei der Oxydation von Isopropyläthylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1232). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0°; = 0,9843 bei 21,5°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxyvaleriansäure; mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (FL., *B.* 10, 230). P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erzeugen Valeraldehyd und Methylisopropylketon (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

Das Diacetat desselben (?) ***Glykols*** entsteht beim Erhitzen von Isopropyläthylenchlorid mit essigsaurem Kali auf 120° (KONDAKOW, *Ж.*, 20, 146). — Siedep.: 212—219°.

6. ***Trimethyläthylenglykol, 2,3-Dihydroxy-3-Methylbutan*** $(CH_3)_2.C(OH).CH(OH).CH_3$. *B.* Das Diacetat entsteht aus Trimethyläthylenbromid und Silberacetat (WÜRTZ,

A. ch. [3] 55, 458). Bei 10 Monate langem Stehen eines Gemisches von Methylisopropenylcarbinol $CH_3.C(CH_2).CH(OH).CH_3$ und sehr verdünnter HCl bei Zimmertemperatur (KONDAKOW, *Ж.* 20, 32). Aus Trimethyläthylen und $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 1235). — Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,987 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt, bei anhaltendem Erhitzen auf 220°, in H_2O und Methylisopropylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 217). P_2O_5 erzeugt Methylisopropylketon. Salpetersäure oxydirt zu Oxyisobuttersäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu Aceton und Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240). Amylenglykol wird von konc. HCl bei 100° völlig zersetzt (BAUER, *A.* 115, 90). Erhitzt man Amylenglykol mit verdünnter Salzsäure auf 90—100° und behandelt das Produkt mit Kali, so entsteht Methylisopropylketon.

7. ***Diamylenglykol*** $(C_5H_{10})_2O.(HO)_2$. *B.* Aus Amylenoxyd und Amylenglykol bei 100 bis 150°, neben Triamylenglykol $C_{15}H_{32}O_4$ (?) (BAUER, *J.* 1861, 661). — Dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedep.: über 200°.

Bromamylenglykol $C_5H_9Br(OH)_2$. Gebromtes Amylenbromid $C_5H_9Br.Br_2$ giebt mit Silberacetat: $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ und dieses mit festem Kali: gebromten Amylenglykol (BAUER, *J.* 1861, 664).

8. s-***Methyläthyläthylenglykol 3,4-Dihydroxy-3-Methylbutan*** $CH_3.C(C_2H_5.OH).CH_2.OH$. *B.* Aus a-Methyläthyläthylen und $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 1236). — Siedep.: 185—189°.

9. ***Valerylendihydrat.*** *B.* Valerylendihydrobromid $C_5H_8.2HBr$ (S. 132) giebt mit Silberacetat Valerylenacetat und Valerylendiacetat $C_5H_8(C_2H_4O_2)_2$. Letzteres siedet bei 205° und wird von Kali verseift (REBOUL, *Z.* 1867, 174).

Pentaerythritdijodhydrin $C_5H_{10}J_2O_2 = (OH.CH_2)_2.C(CH_2J)_2$ (?). *B.* Beim Destilliren von 4 g Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$ mit 25 ccm HJ (spec. Gew. = 1,656) und 1,5 g rothem Phosphor im CO_2-Strome (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 329). — Krystalle. Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5. Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

1. ***2,3-Dihydroxyhexan, Methylpropyläthylenglykol*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methylpropyläthylenoxyd $C_6H_{12}O$ mit Wasser auf 100—110° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 377). — Flüssig. Siedep.: 206—207°.

2. ***2,3-Dihydroxyhexan*** (?) (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180). *B.* Man kocht am Rückflufskühler ein Gemenge von 20 Thln. $C_6H_{12}.Br_2$ (aus Mannit), 11,5 Thln. K_2CO_3 und 140 Thln. H_2O, unter Zusatz einiger Kubikcentimeter verdünnter Kalilösung. Man sättigt mit CO_2, fügt genügend K_2CO_3 hinzu und schüttelt mit Aether aus (HECHT, MUNIER, *B.* 11, 1154). — Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,9669 bei 0°. Mit Wasser mischbar. Giebt mit HJ sekundäres Hexyljodid. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt.

Diacetat $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180).

3. ***2,5-Dihydroxyhexan, Diallyldihydrat*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Diallyldihydrojodid (S. 195) reagirt, in Gegenwart von Aether, auf Silberacetat unter Bildung von freiem Diallyl, Diallylacetat und Diallyldiacetat. Letzteres wird durch Baryt verseift (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162; SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 18). — Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 0,9638 bei 0° (W.). SOROKIN beobachtete (*Ж.* 10, 399) den Siedepunkt 219 bis 220° (i. D.) bei 745,2 mm; spec. Gew. = 0,9759 bei 0°; = 0,9605 bei 24°/0°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten CO_2 und Essigsäure auf (SOROKIN).

Chlorhexylenglykol $C_6H_{13}ClO_2 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ oder $OH.CH_2.CHCl.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Man vermischt 10 g Methylbutallylcarbinol $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ mit 200 ccm einer gesättigten, wässerigen Borsäurelösung, fügt 50,6 ccm Chlorkalklösung (in 1 ccm = 0,011 232 g HClO enthaltend) hinzu, läfst 1 Tag im Dunkeln stehen, giebt dann noch 136 ccm Chlorkalklösung (mit 0,034 47 g HClO in 1 ccm) hinzu, läfst wieder 1 Tag im Dunkeln stehen, schüttelt dann mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum (KABLUKOW, *Ж.* 19, 506). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in HCl und $C_6H_{12}O$. Siedep.: 125° bei 10—12 mm; 155—158° bei 30 mm.

Dichlorhexylenglykol $C_6H_{12}Cl_2O_2 = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2Cl \\ \dot{C}H_2.CH(OH).CH_2Cl \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Diallyl $(C_3H_5)_2$ und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 7, 415; LAUCH, *B*, 18, 2288). Man zerstört die überschüssige unterchlorige Säure durch $Na_2S_2O_3$, übersättigt dann mit Na_2CO_3, filtrirt durch ein angenässtes Filter und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (PRZYBITEK, *B.* 18, 1351). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,4 bei 7°. Nicht destillirbar. Sehr

wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Kali in HCl und das Oxyd $C_6H_{10}O_2$ zerlegt.

4. ***δ-Hexylenglykol, 2,6-Dihydroxyhexan*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Man trägt viermal je 50 g dreiprocentiges Natriumamalgam in ein 60—70° warmes Gemisch aus 10 g Acetobutylalkohol $CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_2.OH$ und 30 g H_2O, wobei von Zeit zu Zeit mit HCl neutralisirt wird. Dann übersättigt man mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus (LIPP, *B.* 18, 3282; PERKIN, *Soc.* 51, 722). — Flüssig. Siedep.: 234—235° bei 710 mm; spec. Gew. = 0,9809 bei 0° (L.). Siedep.: 228—233° (P.). Liefert, beim Erwärmen mit Schwefelsäure (von 60 %), Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$.

5. ***Methylisopropyläthylenglykol, 2,3-Dihydroxy-4-Methylpentan*** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges aus Acetaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali (FOSSEK, SWOBODA, *M.* 11, 389). — Dickflüssig. Siedep.: 206—207°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. ***Pinakon, 2,3-Dihydroxy-2,3-Dimethylbutan*** $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton (FITTIG, *A.* 110, 25; 114, 54; STÄDELER, *A.* 111, 277) oder von Natriumamalgam auf wässeriges Aceton (FRIEDEL, *A.* 124, 329). Aus Tetramethyläthylenbromid und Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Pinakondiacetates mit mit Baryt (PAWLOW, *A.* 196, 126). — *D.* Eine wässerige Lösung von K_2CO_3 von solcher Stärke, dass sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, wird mit (600—700 Thln.) Aceton übergossen und Natrium (200—250 Thle.) in erbsengroſsen Stücken eingetragen. Man fraktionnirt die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60—75 Thle.) Pinakon (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—38°; Siedep.: 171—172° bei 739 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem CS_2 (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 374). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem; beim Erkalten scheidet sich das Hydrat ab. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Pinakolin $C_6H_{12}O$ und Wasser. Ebenso bei der Einwirkung von Chlor. Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton oxydirt. Jodwasserstoffgas, über Pinakon geleitet, erzeugt Isopropyljodid und wenig C_6H_{14} (LINNEMANN, *J.* 1871, 422). Beim Erhitzen von Pinakon mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodid $C_6H_{11}J$. Steigert man die Temperatur auf 270°, so wird Hexan gebildet (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). $POCl_3$ liefert das krystallisirte Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ (Schmelzp.: 160°), während PCl_5 die Chloride $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ erzeugt (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). Pinakon, durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton und Isopropylalkohol (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 645). $C_6H_{14}O_2 = C_3H_6O + C_3H_8O$. Acetylchlorid erzeugt einen chlorhaltigen Körper. In der Kälte liefert Essigsäureanhydrid Pinakondiacetat (COUTURIER, *Bl.* [3] 4, 31); bei 90°, entsteht daneben β-Dipropylen C_6H_{10}. Auch H_2SO_4 und P_2O_5 erzeugen Dipropylen.

Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$ (FITTIG). Pinakon vereinigt sich leicht mit Wasser. — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 46,5° (LINNEMANN). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Zerfällt, bei der Destillation, in Wasser und Pinakon. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

2-Chlor-1, 4-Dihydroxy-4-Methylpentan $C_6H_{13}ClO_2 = (CH_3)_2:C(OH).CH_2.CHCl.CH_2(OH)$. *B.* Beim Versetzen, unter Kühlung auf 0°, von Allyldimethylcarbinol mit wässeriger unterchloriger Säure (REFORMATZKY, *J. pr.* [2] 40, 397). — Dickes Oel.

Divinylykoltetrabromid, 1, 2, 5, 6-Tetrabrom-3, 4-Dihydroxyhexan $C_6H_{10}Br_4O_2 = CH_2Br.CHBr.CH(OH).CH(OH).CHBr.CH_2Br$. *B.* Durch Vermischen bei —15° der Lösungen von Divinylglykol $C_6H_{10}O_2$ und Brom entstehen 2 isomere Tetrabromide, die man durch Krystallisiren aus Benzol trennt (GRINER, *thèse*, S. 69).

a. ***α-Derivat.*** Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174°.

b. ***β-Derivat.*** Feine Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Leichter löslich in Benzol als das α-Derivat.

Beim Eintragen von gepulvertem Kali in eine ätherische Lösung der Tetrabromide entsteht ein Oxyd $C_6H_8Br_2O_2$ (Blättchen; Schmelzp.: 102°).

6. Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

1. ***Diisopropylglykol, 3,4-Dihydroxy-2,5-Dimethylhexan*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Kali auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, *M.* 4, 664). — *D.* Man trägt 200 g reinen (acetonfreien) Isobutyraldehyd in 400 g alkoholischer Kalilösung (mit 13,5 % KOH) ein, destillirt nach zwolf Stunden den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand durch Erhitzen im Vakuum auf 100° entwässert und dann im Vakuum destillirt (F.). — Groſse, monokline Tafeln (bei sehr langsamem Krystallisiren).

Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 222—223°; 150—151° bei 25 mm. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser. Verbindet sich mit $CaCl_2$, aber nicht mit Wasser. Liefert. bei der Oxydation mit konc. HNO_3, Oxalsäure und Isobuttersäure. Mit $KMnO_4$ entstehen CO_2 und Essigsäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 werden zwei Ketone $C_8H_{16}O$ gebildet. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht bei 140° ein öliges, nicht destillirbares Jodid, aus welchem alkoholisches Kali Oktylen C_8H_{16} abspaltet.

2. ***3,4-Dihydroxy-3,4-Dimethylhexan, Dimethylpinakon*** $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C(OH).C(OH)<\frac{CH_3}{C_2H_5}$. *B.* Entsteht in 2 Modifikationen aus Methyläthylketon und Natriumamalgam, neben Methyläthylcarbinol (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 124; ZELINSKY, KRAPIWIN, *Ж.* 24, 24).

a. Feste Modifikation. Schmelzp.: 49,5° (Z., Kr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (SCHRAMM, 16, 1582). Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure, in H_2O und das Pinakolin $C_8H_{16}O$.

b. Flüssige Modifikation. Siedep.: 200—205° (Z., Kr.).

3. ***Aus Oktylenbromid*** (mit Oktylen aus Fuselöl) (WÜRTZ, *A.* 128, 231).

3. ***Aus Oktylenbromid*** (mit Oktylen aus Methylhexylcarbinol ?) (CLERMONT, *A. Spl.* 3, 254). — Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,932 bei 0°; = 0,920 bei 29°.

Chloroktylglykol $C_8H_{17}ClO_2$. 1. ***Aus Allyldiäthylcarbinol.*** *B.* Aus Allyldiäthylcarbinol und HClO bei 0° (REFORMATSKY, *Ж.* 21, 285). — Oel.

2. ***Aus Methylallylpropylcarbinol.*** *B.* Methylallylpropylcarbinol und HClO (REFORMATZKY, *Ж.* 21, 289). — Dickes Oel.

Alkohol $C_8H_{16}Cl_2O_2$. *B.* Aus Diisobutenyl $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$ und HClO (Chlorkalklösung und Borsäure) (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3241). — Dickflüssig. Wenig löslich in Wasser. Liefert mit festem Kali das Oxyd $C_8H_{14}O_2$.

7. Glykol $C_9H_{20}O_2$.

Isopropylisobutyläthylenglykol, 3, 4-Dihydroxy-2, 6-Dimethylheptan $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Isobuttersäure, bei 2stündigem Stehen von 50 g Isobutyraldehyd mit 60 g Isovaleraldehyd und 200 g alkoholischem Kali (FOSSEK, SWOBODA, *M.* 11, 384). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 79—80°, Siedep.: 231—232°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, das Keton $C_9H_{18}O$ und mit kaltem Vitriolöl das Keton $(C_9H_{18}O)_2$.

8. Glykole $C_{10}H_{22}O_2$.

1. ***Diamylenglykol.*** *B.* Das Diacetat entsteht aus Diamylenbromid und Silberacetat. Beim Verseifen mit Kali wird direkt Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ gebildet (BAUER, *J.* 1862, 450).

2. ***s-Dimethyldipropylglykol, 4, 5-Dihydroxy-4, 5-Dimethyloktan*** $\frac{CH_3}{C_3H_7}>C(OH).C(OH)<\frac{CH_3}{C_3H_7}$. *B.* Aus Methylpropylketon mit Natrium und Wasser (FRIEDEL, *J.* 1869, 513). — Siedep.: 220—225°. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in das Pinakolin $C_{10}H_{20}O$ umgewandelt.

3. ***s-Tetramethylpinakon, 3, 4-Dihydroxy-3, 4-Diäthylhexan*** $(C_2H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Natrium, in Gegenwart von Wasser, auf Diäthylketon (SCHRAMM, *B.* 16, 1584). — Krystalle. Schmelzp.: 27—28°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. ***Dekylenglykol.*** *B.* Aus Dekylenbromid u. s. w. (GROSJEAN, *B.* 25, 479). — Dickflüssig. Siedep.: 255 (i. D.); 145° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,9226 bei 0°; 0,9011 bei 30°.

9. Glykole $C_{12}H_{26}O_2$.

1. ***4, 5-Dihydroxy-4, 5-Diäthyloktan*** $\frac{C_2H_5}{C_3H_7}>C(OH).C(OH)<\frac{C_2H_5}{C_3H_7}$. *B.* Aus Aethylpropylketon, Natrium und Wasser (OECHSNER, *Bl.* 25, 10). — Flüssig. Siedep.: 254—255°.

2. ***Methyl-4, 5-Dihydroxy-3, 4, 5, 6-Tetramethyloktan*** $(CH_3).CH(C_2H_5).C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH(C_2H_5).CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-β-Butylketon $CH_3.CO.CH(C_2H_5)(CH_3)$ mit Natriumamalgam (WISLICENUS, *A.* 219, 310). — *D.* Siehe Methyl-β-Butylcarbinol $C_6H_{14}O$. — Höchst zähe, mit Wasser nicht mischbare Masse. Siedep.: 248—250°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, das Pinakolin $C_{12}H_{24}O$.

3. ***3, 4-Dihydroxy-2, 2, 3, 4, 5, 5-Hexamethylhexan*** $\frac{(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3}{(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3}$. *B.* Aus Pinakolin, Na und H_2O (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Krystalle. Schmelzp.: 69°.

10. Glykole $C_{14}H_{30}O_2$.

1. ***Butyronpinakon, 4, 5-Dihydroxy-4, 5-Dipropyloktan*** $(C_3H_7)_2.C(OH).C(OH).(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Butyron, Na und H_2O (KURTZ, *A.* 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 260°. In Wasser sehr wenig löslich.

2. ***Diisobutylpinakon, 5, 6-Dihydroxy-2, 5, 6, 9-Tetramethyldekan*** $\frac{(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3}{(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3}$. *B.* Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 190, 311; PURDIE, *Soc.* 39, 468). — Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 268° (P.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser.

11. Glykol $C_{16}H_{34}O_2$.

Cetenglykol. Bei 2stündigem Kochen von Cetenglykoldiacetat mit (115 Thln.) Kali und (15 Thln.) Alkohol (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2354). — Schmelzp.: 72—73° und 75 bis 76°. Siedep.: 210—211° bei 9 mm; 220—221° bei 15 mm.

12. Glykol $C_{25}H_{52}O$.

V. An Säuren gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 299; vgl. MASKELYNE, *J.* 1869, 784). — Krystallpulver. Schmelzp.: 103,5—103,8°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Ligroïn, leichter in Benzol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk, die Säure $C_{25}H_{48}O_4$.

13. Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$.

V. An Coccerylsäure $C_{31}H_{62}O_3$ gebunden in der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1981). — *D.* Man kocht Cochenille zweimal mit Benzol aus; beim Erkalten krystallisirt Coccerylsäure-Coccerylester aus, den man wiederholt aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt. Derselbe wird mit der konc. alkoholischen Lösung von 7 Thln. KHO 5—6 Stunden lang gekocht, die Lösung mit Wasser versetzt und der Alkohol verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit HCl, löst den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol und fällt mit $CaCl_2$. Man filtrirt und kocht den Niederschlag mit Alkohol, wobei nur Coccerylalkohol in Lösung geht. Das ungelöste coccerylsaure Calcium zerlegt man durch HCl. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—104°. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Essigsäure), Pentadekylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ (Schmelzp.: 59—60°).

2. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Die Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ zerfallen in ein- und zweiatomige. Die ersteren enthalten nur eine HO-Gruppe; das zweite Sauerstoffatom ist mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden. Es sind Oxyketone (Ketonalkohole). Ester dieser Alkohole entstehen beim Behandeln von Säurechloriden, gelöst in absolut. Aether, mit Natriumamalgam und Verseifen der gebildeten Produkte durch alkoholisches Kali (KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1275).

$4C_3H_7.COCl + 4Na = \frac{C_3H_7.C.O.C_4H_7O}{C_3H_7.C.O.C_4H_7O} + 4NaCl$ und $\frac{C_3H_7.C.O.C_4H_7O}{C_3H_7.C.O.C_4H_7O} + 2KHO = C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7 + 2K.C_4H_7O_2$.

1. Alkohole $C_3H_6O_2$.

1. ***Acetylcarbinol (Brenztraubenalkohol, Acetol, Hydroxydimethylketon, Hydroxyketopropan)*** $CH_3.CO.CH_2.OH$. *B.* α-Chlorallylalkohol $CH_2:CCl.CH_2.OH$ löst sich in Vitriolöl unter Entwickelung von HCl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so entsteht Acetylcarbinol (HENRY, *Bl.* 39, 526). Man erhält den Essigester durch Behandeln von Chloraceton mit Kaliumacetat, in alkoholischer Lösung (HENRY, *B.* 5, 966). Durch Behandeln von Bromaceton $CH_2Br.CO.CH_3$ mit K_2CO_3 (EMMERLING und WAGNER, *A.* 204, 40). Das Acetat entsteht auch beim Kochen von Chloracetylaceton $CHCl(CO.CH_3)_2$ mit alkoholischem Kaliumacetat (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — *D.* Man kocht 3 Stunden lang, am Kühler, 160 g Acetylcarbinolacetat mit 300 ccm Wasser und unter allmählichem Zusatz von $BaCO_3$, so oft sich dieses löst. Man destillirt die filtrirte Lösung rasch bei

100 mm. Das Destillat wird durch wiederholtes, langsames Abdestilliren des Wassers angereichert, dann mit Aether ausgeschüttelt und die über wasserfreiem Glaubersalz entwässerte Lösung im Vakuum destillirt (PERKIN, *Soc.* 59, 791). — Flüssig. Siedep.: 105 bis 106° bei 200 mm; siedet nicht unzersetzt bei 147°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Reduzirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung; dabei entsteht Milchsäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 639). Wird von Natriumamalgam zu Propylenglykol reduzirt. Verbindet sich mit (2 Mol.) Phenylhydrazin bei 100° zu Methylglyoxalosazon $C_{15}H_{16}N_4$.

2. Das ***Allylenoxyd*** C_3H_4O (s. d.) kann als der Aether eines ***Glykols*** $C_3H_4(OH)_2$ betrachtet werden.

3. ***Glycid*** $O\langle{}^{CH_2}_{CH.CH_2.OH}$. Siehe Aether des Glycerins.

2. Alkohole $C_4H_8O_2$. 1. ***Butinglykol, Erythrol, 1, 2-Dihydroxy-3-Buten*** $CH_2:CH.CH(OH).CH_2.OH$ (?). *B.* Bei der Destillation von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ mit 2,5 Thln. koncentrirter Ameisensäure entweicht Butin C_4H_6, und es geht das Formiat des Butinglykols über (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 213). $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_4H_6O_2(CHO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_7O.CHO_2 + CO_2 + 3H_2O$. Man verseift den bei 191—193° siedenden Antheil des Destillates durch Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, dampft ein und zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus. — Flüssig. Siedep.: 196,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,06165 bei 0°; 1,04653 bei 20°.

2. ***Dimethylketol (Methylacetylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Ketopentan*** $CH_3.CH(OH).CO.CH_3$. *B.* Man lässt in ein auf 100° erwärmtes Gemisch aus (30 g) Zinkgranalien und 280 (g) verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thl. H_2O) allmählich (20 g) Diacetyl hinzufließen und erhitzt am Kühler 3/4 Stunden lang, bis die Atmosphäre im Kolben nicht mehr gelb erscheint (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2421). Die erkaltete Flüssigkeit extrahirt man 20 mal mit Aether, engt die ätherischen Lösungen ein, trocknet sie durch entwässertes Na_2SO_4 und fraktionnirt zuletzt im CO_2-Strom. Entsteht auch beim Behandeln von Methyl-α-Chloräthylketon $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ mit (1 Mol.) alkoholischem Natron bei 0° (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 810). — Flüssig. Siedep.: 141—142°; spec. Gew. = 1,0021 bei 15°/4°. Bei der Destillation an der Luft entsteht Diacetyl. Mischbar mit Wasser, Alkohol u. s. w., nicht mischbar mit Ligroïn. Reduzirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Geht beim Aufbewahren in Polydimethylketol über.

Polydimethylketol $(CH_3.CH(OH).CO.CH_3)_x$. *B.* Beim Aufbewahren von Dimethylketol oder beim Stehen von Dimethylketol mit etwas Zink (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2423). — Schmelzp.: 126—128°; das mit Zink dargestellte Ketol schmilzt gegen 98°. Sublimirt in glänzenden Blättchen. Reichlich löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Geht beim Schmelzen, Destilliren oder Lösen in Dimethylketol über. Verbindet sich mit 1 Mol. Phenylhydrazin; überschüssiges Phenylhydrazin erzeugt Diacetylosazon.

3. Alkohole $C_5H_{10}O_2$. 1. ***Acetylpropylalkohol, 1-Hydroxy-4-Ketopentan*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$. *B.* Beim Kochen von Bromäthylacetessigäther mit verdünnter Salzsäure (LIPP, *B.* 22, 1197). I. $CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2Br)CO_2.C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br + CO_2 + C_2H_5.OH$. II. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH + HBr$. — *D.* Man fügt zu (65 g) Acetessigester allmählich, unter Kühlung, eine Lösung von (12 g) Natrium in (130 g) absol. Alkohol und dann (94 g) Aethylenbromid und kocht 7—8 Stunden lang. Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, hebt das ausgeschiedene Oel ab und schüttelt es mit sehr verdünnter Kalilauge. Das hierbei ungelöste Oel kocht man 4—5 Stunden lang mit 100 g Wasser und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,10). Man übersättigt die saure Lösung mit K_2CO_3, hebt das ausgeschiedene Oel ab, schüttelt es mit K_2CO_3 und fraktionnirt (L.). — Flüssig. Siedet unter partieller Zersetzung bei 207—208° bei 729 mm; siedet unzersetzt bei 145—150° (i. D.) bei 110—160 mm; spec. Gew. = 1,01586 bei 0°. Geht bei langsamer Destillation in das Anhydrid C_5H_8O über. Mischbar mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Bromwasserstoffsäure Methylbrompropylketon. Wird von Chromsäuregemisch zu Lävulinsäure oxydirt. Reduzirt nicht Silbersalze. — $C_5H_{10}O_2.NaHSO_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid $C_5H_8O = CH_3.C\langle{}^{O\,.\,CH_2}_{CH.CH_2}$ (?). *B.* Bei langsamer Destillation von Acetylpropylalkohol (LIPP, *B.* 22, 1199). — Flüssig. Siedep.: 72—75°. Aeußerst unbeständig. Das frisch dargestellte Anhydrid verbindet sich mit Wasser zu Acetylpropylalkohol. Identisch mit Methyldehydropenton (s. d.) (?).

2. ***Methyläthylketol, 3-Hydroxy-2-Ketopentan*** $CH_3.CO.CH(OH).C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Acetylpropionyl mit Zink und verd. Schwefelsäure (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2425). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 152—153°; siedet unzersetzt bei 77° bei 35 mm. Spec. Gew. = 0,9722 bei 17,5°/4°. Mischbar mit Wasser, Alkohol u. s. w. Phenylhydrazin erzeugt die Derivate des Acetylpropionyls. Wird von Natriumamalgam zu s-Methyläthyläthylenglykol reduzirt.

4. Alkohole $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Acetylbutylalkohol, 1-Hydroxy-5-Ketohexan*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 50 g Brompropylacetessigester mit 50 g H_2O und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (LIPP, *B.* 18, 3280, COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 354). $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + CO_2 + HBr + C_2H_5.OH$. Man lässt erkalten, destillirt die filtrirte Lösung etwas, um Beimengungen zu entfernen, und fällt den Rückstand mit K_2CO_3. Der ausgeschiedene Acetylbutylalkohol wird über K_2CO_3 entwässert und 2—3 Tage lang über Vitriolöl gestellt. Entsteht auch bei längerem Kochen von Methyldehydrohexoncarbonsäure mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 51, 717). $\begin{matrix}CH_3.C.O\\ CO_2H.\ddot{C}.C_3H_6\end{matrix}$ $+ H_2O = CO_2 + C_6H_{12}O_2$. — Siedep.: 226—227° bei 760 mm; 171° bei 177 mm; 157° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,99771 bei 4°; 0,98947 bei 15°; 0,98270 bei 25°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Magnet. Drehungsvermögen bei 18,5° = 6,502 (PERKIN). Reduzirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu γ-Acetobuttersäure und dann zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht δ-Hexylenglykol $C_6H_{14}O_2$. Geht durch längeres Sieden in das Anhydrid $C_6H_{10}O$ über.

Anhydrid, Methyldehydrohexon $C_6H_{10}O = \begin{matrix}CH_3.C:CH\\ O.C_3H_6\end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetylbutylalkohol; bei der Destillation der reinen Methyldehydrohexoncarbonsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 723). $C_7H_{10}O_3 = C_6H_{10}O + CO_2$. — Flüssig. Riecht ätherartig. Siedep.: 109—109,5°; spec. Gew. = 0,92272 bei 4°; 0,91278 bei 15°; 0,90502 bei 25°. In Gegenwart von Beimengungen siedet der Alkohol bei 157°, dabei theilweise in Wasser und das Anhydrid $C_6H_{10}O$ zerfallend. Magnet. Drehungsvermögen = 6,057 bei 17,7°. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Acetylbutylalkohol über.

Chlormethylacetobutylcarbinol $C_6H_{11}ClO_2 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Allylaceton und HClO (KABLUKOW, *Ж.* 19, 512). — Flüssig. Siedep.: 113—115° bei 20 mm. Liefert, beim Kochen mit Baryt, das Oxyd $C_6H_{10}O_2$ (?) (Siedep.: 162—167° bei 80 mm.).

2. ***Diacetonalkohol (4-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan)*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Diacetonamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 178, 342). Beim Behandeln von rohem Aceton mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30) und Destilliren des ungelösten Acetons (HEINTZ, *A.* 169, 114). — *D.* Saures oxalsaures Diacetonamin wird in 3 Thln. heifsem Wasser gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt und, unter beständiger Kühlung, allmählich 1½—2 Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage in Eiswasser stehen, erhitzt dann sehr allmählich zum Sieden und destillirt das gleichzeitig gebildete Mesityloxyd mit wenig Wasser ab. Der Retorteninhalt wird filtrirt und dann (eventuell nach dem Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit fester Potasche) mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Mesityloxyd getrennte wässerige Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschüttelt; alle ätherischen Auszüge entwässert man mit $CaCl_2$ und destillirt sie dann. — Siedep.: 163,5—164,5°; spec. Gew. = 0,9306 bei 25°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässerigen Lösung durch KHO oder Natron abgeschieden. Zerfällt, beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure, in Wasser und Mesityloxyd.

3. ***Acetylisobutylalkohol, 5-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2OH$. *B.* Bei dreitägigem Kochen von 1 Thl. Propylenacetessigsäure mit 20 Thln. Wasser (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 72). $C_3H_6:C(C_2H_3O).CO_2H + H_2O = C_6H_{12}O_2 + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 140—142° bei 100 mm. Mischbar mit Wasser.

4. ***Hexinglykol, 1, 4-Dihydroxyhexamethylen*** $\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ \dot{C}H.OH\dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_2 . \dot{C}H_2\end{matrix}$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Natrium, in ätherischer Lösung, und Behandeln des Produktes mit Wasser (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 186). $2C_3H_5ClO + 4Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2NaCl$ und $C_6H_{10}O_2Na_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2NaHO$. — Siedep.: 218—225°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Ist $C_6H_{10}O_2$ (?) (CLAUS, *B.* 10, 556).

5. ***Chinit*** $OH.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle CH.OH$. *B.* Beim Behandeln von p-Diketohexamethylen $CO\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle CO$ mit Natriumamalgam, unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 (BAEYER, *B.* 25, 1038). — Krusten. Schmelzp.: 143—145°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Chromsäuregemisch zu Chinon oxydirt. Schmeckt süfs, dann bitter.

5. Heptinglykol (Methylpropylallylenglykol) $C_7H_{14}O_2 + H_2O = C_3H_7.CH:C(OH).CH(OH).CH_3$ (?).

B. Entsteht bei längerem Stehen der bei 94—150° (besonders der bei 100—105°) siedenden Antheile der Harzessenz mit Wasser in lose verstöpselten Gefäfsen (MORRIS, *Soc.* 41, 169). Nach mehrwöchentlichem Stehen, unter häufigem Schütteln, wird die wässerige Schicht abgehoben und im Wasserbade koncentrirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt. — Grofse, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Beginnt bei 100° zu sublimiren. Schmilzt unter Abgabe von Wasser bei 106°. Verliert bei wiederholtem Sublimiren alles Krystallwasser. Die entwässerte Substanz schmilzt bei 89,5° und siedet unzersetzt bei 195,6° (kor.). Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch basisches Bleiacetat oder ammoniakalische Silberlösung. Beim Behandeln des Hydrates mit Säuren (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, Weinsäure), in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit, nacheinander, gelb, roth, grün und dunkelblau; fügt man jetzt Alkohol hinzu, so wird die Lösung grün (dieselben Färbungen zeigt das in der Harzessenz befindliche Heptin). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure. Brom, in eine wässerige Lösung des Hydrates eingetragen, scheidet ein schweres Oel $C_7H_{12}Br_4$ (?) ab.

6. Alkohole $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Butyroïn, 4-Hydroxy-5-Ketooktan*** $C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7$. *B.* Man kocht (10 g) Dipropylacetylenglykoldibutyrat mit (5 g) KOH und Alkohol (KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1273). — Oel. Siedep.: 180—190°. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entsteht Dipropylglykolsäure $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H$. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 135°.

2. ***Conylenglykol*** $C_8H_{14}(OH)_2$. *B.* Man erhält das Diacetat $C_8H_{14}(C_2H_3O_2)_2$ aus Conylenbromid und Silberacetat (WERTHEIM, *A.* 130, 298). — Dasselbe siedet bei 225°; spec. Gew. = 0,98866 bei 18,2°. Beim Destilliren des Diacetates mit festem Kali geht erst ein dünnflüssiges Oel über, Diconylenalkohol $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$ (?), und dann dickflüssiger Conylengykol.

3. ***Oxoktenol*** $(CH_3)_3.C.\overbrace{C(OH).C}^{O}(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Trimethylessigsäure und Oxyoktylsäure bei der Oxydation von Isodibutylen $(CH_3)_3.C.CH:C(CH_3)_2$ durch $KMnO_4$ (BUTLEROW, *Ж.* 14, 203). — *D.* Man lässt 5 Thle. Isodibutylen mit einer Lösung von 9 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser einige Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann wird filtrirt und das Filtrat so lange (mit Wasser) destillirt, als das Destillat noch brennend schmeckt. Das Destillat wird hierauf mit K_2CO_3 versetzt und destillirt und das übergegangene Oxoktenol rektificirt. — Lange, dünne Prismen. Riecht campherartig. Schmelzp.: 49,5°; Siedep.: 178—178,5° (kor.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Eisessig. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Hydroxylamin nicht angegriffen (V. MEYER, NÄGELI, *B.* 16, 1623). Wird von Brom, selbst beim Erwärmen, kaum angegriffen. Aus der Langsamkeit, mit welcher sich das Acetat bildet (durch direktes Erhitzen mit Essigsäure) folgt, dass Oxoktenol ein tertiärer Alkohol ist.

7. Dihydroxydimethylheptamethylen $C_9H_{18}O_2 = CH_2\langle{CH_2.CH_2.C(CH_3).OH \atop CH_2.CH_2.C(CH_3).OH}$.

B. Man versetzt eine Lösung von 1 Vol. Diacetylpentan $CH_2(CH_2.CH_2.CO.CH_3)_2$ in 5—6 Vol. Aether mit 150 ccm konc. Natronlauge und trägt, unter Abkühlen, (25—30 At.) Natrium ein (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 59, 218). Man hebt die Aetherschicht ab, schüttelt die alkalische Lösung wiederholt mit Aether, verdunstet die über K_2CO_3 entwässerten, ätherischen Auszüge und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 201° bei 180 mm; 180—185° bei 100 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Wird von HJ bei 100° in den Alkohol

$C_9H_{17}JO$ umgewandelt; mit HJ (+ Phosphor) bei 240° entsteht C_9H_{18}. — $Na.C_9H_{17}O_2 + H_2O$. Halbkrystallinisch; zerfliefslich.

8. Isovaleroïn, 4-Hydroxy-5-Keto-2, 7-Dimethyloktan $C_{10}H_{20}O_2 = C_4H_9.CO.CH(OH).C_4H_9$. *B.* Beim Kochen von Isovaleriansäure-Diisobutylacetylenglykolester mit alkoholischem Kali (KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1275). — Oel. Siedep.: 85—90° bei 12 mm.

3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Alkohole $C_6H_{10}O_2$. 1. ***Akropinakon, 3, 4-Dihydroxy-1, 5-Hexadiën*** $\begin{matrix}CH_2:CH.CH.OH\\CH_2:CH.\dot{C}H.OH\end{matrix}$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Akroleïn (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 268). Bleibt im Aether gelöst. — Siedep.: 160—180°; spec. Gew. = 0,99 bei 17°. Riecht campherig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

2. ***Divinylglykol, 3, 4-Dihydroxy-1, 5-Hexadiën*** $CH_2:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH_2$. *B.* In eine Lösung von 200 g Akroleïn in 800 g eiskalten Wassers bringt man (250 g) Zinkstreifen (die vorher in eine zweiprocentige Kupfervitriollösung getaucht waren), giefst, bei beständigem Kühlen, 350 g Essigsäure hinzu und lässt dann 12 Stunden lang stehen (GRINER, *thèse*, S. 66). Die filtrirte Lösung wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. — Bleibt bei —60° flüssig. Siedep.: 197—198°; 101—102° bei 10 mm; spec. Gew. 1,0169 bei 0°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert mit Brom zwei isomere Tetrabromide $C_6H_{10}Br_4O_2$.

Sollte eigentlich identisch sein mit Akropinakon.

Trichloralkohol $C_6H_7Cl_3O_2$. Siehe Quercit $C_6H_{12}O_5$.

2. Camphenglykol $C_{10}H_{18}O_2 = C_8H_{14}\langle\begin{matrix}CH.OH\\\dot{C}H.OH\end{matrix}$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von (70 g) Camphen in (25 g) Benzol mit (6 l) Chamäleonlösung (von 1%) 4 Stunden lang, saugt dann, im CO_2-Strom, die alkalische Lösung ab und behandelt den Rückstand noch zweimal mit Chamäleonlösung (G. WAGNER, *B.* 23, 2311). Die vereinigten, wässerigen, alkalischen Filtrate sättigt man mit CO_2 und extrahirt sie 30 mal mit Benzol. Das in das Benzol Uebergegangene destillirt man im Dampfstrom und vereinigt den Destillationsrückstand mit dem wässerigen Theil des Filtrats, fügt Potasche bis zur Sättigung hinzu und extrahirt mit Aether. Das in den Aether Uebergegangene krystallisirt man wiederholt aus Benzol um. — Monokline (?) Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter geringer Zersetzung, gegen 192°. Sublimirt oberhalb 100°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Benzol. Spaltet, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, Wasser ab, unter Bildung eines unbeständigen, aldehydartigen, festen Körpers $C_{10}H_{16}O$.

3. Methylbutallylpinakon, 5, 6-Dihydroxy-5, 6-Dimethyl-1, 9-Dekadiën $C_{12}H_{22}O_2 = CH_2:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Entsteht, neben Methylcrotylcarbinol, beim Behandeln von Allylaceton mit Natriumamalgam (KABLUKOW, *Ж.* 19, 513). — Flüssig. Siedep.: 264,5—266,5° (kor.) bei 760 mm; 180—182° bei 74 mm. Spec. Gew. = 0,9632 bei 0°; 0,9452 bei 24°. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Allylaceton oxydirt.

4. Diäthyl-Ditetramethylenglykol $C_{14}H_{26}O_2 = \left[\begin{matrix}CH_2.CH_2\\\dot{C}H_2.\dot{C}H.C(OH)(C_2H_5)-\end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus Aethyltetramethylenketon, gelöst in feuchtem Aether, und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 58). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 220—223° bei 100 mm. Riecht nach Pfefferminze. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

5. Vitylglykol $C_{23}H_{44}O_2$. *V.* In den Weinblättern (ETARD, *B.* 25 [2] 286). — Krystalle.

4. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_2$.

Isobenzoglykol $C_6H_8O_2 = C_6H_6(OH)_2$. *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemisches aus 20 ccm Benzol, 65 ccm Alkohol und 15 ccm eines Gemenges aus gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure (RENARD, *J.* 1880, 440). Das Gemisch wird mit Wasser gefällt und die

wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Sublimirt, unter Zersetzung, gegen 200°. Reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Wird nicht gefällt durch Bleizucker und Bleiessig, wohl aber nach Zusatz von NH_3. Liefert mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure.

5. Alkohol $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Pinakon $C_{16}H_{26}O_2 = \begin{array}{l}C(CH_3):C\ .\ C(OH)C(OH).C \qquad .C.CH_3\\ CH_2.CH_2.CH_2CH_3 \quad CH_3 \quad CH_2.CH_2.CH_2\end{array}$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{16}H_{24}O$ (s. u.), beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Methyldihydropenton-Methylketon $CH_3.C\!\!<\!\!\begin{array}{l}C.CO.CH_3\\ C_3H_6\end{array}$ mit Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 248). — Dickflüssig. Siedep.: 259—260° bei 25 mm.

Verbindung $C_{16}H_{24}O$. *B.* Siehe das Pinakon $C_{16}H_{26}O_2$ (MARSHALL, PERKIN). — Dickflüssig. Siedep.: 220—225° bei 25 mm.

2. Pinakon $C_{18}H_{30}O_2 = \left[\begin{array}{l}\qquad CH_2.C(CH_3)\\ CH_3.CH\ .\ CH_2\end{array}\!\!>C.C(CH_3,OH)-\right]_2$. *B.* Entsteht, neben dem Alkohol $C_9H_{18}O$, beim Behandeln des Ketons $\begin{array}{l}\qquad CH_2.C(CH_3)_2\\ CH_3.CH\ .\ CH_2\end{array}\!\!>C.CO.CH_3$, gelöst in Aether, mit Natronlauge und Natrium (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 81). — Dickflüssig. Siedep.: 230—240° bei 70 mm.

C. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

I. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Da ein Kohlenstoffatom im Allgemeinen nur eine Hydroxylgruppe zu binden vermag, so beginnt die Reihe der frei existirenden dreiatomigen Alkohole erst mit dem Gliede $C_3H_8O_3$. Von Alkoholen mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind nur ätherartige Derivate bekannt. Die Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ entstehen bei der Oxydation der Alkohole $C_nH_{2n}O$ durch kalte Kaliumpermanganatlösung. $CH_2:CH.CH_2.OH + O + H_2O = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$.

1. Glycerin (1, 2, 3-Trihydroxypropan) $C_3H_8O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$.

V. An Säuren der Fettreihe gebunden in fast allen Fetten und fetten Oelen. Wurde 1779 von SCHEELE (*Crell's chem. Journ.* 4, 190) bei der Bereitung von Bleipflaster aus Olivenöl entdeckt und später (*Crell's chem. Ann.* [1784] 1, 99) aus Mandelöl, Schweinefett, Butter u. s. w. isolirt. CHEVREUL (*Recherches sur les corps gras*, 209 u. 338) und besonders PELOUZE (*A.* 19, 210; 20, 46) erforschten die Eigenschaften des Glycerins genauer. — *B.* Bei der Alkoholgährung des Zuckers (PASTEUR, *A.* 106, 338). Wein enthält 0,978—1,667% Glycerin (REICHARD, *Fr.* 17, 109). Das Glycerin entsteht aus der Hefe, auch bei Ausschluss einer alkoholischen Gährung (UDRÁNSZKY, *H.* 13, 549). Tribromhydrin $CHBr(CH_2Br)_2$ setzt sich mit Silberacetat um in Bromsilber und Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Letzteres wird von Baryt in Baryumacetat und Glycerin zerlegt (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Das benutzte Tribromhydrin war aus Allyljodid und dieses selbst aus Glycerin dargestellt worden. Zu einer totalen Synthese des Glycerins gelangten FRIEDEL und SILVA (*Bl.* 20, 98), als sie aus Propylenchlorid Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ bereiteten und dieses, durch Erhitzen mit Wasser, in Glycerin überführten. Das angewandte Propylen war aus Isopropylalkohol, resp. Aceton, bereitet worden. Bei der Oxydation von Allylalkohol durch $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 3351). — *D.* Man verseift (9 Thle.) Olivenöl mit (5 Thln.) Bleiglätte und wenig Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und dann im Wasserbade verdunstet. — Im Grofsen erhält man das Glycerin als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation. Man verseift Talg mit Wasser und wenig (4%) Kalk (MILLY, *J.* 1855, 531) im Papin'schen Topf. Die wässerige Schicht wird abgelassen und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. — Die Verseifung durch PbO ist bei einigen Fetten (Cacaobutter, Talg) eine unvollständige; durch alkoholisches Kali wird aber stets eine totale Verseifung bewirkt (BECKE, *Fr.* 19, 291).

Dicker, stark süfs schmeckender Syrup. Erstarrt langsam in der Kälte und bildet sehr zerfliefsliche, rhombische Krystalle (LANG, *J.* 1874, 338). Schmelz.: 17° (HENNINGER, *B.* 8, 643), 20° (NITSCHE, *J.* 1873, 323). Siedep.: 290° (kor.) (MENDELEJEW, *A.* 114, 167); Siedep.: 179,5° bei 12,5 mm; 210° bei 50 mm (BOLAS, *Z.* 1871, 218). Dampftension bei

118,5° = 0,24 mm; 161,3° = 6,53 mm; 183,3° = 20,46 mm; 201,3° = 45,61 mm; 220,3° = 100,81 mm; 241,8° = 201,23 mm; 260,4° = 385,33 mm (RICHARDSON, *Soc.* 49, 764). Transpiration des Glycerins: GRAHAM, *A.* 123, 107. Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Auf 150° erhitztes Glycerin brennt mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme (GODEFFROY, *B.* 7, 1566); „Glycerinlampe" (SCHERING, *J.* 1875, 1152). Destillirt in reinem Zustande unzersetzt. Enthält es Salze, so zerfällt es bei der Destillation zum Theil in Akroleïn und Wasser. Die natürlichen Fette geben bei der Destillation ebenfalls Akroleïn (Unterschied der fetten Oele von den Mineralölen). Bei der Destillation von 20 Thln. Glycerin mit 3 Thln. Chlorcalcium entstehen Akroleïn, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254; ZOTTA, *A.* 174, 87). — Bei Gegenwart freien Alkalis wird Glycerin durch Ozon zu CO_2, Ameisensäure und Propionsäure oxydirt (GORUP, *A.* 125, 211). Durch Schwefelsäure angesäuertes Glycerin liefert bei der Elektrolyse: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_2$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). BARTOLI und PAPASOGLI (*G.* 13, 287) erhielten bei der Elektrolyse des angesäuerten Glycerins: Akroleïn, Ameisensäure, Glycerinsäure und Trioxymethylen. Von Braunstein (und Schwefelsäure) wird das Glycerin zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Glycerinsäure und daneben Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, *A.* 152, 325), Blausäure (PRZIBYTEK, *Ж.* 12, 214), Zuckersäure (?), Mesoweinsäure (PRZIBYTEK, *Ж.* 13, 330) und Glycerinaldehyd $C_3H_6O_3$. Mit alkalischer Chamäleonlösung werden CO_2, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und etwas Tartronsäure gebildet (CAMPANI, BIZZARRI, *G.* 12, 1). Bei überschüssigem Kali erfolgt die Oxydation genau nach der Gleichung: $C_3H_8O_3 + O_6 = C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) + CO_2 + $3H_2O$ (FOX, WANKLYN, *Fr.* 25, 587). (Quantit. Bestimm. von Glycerin.) Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Natronlauge (oder Kalkmilch) entstehen Wasserstoff und Ameisensäure (GLÄSER, MORAWSKI, *M.* 10, 582). Mit Siberoxyd und Kalk entstehen Ameisensäure und Glykolsäure (KILIANI, *B.* 16, 2415). Beim Erhitzen mit festem Kali bildet sich erst Akrylsäure (REDTENBACHER) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (DUMAS, STAS, *A.* 35, 158), sowie (Gährungs-) Milchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167). Verhalten des Glycerins gegen Natron s. Natriumglycerat (S. 276). Verhalten des Glycerins gegen Kalk und Baryt s. die Salze $Ca.C_3H_6O_3$ und $Ba.C_3H_6O_3$ (S. 277). Bei der Destillation von Glycerin mit Salmiak entstehen Glykolin $C_6H_{10}N_2$ u. a. Körper. Beim Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub entstehen Akroleïn, Allylalkohol, Propylen, ein Alkohol $C_6H_{10}O$ (Siedep.: 140°; Siedepunkt des Jodids C_6H_9J: 130—135°, des Acetats: 126—128°) und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ (Siedep.: 200°) (WESTPHAL, *B.* 18, 2931).

Chlor, in wässeriges Glycerin geleitet, bildet Glycerinsäure und ein in Aether lösliches, chlorhaltiges Produkt (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 131). Erhitzt man Glycerin mit (vier Atomen) Brom und (20 Vol.) Wasser auf 100°, so entsteht Glycerinsäure, neben CO_2 und Bromoform. Bleibt das Wasser weg, so entstehen Dibromhydrin $C_3H_6Br_2O$, Bromessigsäure und daneben HBr und Akroleïn (BARTH, *A.* 124, 341). Bei der Oxydation von Glycerinblei durch Bromdämpfe entstehen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton. Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° entstehen: H_2S, CO_2, C_2H_4, Allylmerkaptan und Diallylhexasulfid $(C_3H_5S_3)_2$ (KEUTGEN, *B.* 23 [2] 201). — Glycerin und Chlorschwefel liefern wesentlich Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$.

Mit Säuren verbindet sich das Glycerin direkt. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff werden Allyljodid, Propylen und bei überschüssigem HJ Isopropyljodid gebildet. Jodphosphor (oder Jodaluminium) (W. R. H. *Bl.* 30, 126) und Glycerin liefern Allyljodid, Propylen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 44, 350) und Propylenjodid (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 347). Da bei dieser Reaktion auch etwas Allylalkohol gebildet wird, so entsteht wahrscheinlich erst Dijodhydrin $OH.C_3H_5.J_2$, das in Allylalkohol und Jod zerfällt. Der Allylalkohol bildet dann mit HJ Allyljodid (HENRY, *B.* 14, 403). Beim Erwärmen mit (Vitriolöl) und konc. Bromwasserstoffsäure entstehen $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionaldehyd, $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure und $CH_2:CBr_2$. Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 100° wird diese in CO_2 und Ameisensäure zerlegt. Wird das Gemenge aber auf 195° (und schliesslich auf 250—260°) erhitzt, so spaltet sich der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO_2 und Wasser. Beim Destilliren von Glycerin mit 2 Thln. Schwefelnatrium entweicht ein zwiebelartig riechendes Oel, das bei 58° siedet; spec. Gew. = 0,825 bei 15°. Es giebt mit HgO eine Verbindung, die aus Alkohol in bei 35° schmelzenden Nadeln krystallisirt (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1873, 323). Beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° entstehen Farbstoffe (Glycereïne).

In viel Wasser gelöstes Glycerin geht, mit Hefe in Berührung, nach einigen Monaten in Propionsäure über. Reines Glycerin zeigt dies Verhalten nicht (ROOS, *B.* 9, 509). Mit Kreide und Käse liefert es wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 346). Bei der Gährung von wässerigem Glycerin mit Kreide (von SESS) und Fleisch er-

hielt Béchamp (*Z.* 1869, 664) Weingeist und höhere Homologe desselben, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure, CO_2, H, N (vgl. Hoppe, *H.* 3, 353). Bei der Gährung (in höchstens 32procentiger) wässeriger Lösung, mit kohlensaurem Kalk, durch einen Schizomyceten beobachtete Fitz (*B.* 9, 1348; 10, 266; 11, 42) die Bildung von Normalbutylalkohol, wenig Weingeist und Normalpropylalkohol (Fitz, *B.* 13, 1311), Capronsäure, wenig Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure, CO_2 und H. Daneben entsteht viel Trimethylenglykol (Freund, *M.* 2, 638). In Gegenwart anderer Spaltpilze wurden Weingeist und Buttersäure, neben etwas Essigsäure und wenig oder gar keiner Bernsteinsäure, erhalten (*B.* 11, 1892). Bei der Gährung durch Spaltpilze wird auch Isophoron $C_9H_{14}O$ gebildet. Dieser Körper entsteht auch, neben Aceton u. a. Produkten, beim Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub und Kalk (Schulze, *B.* 15, 64). Bei der durch den Bacillus butylicus hervorgerufenen Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$, liefern 100 Thle. Glycerin, 3,4 Thle. Trimethylenglykol, 1,7 Thl. Milchsäure, 17,4 Thle. Buttersäure, 8,1 Thl. Butylalkohol (Fitz, *B.* 15, 876) und daneben Aethylalkohol, Normalamylalkohol und Normalpropylalkohol (Morin, *Bl.* 48, 803).

Löslichkeit des Glycerins. Glycerin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform. — Löslichkeit verschiedener Salze (und Medikamente) in Glycerin: Klever, *Bl.* 18, 372. Löslichkeit von Seifen und Gyps in Glycerin: Asselin, *J.* 1873, 1063.

Spec. Gew. (bei 12—14°) und Brechungsindices (bei 12,5—12,8°) des wässerigen Glycerins (Lenz, *Fr.* 19, 302).

Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex	Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex	Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex
100	1,2691	1,4758	65	1,1733	1,4231	30	1,0771	1,3719
95	1,2557	1,4686	60	1,1582	1,4140	25	1,0635	1,3652
90	1,2425	1,4613	55	1,1455	1,4079	20	1,0498	1,3595
85	1,2292	1,4540	50	1,1320	1,4007	15	1,0374	1,3520
80	1,2159	1,4467	45	1,1183	1,3935	10	1,0245	1,3454
75	1,2016	1,4395	40	1,1045	1,3860	5	1,0123	1,3392
70	1,1889	1,4321	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342

Strohmer (*M.* 5, 61) giebt folgende Werthe:

Wasserfreies Glycerin	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsindex n_D bei 17,5°
100	1,262	1,4727
90	1,236	1,4579
80	1,210	1,4432
70	1,182	1,4274
60	1,151	1,4099
50	1,128	1,3979

Oder allgemein: $n_D = 0,75875 + \frac{0,56569\,(100 + k)\,.\,1,262}{1,262\,(100 - c) + c}$, wo c = den Procentgehalt des wässerigen Glycerins bedeutet und k = die Kontraktion, welche bei 90% = 0,507; bei 80% = 0,904; bei 70% = 1,018; bei 60% = 0,763 und bei 50% = 1,091 beträgt.

Gewichtstheile Glycerin in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew. bei 15°	Siedep.	Dampftension bei 760 mm	Gewichtstheile Glycerin in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew. bei 15°	Siedep.	Dampftension bei 760 mm
100	1,2653	290°	64	55	1,1430	107,5°	593
95	1,2526	164°	162	50	1,1290	106°	618
90	1,2400	138°	247	45	1,1155	105°	639
85	1,2265	127,5°	326	40	1,1020	104°	657
80	1,2130	121°	396	35	1,0885	103,4°	675
75	1,1990	116,7°	450	30	1,0750	102,8°	690
70	1,1850	113,6°	496	25	1,0620	102,3°	704
65	1,1710	111,3°	553	20	1,0490	101,8°	717
60	1,1570	109°	565	10	1,0245	100,9°	740

(Gerlach, *Fr.* 24, 110). Zahlen von Nicol (bei 20°): *J.* 1887, 169.

Ausdehnung des Glycerins. Ist das Vol. des Glycerins bei 0° = 10000, so beträgt dasselbe bei:

10°	10045	100°	10530	200°	11245
30°	10140	120°	10655	220°	11415
50°	10240	140°	10790	240°	11585
70°	10350	160°	10930	260°	11755
90°	10470	180°	11080	280°	11925

(GERLACH, *Fr.* 24, 111).

Ausdehnung des wässerigen Glycerins (GERLACH, *Fr.* 24, 112). Volumen bei 0° = 10000).

Temp.	10% Wasser	20% Wasser	30% Wasser	50% Wasser	70% Wasser	90% Wasser
10°	10010	10020	10025	10034	10042	10945
20°	10030	10045	10058	10076	10091	10095
40°	10095	10117	10143	10175	10195	10292
60°	10188	10214	10247	10285	10304	10311
80°	10307	10335	10365	10404	10421	10424

Spec. Gew. und specifische Wärme des wässerigen Glycerins: EMO, *P. Beibl.* 6, 662. Ausdehnung des wässerigen Glycerins: EMO, *P. Beibl.* 6, 349; GERLACH, *J.* 1885, 2090.

Nachweis von Glycerin in Bier, Wein u. s. w. Man verdunstet diese Flüssigkeiten zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet denselben und giebt zum zurückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser Flüssigkeit wird Borax betupft und dann in die Flamme gebracht, welche sich nun, bei Gegenwart von Glycerin, grün färbt. Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden (SENIER, LOWE, *J.* 1878, 1074).

Man erhitzt zwei Tropfen Glycerin mit zwei Tropfen (flüssigen) Phenols und derselben Menge Vitriolöl auf etwa 120°, setzt, nach dem Abkühlen, etwas Wasser und einige Tropfen NH_3 hinzu. Es resultirt eine karminrothe Färbung (REICHEL, *D.* 235, 232).

Beide Reaktionen auf Glycerin (mit Borax und mit Phenol) werden durch die Gegenwart schon geringer Mengen Zucker u. s. w. verhindert. Bei Anwesenheit von Zucker versetzt man das zu prüfende Glycerin mit pulverigem Kalkhydrat und Seesand und verdampft im Wasserbade bis zur teigigen Konsistenz. Aus dem gepulverten Rückstande wird durch 80—100 ccm einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Aethers das Glycerin ausgezogen und mit diesen dann die Reaktionen mit Borax und Phenol angestellt (DONATH, MAYRHOFER, *Fr.* 20, 383).

Man verdunstet die Glycerinlösung mit $KHSO_4$ auf dem Wasserbade zur Trockne, und erhitzt den Rückstand in einem Proberohre, aus Kaliglas. Die entweichenden Gase leitet man in Wasser und weist dann im Wasser die Gegenwart des Akroleïns nach durch (mit SO_2 entfärbte) Fuchsinlösung (Fr. 22, 259) (KOHN, *Fr.* 30, 619).

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Bei wässeriger Glycerinlösung genügt die Bestimmung des specifischen Gewichtes oder jene des Brechungsvermögens (vermittelst des ABBE'schen Refraktometers); Tabellen hierzu s. S. 274.

Man behandelt die Substanz mit einem Gemisch von koncentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, wäscht das gebildete Nitroglycerin mit Wasser, trocknet es im Wasserbade und wägt. 100 Thle. Glycerin geben 190 Thle. Nitroglycerin (CHAMPION, PELLET, *J.* 1873, 954).

Man dampft das abgewogene Glycerin mit einer gewogenen Menge (20—30 Thle. auf 1 Thl. Glycerin) Bleioxyd ab, erhitzt den Rückstand bis zum konstanten Gewicht bei 130° und wägt. Die Differenz des nun erhaltenen Gewichtes und des ursprünglich verwandten Bleioxyds giebt die Menge des in der Bleiverbindung enthaltenen Glycerinrestes $C_3H_6O_2$ (MORAWSKI, *Fr.* 21, 130). — In einen ziemlich engen, graduirten Cylinder bringt man 1 g des zu untersuchenden Glycerins, dann 50 ccm koncentrirte Kalilauge (1 : 2) und endlich so viel einer schwachen Kupferlösung, bis ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag von $Cu(OH)_2$ entstanden ist. Dann füllt man bis zu einem bestimmten Volumen auf, mischt und lässt absitzen. Von der klaren Flüssigkeit wird nun ein bestimmtes Volumen abgegossen und darin das Kupfer bestimmt, etwa durch Ansäuern mit HNO_3, Uebersättigen mit NH_3 und Titriren mit KCN. Durch einen Gegenversuch, ohne Glycerin, ermittelt man, wie viel Kupferoxyd von der Kalilauge für sich gelöst wird. Den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung ermittelt man durch einen Versuch mit reinem Glycerin (MUTER, *Fr.* 21, 130). — Man oxydirt das Glycerin durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 zu CO_2 und Wasser und bestimmt die gebildete Kohlensäure (LEGLER, *Fr.* 27, 516; CROSS, BEVAN, *Fr.* 27, 517; vgl. PLANCHON, *Fr.* 28, 356), oder das verbrauchte $K_2Cr_2O_7$ (HEHNER, *Fr.* 27, 518; 28, 362).

Bestimmung des Glycerins als Tribenzoat: Diez, *Fr.* 27, 519 s. u. — Man kocht 1—1,5 g Glycerin 1—1½ Stunden lang (am Kühler) mit 7—8 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat, wodurch alles Glycerin in das Triacetat übergeht. Dann giebt man 50 ccm Wasser hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und filtrirt. Das erkaltete Filtrat wird mit verd. Natronlauge (in Gegenwart von Phenolphtaleïn) genau neutralisirt und dann mit Normal-Natronlauge (von 10%) ¼ Stunde lang gekocht. Man bestimmt jetzt den Ueberschuss an Natron durch Normal-Salzsäure (Benedikt, Cantor, *M.* 9, 522). Bemerkungen zu diesem Verfahren: Hehner, *Fr.* 28, 359.

Bestimmung in Wein (und Bier): Reichardt, *Fr.* 17, 109; Neubauer, Borgmann, *Fr.* 17, 442; 22, 58 und 532; 23, 330, Diez, *H.* 11, 480 (s. u.).

Bestimmung im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 befreit, hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und, nach Zugabe von 10 g grobgepulvertem Marmor, zur völligen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird gewogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90%) 4 bis 6 Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt versetzt man mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkoholäther (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rückstand bei 100—110° und wägt ihn. — Eine wässerige Glycerinlösung, mit bis zu 70% Glycerin, verliert, selbst beim Kochen, kein Glycerin (Hehner, *Fr.* 27, 523). Dampft man aber weiter ein, so entweicht mit den Wasserdämpfen auch Glycerin (Nessler, Barth, *Fr.* 21, 44; 23, 329). Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfährt man die darin enthalten gewesene Menge Asche (Clausnitzer, *Fr.* 20, 80). Statt das Glycerin zu wägen, löst man 0,1—0,2 g desselben in 10—20 ccm Wasser und schüttelt die Lösung 10 Minuten lang mit 35 ccm Natronlauge und 5 ccm Benzoylchlorid. Das gebildete Glycerinbenzoat wird auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und gewogen; 0,385 g des Niederschlages entsprechen 0,1 g Glycerin (Diez, *H.* 11, 479). — Man verjagt, durch Abdampfen mit Wasser, den Alkohol, fällt die rückständige Flüssigkeit durch Bleizucker, entbleit die filtrirte Lösung durch Soda und destillirt, die vorher (auf 15—20 ccm) eingeengte Lösung, im Vakuum bei 200°. Das Destillat wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung titrirt. 100 Thle. Glycerin verbrauchen 72 Thle. Sauerstoff (Oliveri, Spica, *G.* 20, 777). $4C_3H_8O_3 + 16O = 3CH_3.CO_2H + 6CO_2 + 10H_2O$.

Bestimmung in Fetten. Man erhitzt 100 Thle. Fett zum Schmelzen und fügt 65 g krystallisirtes Barythydrat hinzu. Man reibt die Masse gut durch und giefst, unter fortwährendem Umrühren, 80 ccm Alkohol (von 95%) hinzu. Das Gemenge wird, durch das Entweichen des Alkohols, bald fest. Man übergiefst es mit 1 l Wasser, kocht eine Stunde lang, giefst die Lösung ab und zerreibt den Barytniederschlag noch zweimal mit Wasser. Das Waschwasser wird mit der Hauptlösung vereinigt, diese mit H_2SO_4 angesäuert, auf die Hälfte eingedampft und die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ entfernt. Man filtrirt, verdampft das Filtrat bis auf etwa 50 ccm und bestimmt die Menge des Glycerins nach dem spec. Gew. des Filtrates (David, *Fr.* 22, 271).

Anwendung. In der Medicin, Kosmetik, zur Darstellung von Nitroglycerin (Dynamit), Füllen der Gasuhren u. s. w. Die Buchdruckerwalzen bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin; aus diesem Gemisch besteht auch die Hektographenmasse.

Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxyd und alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird durch Kohlensäure völlig gefällt (Puls, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali werden auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (Puls).

Natriumglycerat $Na.C_3H_7O_3$. *B.* Man löst Natrium in absolutem Alkohol und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ und bildet äufserst zerfliefsliche, rhombische (Blaas, *M.* 2, 785) Krystalle. Bei 100° (Letts) entweicht der Krystallalkohol, und es hinterbleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit Wasser in Natron und Glycerin zerfällt. Lösungswärme: Forcrand, *A. ch.* [6] 11, 486. Verliert erst bei 175—180°, im Wasserstoffstrome, allen Alkohol (Löbisch, Loos, *M.* 2, 784). Es zersetzt sich oberhalb 245°, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Akroleïn (Letts, *B.* 5, 159; vgl. Puls), Propylenglykol (Belohoubek, *B.* 12, 1872), viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (Fernbach, *Bl.* 34, 146). Fast dieselben Produkte, nämlich wesentlich Propylenglykol und daneben wenig Ameisensäure, Buttersäure und etwas Holzgeist, sowie viel regenerirtes Glycerin, erhält man beim Erhitzen von Natriumglycerat im Kohlenoxydstrome auf 185—190° (Löbisch, Loos). Natriumglycerat verbindet sich mit CS_2 zu dem Salze $Na.C_4H_7S_2O_3$ (s. Xanthogensäure). — $Na.C_3H_7O_3 + CH_4O$. Scheidet sich in Nadeln aus, beim Versetzen von Glycerin mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol (Forcrand, *A. ch.* [6] 11, 490). Hinterläfst bei 120° $Na.C_3H_7O_3$. Forcrand (*A. ch.* [6] 11, 494) stellte aufserdem dar und bestimmte

die Lösungswärme in Wasser von $C_3H_7O_3.Na + C_2H_6O$; $C_3H_7O_3.Na + C_3H_8O$; $C_3H_7O_3.Na + C_4H_{10}O$; — $C_3H_7O_3.Na + C_5H_{12}O$.

$Na_2.C_3H_6O_3$. *D.* Man zerreibt das Mononatriumsalz $Na.C_3H_7O_3 + C_2H_6O$ unter absolutem Alkohol, giebt (1 Mol.) Natriumalkoholat hinzu, kocht einige Stunden lang, dampft dann ab und erhitzt den Rückstand bei 180° im Wasserstoffstrome (Löbisch, Loos, *M.* 2, 843). — Krystallinische, äufserst hygroskopische Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

Beim Eintragen von 92 g wasserfreien Glycerins in eine konz., warme Lösung von 39,1 g Kalium in absol. Alkohol, scheiden sich grofse Krystalle $K.C_3H_7O_3 + C_2H_6O$ aus, die bei 120° $K.C_3H_7O_3$ hinterlassen (Forcrand). $K.C_3H_7O_3 + CH_3.OH$ (F.). 1 Liter Holzgeist löst bei 15° 400 g. Lösungswärme (in Wasser) = —1,48 Cal. bei 10°. — $K.C_3H_7O_3 + C_2H_6O$: — $K.C_3H_7O_3 + C_3H_7.OH$; — $K.C_3H_7O_3 + C_5H_{12}O$: Forcrand.

$Ca.C_3H_6O_3$. *D.* Man erwärmt ein Gemenge von 14 Thln. CaO und 23 Thln. wasserfreiem Glycerin auf 100° und kühlt ab, sobald eine heftige Reaktion eintritt (Destrem, *A. ch.* [5] 27, 20). — Krystallpulver. Wird von Wasser in Glycerin und Kalk zerlegt. Liefert bei der trocknen Destillation: Acetaldehyd, Aceton, Diäthylketon, ein Keton $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 123—125°), Mesityloxyd, Phoron, Holzgeist, Weingeist, Hexenylalkohol $C_6H_{11}(OH)$ und viel Wasserstoff.

$Ba.C_3H_6O_3$. *D.* Man erwärmt 67,1 Thle. wasserfreies Glycerin mit 100 Thln. BaO auf 70° und kühlt ab, sobald die heftige Reaktion eintritt (Destrem). — Zerfliefsliches Pulver. Wird von kaltem Wasser erst nach einiger Zeit zerlegt, rasch aber durch heifses Wasser in Glycerin und Baryt. Zerfällt bei der trocknen Destillation sehr heftig in $BaCO_3$, C_3H_6, wenig CH_4 und viel Wasserstoff.

$Pb.C_3H_6O_3$. *D.* Durch Vermischen einer heifsen Lösung von 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (Morawski, *J. pr.* [2] 22, 406). Man trägt 500 g (bei 100° getrocknetes) Bleioxydhydrat (dargestellt durch Eingiefsen von warmer Bleinitratlösung in stark überschüssiges, warmes NH_3) in 1 kg siedendes Glycerin (von 85%) ein, rührt um, kühlt die dünnflüssig gewordene Masse durch Eiswasser ab und giefst schliefslich 2,5 l eiskalten Alkohol hinzu (E. Fischer, Tafel, *B.* 21, 2635). — Feine Nadeln. — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$ und $4Pb.C_3H_6O_3.PbO$ (M.) — $2Pb.C_3H_5O_3.Pb(NO_3) + OH.Pb.NO_3$. Wird durch Versetzen von Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (Morawski). — Krusten; verpufft beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganit $Na_2.(C_3H_5O_3)_2.Mn$. *D.* Man kocht Glycerin (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thle.) frisch gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vortheilhaft, Kaliumhypermanganat anwenden (Schottländer, *A.* 155, 230). $2C_3H_8O_3 + 2NaOH + MnO_2 = MnNa_2C_6H_{10}O_6 + 4H_2O$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrothe, trocken blafs gelblichrothe Masse. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe; beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Glycerin mit intensiv blutrother Farbe. — $Sr.(C_3H_5O_3)_2.Mn$. *B.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat und Mangansuperoxydhydrat (Schottländer). — Hellockergelbes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Colloïde aus Eisenoxydhydrat, Glycerin und Kali: Grimaux, *Bl.* 42, 207.

Verbindungen des Glycerins mit organischen Säuren (Ester) siehe den Ameisensäureester.

2. Alkohole $C_4H_{10}O_3$.

1. ***Butenylglycerin, 1, 2, 3-Trihydroxybutan*** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Crotylalkohols mit Wasser (Lieben, Zeisel, *M.* 1, 832). $C_4H_8Br_2O + 2H_2O = C_4H_{10}O_3 + 2HBr$. — Süfs schmeckende, dicke Flüssigkeit. Siedep.: 172—175° bei 27 mm. Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid C_4H_7J und mit HJ sekundäres Butyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotylalkohol.

Chlorbutylenglykol, 2,3-Dihydroxy-4-Chlorbutan, $C_4H_9ClO_2 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *B.* Man sättigt Butenylglycerin bei 100° mit Salzsäuregas, erhitzt das Gemisch, im Rohr, 36 Stunden lang auf 100°, sättigt dann wieder mit HCl bei 100° und erhitzt. Hierauf wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit $BaCO_3$ neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum (Zikes, *M.* 6, 348). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134—136° (kor.) bei 28 mm; spec. Gew. = 1,2324 bei 17°. Schmeckt süfslich. Mischt sich mit Alkohol und Aether.

Dichlorhydrin (Dichlorbutylalkohol) $C_4H_8Cl_2O = CH_3.\overbrace{CH.CH}^{O}.CH_2Cl$ (?). *B.* Beim Einleiten von HCl in das Epichlorhydrin C_4H_7ClO (s. u.) (ZIKES, *M.* 6, 354). Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 105—107° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,274 bei 16°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether.

Epichlorhydrin (Chlorbutylenhydroxyd) C_4H_7ClO. *B.* Man sättigt ein erhitztes Gemisch gleicher Volume Butenylglycerin und Eisessig mit Salzsäuregas, fraktionnirt das Produkt im Vakuum und trägt allmählich 2,5 g NaOH in 8 g des bei 100—118° bei 26 mm siedenden Antheiles ein. Das Gemisch wird destillirt und der ölige Antheil des Destillates fraktionnirt (ZIKES, *M.* 6, 352). — Flüssig. Siedep. 125,5° (kor.) bei 738 mm; spec. Gew. = 1,098 bei 15°.

Erythritchlorhydrin, 1, 2, 3-Trihydroxy-4-Chlorbutan $C_4H_9ClO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 227). Löslich in Alkohol, unlöslich in absol. Aether.

2. ***Alkohol*** $C_4H_7(OH)_3$. *B.* Aus Isobutyljodid und Chlor entsteht ein Trichlorpropan $C_4H_7Cl_3$, das, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, den Alkohol $C_4H_{10}O_3$ liefert (PRUNIER, *Bl.* 42, 261). — Siedep.: 240° bei 18 mm.

3. Alkohole $C_5H_{12}O_3$.

1. ***β-Pentenylglycerin, 1,2,3-Trihydroxypentan*** $C_2H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei der Oxydation von Vinyläthylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 3349). — Syrup. Siedep.: 192° bei 63,3 mm; spec. Gew. = 1,0851 bei 34°/0°. Mischbar mit Wasser und Alkohol, löslich in Aether. Schmeckt süfs.

Triacetat $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_9(O.C_2H_3O)_3$. Syrup. Riecht etwas nach Zwiebeln. Siedep.: 264—265° bei 760 mm; 177° bei 52 mm; spec. Gew. = 1,122 bei 0°; 1,103 bei 18°/0° (WAGNER).

2. ***γ-Pentenylglycerin, 2,3,4-Trihydroxypentan*** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Methylallylcarbinol durch $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 3351). — Siedep.: 180° bei 27 mm; spec. Gew. = 1,135 bei 0°; 1,120 bei 22°/0°.

Triacetat $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_9(O.C_2H_3O)_3$. Siedep.: 269—270° bei 740,4 mm; spec. Gew. = 1,120 bei 0°; 1,101 bei 20°/0° (WAGNER).

3. ***2, 3, 4-Trihydroxy-3-Methylbutan*** $CH_3.CH(OH).C(CH_3)(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen des Alkohols $C_5H_{10}Br_2O$ (dargestellt aus Tiglylalkohol $CH_3.CH:C(CH_3).CH_2.OH$ und Brom) mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 68). — Sehr dicke Flüssigkeit. Siedep.: 163,4—165,4° (kor.) bei 30 mm. Mischt sich mit Wasser.

4. ***3, 4, k-Trihydroxy-3-Methylbutan*** $[CH_2(OH)]_2.C(OH).CH_2.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von α-Aethylallylalkohol in einprocentiger Lösung mit einer einprocentigen Chamäleonlösung (KONDAKOW, *Ж.* 23, 186). — Syrup. Siedep.: 186—189° bei 68 mm; spec. Gew. = 1,1515 bei 19°. Bei der Oxydation mit Chamäleon entstehen Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure.

5. ***Amylglycerin.*** *B.* Beim Erhitzen von Bromamylenglykol $C_5H_{11}BrO_2$, in ätherischer Lösung, mit Kalkhydrat auf 100° (BAUER, *J.* 1861, 664).

Dicke Flüssigkeit, in Wasser löslich. Schmeckt süfs und aromatisch.

4. Alkohole $C_6H_{14}O_3$.

1. ***Hexylglycerin, 1, 2, 5-Trihydroxyhexan*** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Das Triacetat entsteht aus dem Bromid $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CH(CH_3).OC_2H_3O$ des Methylcrotylcarbinolacetates und Silberacetat (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 355). — Das freie Hexylglycerin, durch Kochen des Triacetates mit PbO und Wasser bereitet, ist eine sehr dicke Flüssigkeit, die bei 181° bei 10 mm siedet. Spec. Gew. = 1,1012 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol mischbar, unlöslich in Aether. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 120°, Hexylen (Siedep.: 69°).

2. ***Isohexylglycerin, 1, 2, 4-Trihydroxy-4-Methylpentan*** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei längerem Stehen von Dimethylallylcarbinolbromid $(CH_3)_2.C(OH).C_3H_5.Br_2$ mit Barytwasser, in der Kälte (ORLOW, *A.* 233, 358). Aus Chlorhexylenglykol $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CHCl.CH_2.OH$ und KOH (ORLOW; REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 400). — *D.* Man versetzt (31 g) Dimethylallylcarbinol, unter starker Kühlung, mit unterchloriger Säure und fügt (25 g) Aetzkali hinzu. Man destillirt $^2/_3$ des Voluns ab, verdunstet den Rückstand im Wasserbade, neutralisirt genau mit verd. H_2SO_4, dampft ein und extrahirt dann mit Alkohol (von (95%). Die alkoholische Lösung befreit man durch Zusatz von Aether von den gelösten Salzen. — Dickflüssig. Siedep.: 164,5—165,5° bei 17—18 mm;

190—192° bei 48—50 mm. Spec. Gew. = 1,0936 bei 0°. Schmeckt süfslich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht eine einbasische Säure $C_6H_{12}O_4$. Wird von Chamäleon zu Oxyvaleriansäure oxydirt.

3. ***Hexenylglycerin, 3, 4, 5-Trihydroxy-4-Methylpentan*** $CH_3.CH_2.CH(OH).C(CH_3)(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen des Bromadditionsprodukts des Methyläthylallylalkohols $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CH_2.OH$ mit 30 Thln. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 41). Man destillirt die gebildeten flüchtigen Nebenprodukte ab und dampft den Rückstand mit PbO im Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und das Zurückbleibende mit H_2S behandelt. Man entfernt noch vorhandenen Bromwasserstoff durch Silberacetat, fällt das überschüssige Silber durch H_2S, dampft ein und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 170—176° bei 53 mm. Liefert mit HJ ein bei 154—160° siedendes Hexyljodid.

5. Dichlorheptylglycerin $C_7H_{14}Cl_2O_3 = C_7H_{11}Cl_2(OH)_3$. *B.* Aus Diallylcarbinol und wässeriger unterchloriger Säure bei 0° (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 41, 56). — Dickflüssig.

6. Oktylglycerine $C_8H_{18}O_3$.

1. ***1, 2, 4-Trihydroxy-4-Aethylhexan*** $(C_2H_5)_2.C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Chloroktylglykol (dargestellt aus Diäthylallylcarbinol und HClO) und Kali (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 408). — Flüssig. Siedep.: 204—207° bei 55—60 mm. Schmeckt bitter.

2. ***1, 2, 4-Trihydroxy-4-Methylheptan*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!>\!C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Chloroktylglykol (dargestellt aus Methylallylpropylcarbinol und HClO) und Kali (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 412). — Dickes Oel. Siedep.: 210° bei 60 mm. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

2. Alkohole $C_nH_{2n}O_3$.

1. 1, 2, 4-Trihydroxy-6-Heptadiën $C_7H_{14}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.CH:CH_2$. *B.* Entsteht, neben einem Alkohol $C_7H_{11}(OH)_5$, bei der Oxydation von Diallylcarbinol mit einer neutralen Chamäleonlösung (von 1%) (DUBINIEWICZ, *Ж.* 21, 467). — Flüssig. Siedep.: 203—204° bei 37 mm; spec. Gew. = 1,0923 bei 17,5°/0°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Schmeckt äufserst bitter.

2. Dialdanalkohol $C_8H_{16}O_3 = CH_3.CH.CH_2.CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Beim Behandeln von Dialdan $C_8H_{14}O_3$ (s. d.) mit Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1881, 515). Geht bei der Destillation als eine dicke Masse über, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Schmelzp.: 49—53°; Siedep.: 162—165° bei 10 mm. Wird von HNO_3 heftig oxydirt. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Diacetat $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. Siedep.: 158—160° bei 20 mm (WÜRTZ).

D. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

Vieratomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ entstehen bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} von der Form —C:C—C:C— (s. d.).

1. Erythrit (Erythroglucin, Phycit) $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *V.* In einer Alge (Protococcus vulgaris (LAMY, *A. ch.* [3] 35, 138; 51, 232). — *B.* Beim Kochen von Erythrin (das in mehreren Flechten vorkommt) oder von β-Erythrin mit Baryt oder Kalk (STENHOUSE, *A.* 68, 78). — *D.* Man extrahirt die Flechten (Roccella tinctoria und Roccella fuciformis) kalt mit verdünnter Kalkmilch, filtrirt und fällt mit Salzsäure Erythrin. Der gallertartige Niederschlag wird gut gewaschen und einige Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 und dampft zum Syrup ein, den man hierauf mit Sand vermischt. Durch Aether wird dem Rückstande das Orcin entzogen. Den wässerigen Auszug des Sandes fällt man aus koncentrirter Lösung mit Alkohol, wäscht den gefällten Erythrit mit kaltem Alkohol, löst in Wasser und entfärbt mit Thierkohle (HOFMANN, *B.* 7, 512). — LUYNES (*A. ch.* [4] 2, 399) wendet die

Flechte Roccella Montagnei an und bewirkt die Zerlegung mit Kalk im geschlossenen Cylinder unter Druck bei 150°.

Krystallisirt leicht in quadratischen Prismen, wenn man die koncentrirte heiſse, wässerige Lösung mit $^1/_5$ Vol. Alkohol versetzt. Schmilzt bei 112° (LAMY). Schmelzp.: 126°; Siedep.: 329—331°; 294—296° bei 200 mm (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Spec. Gew. = 1,59 (LAMY); = 1,451 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Verbrennungswärme für 1 g = 4,075 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 292), Molekular-Verbrennungswärme = 501,7 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.*, 3, 612; BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 248). Optisch inaktiv. Molekularbrechungsvermögen = 44,46 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Schmeckt sehr süſs. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, schwache zu Erythroglucinsäure $C_4H_8O_5$. PRZIBYTEK (*Ж.* 12, 208) erhielt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Oxalsäure und Mesoweinsäure, während die Oxydation mit Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch nur CO_2 und Ameisensäure lieferte. Beim Schmelzen mit Kali werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. Wird nicht durch Bleiessig gefällt. Reducirt nicht eine alkalische Kupferoxydlösung. Beim Kochen von Erythrit mit Schwefelsäure (von 50%) entsteht Erythran (s. u.). Beim Kochen mit ClS entsteht ein bei 111,5 schmelzendes Sulfid $C_4H_8SO_4$, das aus Wasser in Nadeln krystallisirt und bei 160° bei 100 mm siedet (H., *A. ch.* [6] 7, 230). Liefert, beim Erhitzen mit P_2S_5, Thiophen. Aetzkalk löst sich reichlich in wässerigem Erythrit. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen; auf Zusatz von Alkohol fällt eine Kalkverbindung des Erythrits nieder (LUYNES). Verbindet sich direkt mit Säuren. Mit konc. HCl (oder HBr) entsteht das Dichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$ (resp. $C_4H_8Br_2O_2$). PCl_5 erzeugt Butinchlorid $C_4H_6Cl_4$. Mit HJ entsteht sekundäres Butyljodid. Bei mehrstündigem Kochen von Erythrit mit $2^1/_2$ Thln. konc. Ameisensäure bildet sich zunächst Erythritdiformiat, das bei der Destillation zerfällt in Erythrolformiat $CHO_2.C_4H_7O$, CO_2, Wasser, Butin, Crotonaldehyd und Hydrofuran C_4H_6O (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 212). Die Verbindungen des Erythrits mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen desselben mit den Säuren auf 200 bis 250° (BERTHELOT, Chimie organ. fondée sur la synthèse 2, 224). Gährt nicht mit Hefe. Bei der durch Spaltpilze, in Gegenwart von $CaCO_3$, bewirkten Gährung entstehen Bernsteinsäure und Buttersäure, neben wenig Essigsäure und Capronsäure (FITZ, *B.* 11, 1890) oder Buttersäure und Essigsäure, neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 12, 475). — $Na.C_4H_9O_4 + 2H_2O$ (FORCRAND, *Bl.* [3] 4, 490; 6, 178); $Na_2.C_4H_8O_4 + 2H_2O$; — $Na_2.C_4H_8O_4 + 2NaOH + 9^1/_2H_2O$ (F., *Bl.* [3] 6, 551). $C_4H_{10}O_4 + CH_3O.Na$; — $C_4H_{10}O_4.C_2H_5O.Na$; — $C_4H_{10}O_4.C_2H_5O.Na + 2C_2H_5.OH$ (F., *Bl.* [3] 4, 491). — $C_4H_9O_4.K + H_2O$.

Erythran $C_4H_8O_3 = O\langle^{CH_2.CH.OH}_{CH_2.CH.OH}$. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 50 g Erythrit mit 50 g H_2O und 50 g Vitriolöl (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 224). Entsteht auch bei der Destillation von Erythrit mit konc. Ameisensäure (H.). — Siedep.: 154—155° bei 18 mm. Verbindet sich mit Wasser. Verbindet sich mit HCl zu Erythritdichlorhydrin. Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Hydrofuran C_4H_6O.

Anhydrid $C_4H_6O_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Erythritdiäthyläther aus Erythritdichlorhydrin und Natriumäthylat (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 225). Entsteht auch bei der Einwirkung von reinem Aetznatron auf das Chlorhydrin, in der Kälte (H.). — Orthorhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 175°.

PRZIBYTEK (*Ж.* 19, 532) vermochte dieses Anhydrid nicht darzustellen.

Anhydrid $\overbrace{CH_2.CH}^{O}.\overbrace{CH.CH_2}^{O}$. *B.* Beim Eintragen von festem Kali in eine ätherische Lösung von Erythritdichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$ (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092). Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 138°; spec. Gew. = 1,1323 bei 0°; = 1,1132 bei 18°. Spec. Wärme bei 64,93° = 0,4399; bei 96,85° = 0,4537; Verdampfungswärme = 8,69 (KONOWALOW, *Ж.* 19, 534). Mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit, langsam in der Kälte, rasch bei 100° dabei in Erythrit übergehend. Wandelt sich, beim Erhitzen, langsam in eine polymere Form um. Verbindet sich lebhaft mit Salzsäuregas zu Erythritdichlorhydrin. Fällt Magnesiahydrat aus $MgCl_2$. Mit HCN entsteht das Nitril der Dioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_6$, mit Anilin eine Base $C_{16}H_{20}N_2O_2$. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet mit Brom ein festes Additionsprodukt $C_4H_6O_2.Br_2$. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu dem Salze $(OH)_2.C_4H_6(SO_3Na)_2$.

Bromid $C_4H_6O_2.Br_2$. *B.* Man schlieſst 86 Thle. Erythritanhydrid $C_4H_6O_2$ mit 160 Theilen Brom in ein Rohr ein, läſst dasselbe einige Stunden in kaltem Wasser stehen und erwärmt dann auf 40—50° (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3234). — Citronengelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Zersetzt sich leicht unter Abgabe von HBr.

Polymeres Anhydrid $(C_4H_6O_2)_x$. *B.* Bei 10tägigem Erhitzen, im Rohr auf 110 bis 120°, des Anhydrides $C_4H_6O_2$ mit entwässertem Glaubersalz (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3235). Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwärzt sich beim Erhitzen. Bei mehrwöchentlichem Erhitzen mit Schwefelsäure (von 2%) entsteht etwas Erythrit. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 110° langsam zu $C_4H_8Cl_2O$ (s. S. 262).

2. Pentaerythrit, 1, 3, k, k-Tetrahydroxydimethylpropan $C_5H_{12}O_4 = C(CH_2.OH)_4$.

B. Bei 1–2monatlichem Stehen von 194 g Formaldehyd mit 60 g Acetaldehyd, 9 l Wasser und 160 g Kalk, der vorher mit einem Theil des Wassers gelöscht ist (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 319). $4CH_2O + C_2H_4O + H_2O = C_5H_{12}O_4 + H.CO_2H$. Man fällt die filtrirte Lösung genau mit Oxalsäure aus und verdunstet zum Syrup. Tetragonale Krystalle. Schmilzt gegen 253°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 18 Thln. Wasser. Inaktiv. Mit HJ entstehen die Verbindungen $C_5H_{10}J_2O_2$, $C_5H_9J_3O$ und $C_5H_8J_4$. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3 entstehen Glykolsäure und Oxalsäure; mit CrO_3 entstehen Ameisensäure und CO_2.

3. Hexinalkohol $C_6H_{14}O_4$.

1. ***α-Hexylerythrit, 1, 2, 5, 6-Tetrahydroxyhexan*** $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ oder $CH_3(CH.OH)_4CH_3$. *B.* Entsteht, neben β-Hexylerythrit, bei der Oxydation von Diallyl mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 3344). *D.* Man tröpfelt allmählich eine Lösung von 77 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser zu 30 g, unter 1 l Wasser befindlichem, Diallyl. Man destillirt die flüchtigen Produkte ab, filtrirt den Rückstand, destillirt das Filtrat bis auf 200 ccm ab, sättigt es mit CO_2, konzentrirt es erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum bis zur Syrupdicke und zieht es dann mit Alkohol aus. Der alkoholische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Aether behandelt. Den hierbei ausgeschiedenen Syrup löst man in wenig Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird dann mit Kalilauge nahezu neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol gefällt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in einen Exsiccator gebracht und das Erstarrte mit Aether gewaschen, dann in absol. Alkohol gelöst und mit Aether bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisirt zunächst α-Hexylerythrit aus, während β-Hexylerythrit in Lösung bleibt. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 95,5°. Leicht löslich in Wasser, nicht leicht in absol. Alkohol, fast unlöslich in Aether.

2. ***β-Hexylerythrit*** $C_6H_{14}O_4$. *B.* Siehe α-Hexylerythrit (WAGNER, *B.* 21, 3345). Sehr hygroskopische Masse. In Alkohol und Aetheralkohol viel leichter löslich als α-Hexylerythrit. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt schwach süfs.

Dichlorhexinalkohol $C_6H_{12}Cl_2O_4$. 1. ***Divinylglykoldihypochlorit.*** *B.* Aus Divinylglykol und HClO bei 0° (GRINER, *thèse*, S. 74). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 204—206°, unter Verlust von HCl.

2. ***Dichlorhexinalkohol*** $C_6H_{12}Cl_2O_4$. Siehe Mannit S. 287; siehe Dulcit S. 289.

Dibromhexinalkohol $C_6H_{12}Br_2O_4$. Siehe Mannit; siehe Dulcit.

Chlorbromhexinalkohol $C_6H_{12}ClBrO_4$. Siehe S. 289.

4. Alkohole $C_8H_{18}O_4$.

1. ***Oktylerythrit, 1, 2, 5, 6-Tetrahydroxy-2, 5-Dimethylhexan*** $OH.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen des Oxydes $C_8H_{14}O_2$ (1 Vol.) mit (3—4 Vol.) Wasser auf 170—180° (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3244). Bei 8tägigem Kochen des Alkohols $C_8H_{16}Cl_2O_2$ mit viel Wasser und etwas K_2CO_3 (PRZIBYTEK). — Dickflüssig. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

2. ***Alkohol*** $C_8H_{18}O_4$. *B.* Das Derivat $C_8H_{15}ClO_2$ des Diisocrotyls C_8H_{14} liefert mit festem Kali ein Oxyd $C_8H_{14}O_2$, das sich mit Wasser zu dem Alkohol $C_8H_{18}O_4$ verbindet (PRZIBYTEK, *Ж.* 20, 511). Man verdunstet die wässerige Lösung bei 30—40°. Entsteht auch beim Erhitzen des Derivates $C_8H_{15}ClO_2$ mit Wasser, PbO und etwas Alkohol auf 100° (PRZ.). — Lange Prismen. Verwittert an der Luft; verliert über Vitriolöl $1H_2O$ und schmilzt dann bei 152—154°.

2. Alkohole $C_nH_{2n}O_4$ bis $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Hexonalkohol $C_6H_{12}O_4$.

Chlorhexonalkohol $C_6H_{11}ClO_4$. Siehe Quercitchlorhydrin S. 283; s. Mannit; s. Dulcit.

Bromhexonalkohol $C_6H_{11}BrO_4$. Siehe Mannit; s. Dulcit.

2. 3,4-Dihydroxy-2,5-Diketo-3,4-Dimethylhexan $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CO.C(OH.CH_3).C(OH,CH_3).CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diacetyl $CH_3.CO.CO.CH_3$ mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 (PECHMANN, *B.* 21, 1421). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96°. Nicht unzersetzt flüchtig. Oxydirt sich sehr leicht (durch $FeCl_3$, $HgCl_2$) zu Diacetyl, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung, in der Kälte.

3. Limonetrit $C_{11}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(OH)_4$. *B.* Man tröpfelt (5 l) Chamäleonlösung (von 1%) zu einem Gemisch von (65 g) Limonen und (1 l) Wasser (G. WAGNER, *B.* 23, 2315). Man versetzt das Filtrat vom MnO_2 mit (40 g) Magnesiumsulfat und destillirt im Dampfstrom. Den Destillationsrückstand dampft man ein und extrahirt ihn dann mit Aether. — Feine, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191,5—192°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether. Schmeckt schwach süfs.

E. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

I. Alkohole $C_5H_{12}O_5 = OH.CH_2(CH.OH)_3.CH_2.OH$.

1. ***Arabit.*** *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Arabinose $C_5H_{10}O_5$ mit Natriumamalgam (KILIANI, *B.* 20, 1234). Die Lösung muss durch verd. H_2SO_4 stets neutral gehalten werden. — Warzen. Schmelzp.: 102°. Inaktiv. Schmeckt süfs. Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol von 90%, sehr wenig in kaltem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

2. ***Xylit.*** *B.* Bei der Reduktion von Xylose (BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 740). — Liefert mit HJ sek. Amyljodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$.

2. Rhamnit $C_6H_{14}O_5 = CH_3(CH.OH)_4.CH_2.OH$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten 10procentigen Lösung von Rhamnose mit Natriumamalgam (mit $2\frac{1}{2}$% Na) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3103). Man hält die Reaktion während der ersten Hälfte der Operation schwach sauer und später ganz schwach alkalisch. — Trikline Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 121°. Destillirt z. Th. unzersetzt. $[\alpha]_D = +10,7°$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aceton, fast unlöslich in Aether.

3. Quercit $C_6H_{12}O_5 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(OH).CH(OH)\\CH(OH).CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CH.OH$. (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 1; HOMANN, *A.* 190, 282). *V.* In den Eicheln (BRACONNOT, *A. ch.* [3] 27, 392; DESSAIGNES, *A.* 81, 103). — *D.* Die zerkleinerten Eicheln werden mit kaltem Wasser erschöpft und der wässerige Auszug im Vakuum, bei höchstens 40°, verdunstet. Man fügt dann Bierhefe hinzu, zur Zerstörung des beigemengten Zuckers (DESSAIGNES, *J.* 1854, 628) und fällt Gerbstoffe u. s. w. durch Bleiessig aus. Das Filtrat behandelt man mit H_2S und verdunstet zur Krystallisation. Der ausgeschiedene Quercit wird aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Sind demselben Mineralsalze beigemengt, so muss er aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden (P.).

Monokline Prismen (SENARMONT, *J.* 1857, 505). Spec. Gew. = 1,5845 bei 13° (P.) Schmelzp.: 225° (P.); 234° (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). Verbrennungswärme für 1 g = 4,330 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *Bl.* 48, 703); für 1 Mol. = 710,1 Cal. (B., R., *A. ch.* [6] 13, 341). $[\alpha]_D = +24,16°$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 12° 9% und bei 20° 11% Quercit. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heifsem Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Quercitlösung bei 20° (P.).

Thle. Quercit in 100 Thln. Lösung.	Spec. Gew.	Thle. Quercit in 100 Thln. Lösung.	Spec. Gew.
2,0	1,0136	9,13	1,0436
4,8	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0558

Quercit verliert bei 100° langsam Wasser und geht in einen Körper $C_{24}H_{46}O_{19}$ über. Erhitzt man Quercit bei 20 mm auf etwa 240°, so zerfällt er in Wasser und ein nadelförmiges Sublimat $C_{12}H_{22}O_9$. Dasselbe schmilzt bei 228—230°, löst sich viel weniger in Wasser als Quercit, ist in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether. Der bei höchstens 250° erhaltene Retortenrückstand entspricht der Formel $C_{24}H_{46}O_{19}$ und enthält eine kleine Menge Quercitan. Erhitzt man Quercit weiter (im Vakuum) auf 280—290°, so sublimiren Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$, Chinon und Hydrochinon, und zugleich entstehen: ein in Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp.: 101—102°), ein bei 215° schmelzender körniger Körper und vielleicht Pyrogallol (P.). — Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) liefert geringe Mengen Schleimsäure und Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$ (KILIANI, SCHEIBLER, *B.* 22, 518). Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° bilden sich, unter Wasserstoffentwickelung, Chinon, Hydrochinon, CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malonsäure und Essigsäure (P.). Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. Bei längerem Kochen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) werden Benzol, Phenol, Hexan, Chinon und Hydrochinon gebildet (P.). Mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) scheint bei 100° Quercitbromhydrin zu entstehen. Erhitzt man das Gemenge auf 160—165°, so erhält man Phenonchinon, gebromte Chinone $C_6H_2Br_2O_2$ und $C_6HBr_3O_2$, Phenol u. a. Verbindet sich mit (bis zu) 5 Mol. einer einbasischen Säure. — Bierhefe ist auf Quercit ohne Wirkung. In Gegenwart eines Schizomyceten und Calciumcarbonat erfolgt aber Gährung und Bildung von Buttersäure, jedoch nicht von Alkohol (FITZ, *B.* 11, 45).

$2C_6H_{12}O_5.CaSO_4 + 2H_2O$. Krystallwarzen, wenig löslich in schwachem Alkohol. Hält bei 100° $1H_2O$ zurück (P.). — $2C_6H_{12}O_5.BaO + 2H_2O$. Amorph. löslich in Alkohol und Wasser (D.).

Quercitan $C_6H_{10}O_4$. *B.* Beim Verseifen von salzsaurem Quercitan $C_6H_9O_3Cl$ mit Baryt (PRUNIER). — Nicht krystallisirbar. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei mehrtägigem Erhitzen von Quercit mit koncentrirter Salzsäure auf 100°. Man verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum und erhält zunächst eine Krystallisation von Quercit. Die Mutterlauge schüttelt man mit Aether und erhält, beim Verdampfen desselben, körnig-krystallinisches Monochlorhydrin (PRUNIER). — Schmelzp.: 198—202°. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Salzsaures Quercitan $C_6H_9ClO_3$. *B.* Entsteht neben Quercitmonochlorhydrin (PRUNIER). Die wässerige Lösung, aus welcher durch Aether das Monochlorhydrin ausgezogen wurde, reinigt man durch Schütteln mit Chloroform und verdampft sie dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in absolutem Alkohol. — Zähe Masse, unlöslich in Aether, löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt sehr süfs. Zerfliefslich. Geht, beim Behandeln mit Baryt in Quercitan über.

Trichlorhydrin $C_6H_7Cl_3O_2$. *B.* Bei zwölfstündigem Erhitzen von Quercit mit koncentrirter Salzsäure auf 120—140° (PRUNIER). Vom Produkte destillirt man $^4/_5$ ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 155°.

Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$. *B.* Beim Erhitzen des Trichlorhydrins mit Salzsäure (PRUNIER). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4. 1, 4, 6, 7-Pentahydroxyheptan $C_7H_{16}O_5 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben einem Alkohol $C_7H_{11}(OH)_3$, bei der Oxydation von Diallylcarbinol mit einer neutralen Chamäleonlösnng von (1%) (DUBINIEWICZ, *Ж.* 21, 467). Man treibt unangegriffenes Diallylcarbinol mit Wasserdampf über, dampft den Rückstand bei 40—50° ein und behandelt ihn dann mit Alkohol (von 96%). Das Triacetat dieses Alkohols $C_7H_{11}O(C_2H_3O_2)_3$ erhält man beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat $(C_3H_5Br_2)_2.CH(C_2H_3O_2)$ mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, *A.* 185, 138; DIJEW, *J. pr.* [2] 35, 17). — Flüssig. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt rein süfs.

F. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff.

Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$.

Die Alkohole $C_6H_{14}O_6$ nähern sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ihr allgemeines Verhalten entspricht dem des Pinits und Quercits. Es sind feste, krystallisir-

bare, nicht flüchtige Körper, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich. Sie sind sehr beständig und vertragen eine Hitze von 200°, ohne sich zu zersetzen. Sie gähren nicht mit Hefe, reduciren nicht alkalische Kupferoxydlösung, bräunen sich nicht beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien und werden von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert.

I. Mannit $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH_2.OH$. 1. d-*Mannit.* V. Ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche; von PROUST 1806 (*A. ch.* [1] 57, 143) entdeckt. Am meisten in der Manna, dem eingedickten Safte der Manna-Esche (Fraxinus ornus L.), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird. [Die Manna, welche den Juden, nach ihrer Auswanderung aus Aegypten, als Brot diente, fliefst (nach EHRENBERG 1823) aus den Zweigen von Tammarix gallica var. mannifera EHRENB. (2. B. Moses, 16, V. 14, 21, 31; 4. B. Moses, 11, V. 7). Sie enthält, nach MITSCHERLICH, einen schleimigen Zucker, aber keinen Mannit. Die den Juden vom Himmel gefallene Manna rührt von der Mannaflechte (Sphaerothallia esculenta Nees ab Esenb.) her. Bei massiger Anhäufung derselben entsteht ein Mannaregen. Die Flechte ist essbar.]

Mannit findet sich im Sellerie (Apium graveolens L.) (PAYEN, *A.* 12, 60); in Canella alba (MEYER, REICHE, *A.* 47, 234); in Laminaria saccharina u. a. Seegräsern (STENHOUSE, *A.* 51, 349); in Pilzen (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 49, 293; DÖPPING, SCHLOSSBERGER, *A.* 52, 117; MÜNTZ, *A. ch.* [5] 8, 56); in den Wurzeln von Aconitum Napellus (SMITH, *J.* 1850, 535); in den Blättern (ROUSSIN, *J.* 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, *J.* 1857, 503) von Syringa vulgaris; in den Oliven (LUCA, *J.* 1861, 740; 1862, 505). Agaricus integer enthält 19—20% der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1635). — Im Hundeharn bei Fütterung mit Roggenbrot; (das Brot enthält bereits Mannit) (JAFFÉ, *H.* 7, 297). — *B.* Bei der Milchsäuregährung des Zuckers (LIEBIG, *J.* 1874/78, 466), namentlich wenn man die Flüssigkeit sauer werden lässt (PASTEUR, *J.* 1857, 511). Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, wobei 100 Thle. Zucker 51,1 Thl. Mannit und 45,5 Thle. Gummi liefern (PASTEUR, *J.* 1861, 728). Bei der Reduktion von invertirtem Rohrzucker (LINNEMANN, *A.* 123, 136), Glykose (BOUCHARDAT, *Bl.* 16, 38), Lävulose (KRUSEMANN, *B.* 9, 1465) und d-Mannose (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1808) durch Natriumamalgam. — *D.* Man kocht den getrockneten Schwamm Agaricus integer wiederholt mit Alkohol aus (THÖRNER). — Man löst 1 Thl. Manna in $^1/_2$ Thl. Wasser, klärt mit Eiweifs und filtrirt siedend heifs. Der ausgeschiedene Mannit wird abgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepresst, in 6—7 Thln. heifsem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt (RUSPINI, *A.* 65, 203). — Zur Abscheidung (Nachweis) von Mannit eignet sich dessen unlösliche Verbindung mit Benzaldehyd (MEUNIER, *B.* 22 [2] 8).

Nadeln oder rhombische Prismen (SCHABUS, *J.* 1854, 627). Dimorph (ZEPHAROVICH, *Bl.* 49, 263). Schmelzp.: 166° (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 76; LANDOLT, *Ph. Ch.* 4, 366). Verbrennungswärme für 1 g = 3,939 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 292), 4,0012 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 456). Spec. Gew. = 1,521 bei 13° (PRUNIER, *Bl.* 28, 556); = 1,486 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Optisch-inaktiv oder sehr schwach linksdrehend: $[\alpha]_D = -0,25°$. Bei Gegenwart von Borax wird Mannit stark rechtsdrehend (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 440). In einer Lösung, die in 100 Thln. 10 Thle. Mannit und 12,8 Thle. wasserfreien Borax enthält, ist $[\alpha]_D = +22^1/_2°$. Bei einem Gehalt von 8% Mannit und 8% NaOH ist $[\alpha]_D = -3,4°$ (MÜNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 566; vgl. KLEIN, *Bl.* 29, 357). Aus der elektrischen Leitungsfähigkeit schliefst MAGNANINI (*Ph. Ch.* 6, 67), dass in wässerigen Lösungen, die Mannit und Borsäure enthalten, eine Verbindung von 3 Mol. Borsäure und 1 Mol. Mannit existirt.

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 15,6 Thle. und bei 23° 18,5 Thle. Mannit (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 301); bei 14° 13,0 Thle. (KRUSEMANN, *B.* 9, 1467); bei 16,5° 16,07 Thle. (WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 14° 0,07 Thle.; 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,8985) bei 15° 1,2 Thle. (BERTHELOT); 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,905) bei 14° 1,58 Thle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Aether.

Sublimirt bei längerem Schmelzen zum Theil unzersetzt. Bei 200° verliert Mannit nur langsam Wasser und geht dabei zum kleineren Theile in Mannitan über; in zugeschmolzenen Röhren kann Mannit ohne erhebliche Zersetzung sogar auf 250° erhitzt werden. Geht bei 280° in Mannitan $C_6H_{12}O_5$ über. Liefert, bei der Destillation mit Natron, eine kleine Menge Isomannid $C_6H_{10}O_4$. Eine gröfsere Menge dieses Körpers bildet sich bei der Destillation von Mannit im Vakuum. — Von koncentrirter Salpetersäure wird Mannit in d-Mannozuckersäure, Oxalsäure (BACKHAUS, *J.* 1860, 522) und Traubensäure (CARLET, *J.* 1861, 367) übergeführt. Daneben entstehen Lävulose und Mannose $C_6H_{12}O_6$. Unter den Oxydationsprodukten des Mannits durch Salpetersäure finden sich auch Zuckersäure, ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ und wahrscheinlich Glykolsäure (DAFERT, *B.* 17, 228). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitromannit. Platinmohr oxydirt den in Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$ und Lävulose. Giebt, beim Behandeln mit Braunstein und

Schwefelsäure, Ameisensäure und Akroleïn (BACKHAUS). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entstehen CO_2, Oxalsäure, wenig Ameisensäure, Weinsäure (HECHT, IWIG, *B.* 14, 1760), Erythritsäure $C_4H_8O_5$ (H., I., *B.* 19, 469) und Dioxyisocitronensäure $C_6H_8O_9$ (PABST, *J.* 1880, 611). Mit verd. Chamäleonlösung erhält man Lävulose (DAFERT, *B.* 19, 912). Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuertem, Mannit entstehen Ameisensäure, Oxalsäure, eine syrupförmige, unbeständige, zweibasische Säure $C_6H_8O_8$ (Erythritsäure $C_4H_8O_5$?), Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen (identisch mit Mannitose?) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 316). Liefert bei der trocknen Destillation mit NH_4Cl Mannitin $C_6H_8N_2$. Beim Schmelzen mit Aetzkali werden dieselben Produkte erhalten (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton u. s. w.) wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das nur mit Wasserdämpfen flüchtige Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. Es ist flüssig und wird von HJ, schon beim Kochen, reducirt. $C_6H_{14}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_6Cl_4 + 8HCl + 6POCl_3$ (BELL, *B.* 12, 1273). Mit PJ_3 wird CH_2J_2 gebildet (BUTLEROW, *A.* 111, 247). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhält man sekundäres Hexyljodid. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Reducirt, selbst bei Siedehitze, nicht die Lösungen von $HgCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$; reducirt aber Silberoxyd oder Silberacetat (HIRZEL, *A.* 131, 54). Beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure entsteht ein Ameisensäureester des Mannits oder des Mannitans, der aber leicht in Ameisensäure und Mannit zerfällt. Durch Destillation des Gemenges kann leicht Ameisensäure dargestellt werden (LORIN, *Bl.* 24, 437). Erhitzt man Mannit mit Ameisensäure, so entstehen zunächst Mannitanformiate und dann Isomannid $C_6H_{10}O_4$, ein dickes Oel $C_6H_8O(OH)_2$ (HENNINGER, *B.* 7, 264 — Siedep.: 157° bei 17 mm) und eine Flüssigkeit C_6H_8O (Siedep.: 107—109°, spec. Gew. = 0,9396 bei 0°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol) (FAUCONNIER, *J.* 1885, 1210). — Mannit verbindet sich mit Basen (namentlich Erden) und mit Säuren. Mannit (und Dulcit) werden durch ammoniakalisches-Kupfersulfat gefällt (Trennung von Gummi u. s. w.) (GUIGNET, *B.* 22 [2] 687). Die Säureester des Mannits sind sehr unbeständig. Erhitzt man Mannit mit (organischen) Säuren auf 200° und darüber, so erhält man nur Ester des Mannitans; diese liefern, beim Verseifen, zunächst nur Mannitan. Mannit verhindert die Fällung von Eisenoxyd u. s. w. durch Alkalien (H. ROSE).

Mannit wird von Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit faulem Käse und Calciumcarbonat in Berührung, werden aber CO_2, Wasserstoff, Milchsäure und viel Alkohol gebildet (BERTHELOT, *J.* 1856, 661). Bei der Gährung durch faulende Testikel oder Pankreas entsteht eine Zuckerart ($C_6H_{12}O_6$?), welche der Alkoholgährung (durch Hefe) fähig ist (BERTHELOT). Bei der Gährung durch Schizomyceten, in Gegenwart von $CaCO_3$ und wenig Ammoniaksulfat, Phosphaten etc. treten Alkohol, Normalbutylalkohol (FITZ, *B.* 10, 281) und Buttersäure, neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bernsteinsäure auf (FITZ, *B.* 11, 43). In einer Gährung, welche durch einen keulenförmigen Bacillus hervorgerufen wurde, erhielt FITZ (*B.* 11, 1895) Alkohol, Ameisensäure und eine Spur Bernsteinsäure. Bei der durch den Bacillus butylicus bewirkten Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$, liefern 100 Thle. Mannit: 10,2 Thle. Butylalkohol, 35,4 Thle. Buttersäure, 0,4 Thle. Milchsäure und 0,01 Thl. Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 15, 876). Bei der Gährung durch einen besonderen Spaltpilz aus Kuhkoth wurden Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure gebildet (FITZ, *B.* 16, 845). Durch Bacterium aceti wird Mannit in Lävulose umgewandelt. Bei der Gährung durch den Bacillus ethaceticus und den Pneumococcus (FRIEDLÄNDER) entstehen wesentlich Aethylalkohol, Essigsäure, CO_2, Wasserstoff und wenig Ameisensäure (SUDBOROUGH, MILLAR, *Soc.* 59, 270). Aehnlich verläuft die Gährung durch ein besonderes Ferment (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 273). $3C_6H_{14}O_6 = 2CO_2 + 4H + 4C_2H_5(OH) + 2H.CO_2H + CH_3.CO_2H + C_4H_6O_4$ (Bernsteinsäure).

Mannitan $C_6H_{12}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit auf 200° oder bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure in einem langhalsigen Kolben (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 306). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mannit (s. u. amorphes Mannitan). Beim Kochen von mannitsulfonsaurem Baryum mit Wasser (ALECHIN, *Ж.* 16, 383). Das in allen diesen Reaktionen gebildete Mannitan ist ein Gemenge von Isomannid u. a. Körpern (Mannitäther?) (ALECHIN).

Amorphes Mannitan. Entsteht in den soeben angeführten Fällen. — Halbfeste Masse; fliefst bei 100° wie Oel. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Schwach rechts drehend (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 102). Zerfliefst an der Luft. Geht bei längerem Kochen, schneller bei Gegenwart von Alkali oder Bleioxyd, in Mannit über, doch ist die Umwandlung eine unvollständige.

VIGNON (*A. ch.* [5] 2, 459) erhitzte 1 Thl. Mannit zwei Stunden lang mit ½ Thl. koncentrirter Schwefelsäure auf 120—125°, sättigte das fortwährend heifs gehaltene Ge-

misch mit $BaCO_3$ und zog das Produkt mit Alkohol aus. Er erhielt auf diese Weise ein zerfliefsliches, zähes **Mannitan** von starkem Drehungsvermögen nach rechts. Es löste sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung, wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt und ging, selbst bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Baryt, nicht in Mannit über. Von Salpeterschwefelsäure wurde es in explosives, stark rechts drehendes Nitromannitan übergeführt.

Beim Erhitzen von Mannit mit wenig Wasser auf 287° entsteht nur amorphes Mannitan, neben Mannitäther (VIGNON).

Krystallisirtes Mannitan. Bleibt das mit Salzsäure bereitete Mannitan einige Monate in einer trocknen Atmosphäre stehen, so erfüllt es sich mit Krystallen, die man von der syrupartigen Mutterlauge durch Waschen mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol befreit (BOUCHARDAT). — Monokline Tafeln. Stark linksdrehend. Wenig löslich in kaltem Alkohol; Wasser von 15° löst $^1/_4$ seines Gewichtes. Geht, beim Kochen mit Wasser, rasch in Mannit über.

Augenscheinlich erhält man dasselbe krystallisirte Mannitan in kleiner Menge durch zweistündiges Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit $^1/_4$ Thl. Wasser auf 280°, neben Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11}$ (VIGNON). Man löst den Röhreninhalt in Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 120°. Derselbe wird hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch Mannit abgeschieden wird. Der Alkohol hinterlässt einen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen Krystalle von Mannitan bilden, deren Abscheidung man durch Zusatz von absolutem Alkohol befördert. — Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol. Sie sind stark linksdrehend.

Mannitan verbindet sich, beim Erhitzen, mit Säuren und liefert zusammengesetzte Aether. Dieselben Ester, und nicht Derivate des Mannits, erhält man beim Erhitzen von Mannit mit (organischen) Säuren auf 200°. Diese Ester sind meist amorph, löslich in Aether und zerfallen, beim Verseifen durch Alkalien oder Erden, in Säuren (resp. deren Salze) und Mannitan, welches durch die Wirkung der Base theilweise in Mannit übergeht.

Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = (C_6H_{13}O_5)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit ($^1/_4$ Thl.) Wasser auf 280—287° (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 468). — *D.* Siehe krystallisirtes Mannitan. Zähes Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Baryt unverändert. Giebt, beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure, dieselbe Sulfonsäure wie Mannitan. Geht, beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 295°, vollständig in amorphes Mannitan über.

Mannid $C_6H_{10}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 312; LIEBERMANN, *B.* 17, 874). — Dicker Syrup, sehr löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Sehr zerfliefslich. Siedet nicht unzersetzt bei 297—317° (L.). Geht beim Stehen an der Luft theilweise in Mannit über. Liefert ein flüssiges Acetylderivat.

Isomannid $C_6H_{10}O_4 = OH.CH_2.\overset{-O}{CH}.CH.\overset{-O}{CH}.CH.CH_2.OH$ (?). *B.* Bei der Destillation von Mannit im Vakuum (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 119). — *D.* Man kocht je 200 g Mannit mit 2000 g roher Salzsäure 24 Stunden lang am Kühler, lässt dann erkalten und destillirt die abfiltrirte Lösung aus dem Wasserbade im Vakuum. Es hinterbleibt ein Syrup, der nach vierzehntägigem Stehen im Exsikkator Krystalle von Isomannid absetzt. Man behandelt das Produkt mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher das Isomannid ungelöst lässt, destillirt das Filtrat davon und erhitzt den Rückstand, in Portionen von 150 bis 200 g im Vakuum, unter allmählicher Steigerung der Temperatur und der Verdünnung. Das Destillat wird filtrirt und dann destillirt. Sobald das Thermometer auf 150° gestiegen ist, setzt man die Destillation im Vakuum fort. Das hierbei bei 160—190° Destillirende wird im Vakuum fraktionnirt und der bei 176° (bei 30 mm) siedende Antheil, nach dem Erstarren, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Grofse, monokline, etwas zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 87°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°; siedet unzersetzt bei 176° bei 30 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol. Für die wässerige, sechsprocentige Lösung ist $[\alpha]_D = 91,36°$; für die dreiprocentige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = 94,06°$. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Natriumamalgam, Zn und verdünnte H_2SO_4, sowie $POCl_3$ sind ohne Einwirkung. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_6H_8O_2.Cl_2$. Brom entwickelt, in der Wärme, HBr. Verbindet sich mit höchst koncentrirter HCl, beim Erhitzen im Rohr, zu Mannitdichlorhydrin. Mit KOH und Alkyljodiden entstehen Aether $C_6H_9O_4.R$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Mono- und dann ein Diacetylderivat.

Chlorid $C_6H_8O_2.Cl_2$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Isomannid mit 2 Thln. PCl_5 (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 123). — Hexagonale Tafeln, Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 49°. Siedep.: 143° bei 43 mm. Wird von alkoholischem Kali bei 150° und von PCl_5 bei 125° nicht angegriffen. Natriumamalgam oder Zinkstaub und H_2SO_4 sind ohne Wirkung.

β-**Mannid** $C_6H_{10}O_4$. *B.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$ mit Natriumamalgam (SIWOLOBOW, *Ж.* 16, 378; *A.* 233, 374). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 119°. Siedet fast unzersetzt bei 205—210° bei 16 mm. Sublimirt bei 140° in langen, feinen Nadeln. Für p = 2,55 ist $[\alpha]_D = 94°$. 100 Thle. der bei 15° gesättigten wässerigen Lösung halten 60 Thle.; 100 Thle. der Lösung in Alkohol halten bei 0° 4,8 Thle. und bei 12° 6,8 Thle. (S.). Unlöslich in Aether. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° unverändert. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung.

Verbindung $C_{12}H_{18}O_7$. Wurde von GEUTHER (*A.* 221, 59) in einer käuflichen Buttersäure aufgefunden. Diese Säure enthielt eine in Wasser leicht und eine in Wasser schwer lösliche Modifikation dieser Verbindung. Beide Modifikationen waren gummiartig.

Verbindungen von Mannit mit Basen. UBALDINI, *A. ch.* [3] 57, 213; HIRZEL, *A.* 131, 50. — $Na.C_6H_{13}O_6 + 4C_2H_5.OH$. Krystalle (FORCRAND, *B.* 25 [2] 198). — $Na.C_6H_{13}O_6 + C_2H_5O.Na$ (F.). — Mannitkalk. Kalkhydrat löst sich in wässeriger Mannitlösung viel leichter als in Wasser (Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 173 und *J.* 1856, 636). — $3CaO.4C_6H_{14}O_6$. *D.* Man löst 66 g $Ca(OH)_2$ und 200 g Mannit in 600 ccm Wasser, filtrirt nach zwei Tagen und fällt mit Alkohol (von 81%). — Harziger Niederschlag; ist bei 100° wasserfrei (H.). Nach UBALDINI kommt dem Niederschlag die Formel $CaO.C_6H_{14}O_6 + 2H_2O$ zu. Er verliert bei 100° alles Wasser und wird durch CO_2 zerlegt. Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung soll sich erst Mannit und dann die krystallinische Verbindung $CaO.2C_6H_{14}O_6$ ausscheiden. — $SrO.2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$ (U.); ist vielmehr $SrO.4C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) zusammengesetzt (H.). — $BaO.2C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) (H.). — $C_6H_8Pb_2O_5$. *B.* Beim Fällen von Mannit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Trocknen des Niederschlages bei 130° (FAVRE, *Berz. Jahresber.*, 25, 557). — $Pb_2O_4.C_6H_8O_2 + (Pb.NO_3)_2$ (bei 130°). *D.* Man versetzt eine 80° warme Lösung von 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Bleinitrat mit 3 Mol. NH_3 (SMOLKA, *M.* 6, 199). — Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 1,103 Thle. wasserfreies Salz. Durch CO_2 wird das Salz in Mannit, $PbCO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ zerlegt.

Verbindungen von Mannit mit Mineralsäuren (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 105).
Dichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit Salzsäure (B., *A. ch.* [5] 6, 114). Aus Isomannid und höchst koncentrirter HCl, im Rohr, bei 100° (FAUCONNIER *Bl.* 41, 121). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Mannit mit 10 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) 20 Stunden lang auf 105—107° und verdunstet dann die Lösung bei 40° zum Syrup. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, abgepresst und aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt (SIWOLOBOW, *A.* 233, 369). — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. $[\alpha]_D = -3,75°$. Löslich in 22 Thln. Wasser von 14° (B.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 15° 2,4 Thle. und bei Siedehitze 15,5 Thle. (S.). Die Lösung wird von Silberlösung nicht gefällt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Mannitanchlorhydrin. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Aether. Wird von Natriumamalgam erst in Mannitandichlorhydrin und dann in *β*-Mannid $C_6H_{10}O_4$ übergeführt.

Mannitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. Mannitdichlorhydrin mit 100 Thln. Wasser. Man neutralisirt mit K_2CO_3, verdampft und zieht, aus dem Rückstande, das Chlorhydrin durch Aether aus (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 118). — Kleine Beimengungen verhindern das Festwerden außerordentlich. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Aether. Stark rechtsdrehend. Verbindet sich mit koncentrirter Salzsäure bei 100° zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Mannitan.

Mannitandichlorhydrin $C_6H_{10}Cl_2O_3$. *B.* Bei 50—60stündigem Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 10—15 Thln. höchst koncentrirter Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *J.* 1856, 661). — Krystalle. Löslich in Aether. Sublimirt fast unzersetzt. Liefert, beim Behandeln mit Kalk, Mannitan.

Mannitdibromhydrin $C_6H_{12}Br_2O_4$ (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 120). Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heißem Wasser. Wird, beim Kochen mit Wasser, rasch zersetzt in HBr und Mannitanbromhydrin, resp. Mannitan. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°, in Mannitdichlorhydrin über.

Mannitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *B.* Beim Kochen von Mannitdibromhydrin mit Wasser (B., *A. ch.* [5] 6, 122). — In jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Rechtsdrehend.

Mannitantetramin $C_6H_{16}N_4O = C_6H_8O(NH_2)_4$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Mannithexanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 583). Die ausgefällte schwarze, halbflüssige Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Wasser. Entwickelt mit Kali Ammoniak.

2. ***l-Mannit.*** *B.* Beim allmählichen Eintragen (innerhalb (12 Stunden) von 60 Thln. Natriumamalgam (mit 2,5% Na) in die Lösung von 1 Thl. l-Mannose $C_6H_{12}O_6$ in 10 Thle. Wasser (E. FISCHER, *B.* 23, 375). Man neutralisirt von Zeit zu Zeit die Lösung durch verd. H_2SO_4. Entsteht ebenso durch Reduktion von Metazuckersäureanhydrid (KILIANI, *B.* 20, 2715). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, viel leichter in heifsem Methylalkohol. Die wässerige Lösung ist, in Gegenwart von Borax, stark linksdrehend.

3. ***i-Mannit (α-Akrit).*** *B.* Bei der Reduktion von Akrose (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 100) oder von i-Mannose (E. FISCHER, *B.* 23, 383) durch Natriumamalgam. — Feine Platten. Schmelzp.: 168°. Die wässerige Lösung bleibt, auch auf Zusatz von Borax, inaktiv. Aeufserst leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Bei der Oxydation durch verd. HNO_3 entsteht i-Mannose.

2. Dulcit (Melampyrit) $OH.CH_2.C(OH)_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ (MAQUENNE, *Bl.* 48, 723). *V.* In einer aus Madagaskar bezogenen Manna von unbekannter Abkunft (LAURENT, *A.* 76, 358; 80, 345; JACQUELAIN, *A.* 80, 345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (HÜNEFELD, *A.* 24, 241; EICHLER, *J.* 1856, 665; GILMER, *A.* 123, 372; WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480). In der Cambialschicht der Zweige von Evonymus europaeus (KUBEL, *J.* 1862, 481). — *B.* Beim Behandeln von Milchzucker oder Galaktose mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68). — *D.* Die Manna von Madagaskar ist fast reiner Dulcit. Es genügt, dieselbe aus Wasser umzukrystallisiren.

Monokline Säulen. Schmelzp.: 188,5°. Spec. Gew. = 1,466 bei 15° (EICHLER). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. (GILMER), bei 16,5° 2,94 Thle. (WANKLYN, ERLENMEYER). Löslich in 1362 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,835) bei 15° (E.). Unlöslich in Aether. Optisch inaktiv. Verbrennungswärme für 1 g = 3,908 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 292); = 4,0062 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 456). Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Mannit. Giebt, bei der Destillation mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure, sekundäres Hexyljodid. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe u. s. w. Unterscheidet sich von Mannit hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, wobei Schleimsäure und daneben Traubensäure (CARLET, *A.* 117, 143) entstehen. Bei der Oxydation durch Brom und Sodalösung entsteht ein Körper $C_6H_{12}O_6$ (?) (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3390). Giebt mit PCl_5 etwas mehr Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$ als Mannit (BELL, *B.* 12, 1274). Verbindet sich mit Säuren und einigen Basen Wird von Bacterium aceti nicht angegriffen, während Mannit durch diesen Pilz zu Lävulose oxydirt wird (BROWN, *Soc.* 51, 638). Auch der Bacillus ethaceticus und Pneumococcus (FRIEDLÄNDER) bewirken keine Gährung (Unterschied von Mannit) (SUDBOROUGH, MILLAR, *Soc.* 59, 270). Gegen gewisse Fermente verhält sich Dulcit genau wie Mannit (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 273). Die Säureverbindungen bilden sich meist unter Wasseraustritt, doch giebt Dulcit mit einigen Haloïdsäuren auch Additionsprodukte. Erfolgt die Einwirkung der Säuren in hoher Temperatur (200°), so resultiren nicht Ester des Dulcits, sondern solche des Dulcitans.

$C_6H_{14}O_6 + CaCl_2$ (bei 100°). Pulver. Unlöslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 265).

Dulcitan $C_6H_{12}O_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf 200° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 209). — Zähflüssiger Syrup. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Verflüchtigt sich merklich bei 120°. Geht, beim Erhitzen mit Baryt auf 160° oder auch bei längerem Stehen an feuchter Luft, zum Theil in Dulcit über. — Die Ester des Dulcitans entstehen beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf 200°. Sie sind amorph und liefern, beim Verseifen durch Alkalien oder Erden, Dulcitan.

Dulcid $C_6H_{12}O_4$. *B.* Beim Behandeln von Dulcitdichlorhydrin oder Dulcitanchlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 181). — Geschmackloses Gummi, löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68 u. 145). $C_6H_{14}O_6.BaO + 7H_2O$. *B.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (LAURENT). — — Vier- oder sechsseitige Säulen. Verliert über Schwefelsäure $3\frac{1}{2}$ H_2O und ist bei 140° $C_6H_{12}BaO_6$ zusammengesetzt (GILMER). — $C_6H_{14}O_6.3PbO$ (bei 100°). *B.* Durch Fällen von Dulcit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER). — $C_6H_{14}O_6.3CaO$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag; wird beim Trocknen grün (EICHLER).

Chlorwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HCl + 3H_2O$. *B.* Beim Lösen von Dulcit in höchst koncentrirter Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf 0° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 168). — Große Krystalle. Lässt sich unzersetzt aus koncentrirter Salzsäure umkrystallisiren. Verwittert sofort an der Luft. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit.

Dulcitdichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$. *D.* Man erhitzt 48 Stunden lang 1 Thl. Dulcit oder besser Dulcitanchlorhydrin mit 10—22 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 174). — Kleine Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei 180° und ebenso beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in HCl und Dulcitanchlorhydrin. Giebt mit gesättigter Salzsäure bei —10° ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 100° Dulcitamin. PCl_5 erzeugt öliges Dulcitantrichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$ (?).

Dulcitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *B.* Beim Kochen von Dulcitdichlorhydrin mit Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 178). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulcitdichlorhydrins wird im Wasserbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe, über Schwefelsäure, gebracht. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab und löst sie in Aether. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 90°. Verliert bei 290° Salzsäure und Wasser. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure (auch mit HBr) zu Dulcitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, zum Theil, in Salzsäure und Dulcitan. Durch wässerige Alkalien ist diese Verseifung eine vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Dulcitamin.

Bromwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HBr + 3H_2O$. *D.* Wie die Chlorwasserstoffverbindung (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 170). — Krystalle, etwas beständiger als Chlorwasserstoffdulcit.

Dulcitdibromhydrin $C_6H_{12}Br_2O_4$. *B.* Aus 1 Thl. Dulcit und 10 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 182). — Kleine Tafeln. Verliert oberhalb 100° Bromwasserstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. Wird beim Kochen mit wässerigen Alkalien erst in Dulcitanbromhydrin und dann in Dulcitan übergeführt.

Dulcitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *B.* Beim Auflösen von Dulcitdibromhydrin in heißem Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 184). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100° leicht zu Dulcitdibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht, unter diesen Umständen, Dulcitdichlorhydrin. Wird von Wasser oder wässerigen Alkalien bei 100° in HBr und Dulcitan gespalten.

Dulcitantetrabromhydrin $C_6H_8Br_4O$. *B.* Bei 48stündigem Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 100°. Man verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus (BOUCHARDAT, *A ch.* [4] 27, 186). — Sehr dickflüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in Dulcitan oder Dulcit übergeführt werden.

Dulcitchlorbromhydrin $C_6H_{12}BrClO_4$. *D.* Man erhitzt eine Stunde lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 12 Thln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 190). — Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und Dulcitan. Geht, beim Erhitzen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure auf 100°, in Dulcitdichlorhydrin über.

Jodwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HJ + 3H_2O$. *D.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei gewöhnlicher Temperatur (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 172). — Große Krystalle. Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei 100°.

Dulcitamin $C_6H_{15}NO_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorhydrine und Bromhydrine des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 197). — *D.* Man erhitzt sechs Stunden lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 10 Thln. alkoholischem Ammoniak auf 100°, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Zur alkoholischen Lösung fügt man das doppelte Volumen Aether, wodurch salzsaures Dulcitamin gefällt wird. — Das freie Dulcitamin wird aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden. Es ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisiren schwer. — $C_6H_{15}NO_5.HCl$. Lange Nadeln; fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt nur schwer aus diesen Lösungen. — $(C_6H_{15}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Aether.

3. Isodulcit (Rhamnose) $CH_3.[CH.OH]_4.CHO + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Quercitrin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 362), Xanthorhamnin (LIEBERMANN, HÖRMANN,

A. 196, 323), Sophorin und Rutin (?) (P. FÖRSTER, *B.* 15, 215), Naringin (W. WILL, *B.* 18, 1316) oder Hesperidin (WILL, *B.* 20, 1187) mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht, neben Phloretin, beim Kochen von Glycyphyllin mit verd. H_2SO_4 (RENNIE, *Soc.* 49, 863). — *D.* Man kocht Xanthorhamnin mit verdünnter H_2SO_4, filtrirt vom Rhamnetin ab, sättigt das Filtrat mit $BaCO_3$ und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup. Ein Theil des Isodulcits krystallisirt aus. Die Mutterlauge wärmt man an und setzt allmählich heifsen absoluten Alkohol hinzu, so lange noch zusammenballende Flocken gefällt werden. Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (L., H.; vgl. MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 90).

Grofse monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Spec. Gew. = 1,4708 bei 20°/4° (RAYMAN, *Bl.* 47, 670). $[\alpha]_D = +8,07°$ (26,04 g gelöst in 100 ccm Wasser bei 17°); = 9,4° (RAYMAN, KRUIS, *Bl.* 48, 634). Drehungsvermögen der alkoholischen Lösungen: RAYMAN, *B.* 21, 2049. 100 Thle. Wasser lösen bei

18°	19°	21°	26°	30°	40°
56,67	57,11	60,78	66,17	69,97	108,85

Thle. Isodulcit. 100 Thle. Holzgeist lösen 54 Thle. Isodulcit (RAYMAN, *B.* 21, 2049). 10 ccm FEHLING'scher Lösung werden von 0,0524 g Isodulcit reducirt. Gährt nicht mit Hefe. Verliert bei 100° $1H_2O$ und wandelt sich in amorphes Isodulcitan $C_6H_{12}O_5$ um, das beim Lösen in Wasser wieder in Isodulcit übergeht. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnit $C_6H_{14}O_5$ reducirt. Wird von Salpetersäure zu Trihydroxyglutarsäure $C_5H_8O_7$, Oxalsäure, CO_6 und Ameisensäure (WILL, PETERS, *B.* 22, 1697), von Brom zu Isodulcitonsäure $C_6H_{12}O_2$ oxydirt. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht (1 Mol.?) Essigsäure (HERZIG, *M.* 8, 227). Bildet mit Isoamylalkohol ein Alkoholat $C_5H_{11}O_4.CH(O.C_5H_{11}).OH$. Mit Ammoniak und Acetessigester entsteht Rhamnodiazin $(C_9H_{16}NO_4)_2$. Liefert mit Phenylhydrazin ein Derivat $C_{18}H_{22}N_4O_3$. Beim Kochen mit verd. HCl entstehen Ameisensäure und Humin (RAYMAN). Beim Destilliren mit verd. H_2SO_4 entsteht 1,4-Methylfurfurol. Liefert mit Anilin einen Körper $C_{12}H_{17}NO_4$ (R., K. *Bl.* 48, 633).

Isodulcitnatrium $C_6H_{12}O_6.Na_2$. *D.* Beim Versetzen einer Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1186). — Krystallinisches Pulver. — Eine alkoholische Isodulcitlösung giebt mit alkoholischem Bleizucker einen Niederschlag (L., H.).

Isodulcitisoamylat $C_{11}H_{24}O_5 = C_5H_{11}O_4.CH.(OC_5H_{11}).OH$ (bei 140°). *B.* Beim Erhitzen von Isodulcit mit Isoamylalkohol (RAYMAN, *B.* 21, 2050). — Syrup. Löslich in Aether.

Rhamnodiazin $(C_9H_{16}NO_4)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Methylalkohol mit NH_3 und (2 Mol.) Acetessigester (RAYMAN, CHODOUNSKY, *B.* 22, 304). $C_6H_{12}O_5 + 2NH_3 + 2C_6H_{10}O_3 = (C_9H_{16}NO_4)_2 + 3H_2O$. Man krystallisirt das Produkt erst aus Alkohol, dann aus heifsem Wasser um. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 186°. Löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Aether, Ligroïn und CS_2. Aus der Lösung in Eisessig krystallisirt Rhamnose heraus. Reducirt FEHLING'sche Lösung und neutrale Silberlösung. CH_3J erzeugt Methylamin. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht ein Körper $C_{14}H_{22}N_2O_7$.

Körper $C_{14}H_{22}N_2O_7$ (?). *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) Rhamnodiazin mit (2 Mol.) alkoholischer Salzsäure (RAYMAN, POHL, *B.* 22, 3248). — Prismen.

Rhamnoseoxim $C_6H_{12}O_4:N.OH$. *B.* Bei dreitägigem Stehen von Rhamnose mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (JACOBI, *B.* 24, 697). Man verdunstet die Lösung im Vakuum bei 45°. — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 127—128°; für eine Lösung von 2,4658 g Oxin in 25 ccm Wasser ist $[\alpha]_D = +13,6°$. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

4. Sorbit $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Vogelbeeren (J. BOUSSINGAULT, *A. ch.* [4] 26, 376; (HITZEMANN, TOLLENS, *B.* 22, 1048). In Birnen, Aepfeln, Mispeln (VINCENT, DELACHANAL, *B.* 22 [2] 264). — *A.* Entsteht, neben Mannit, beim Behandeln von Lävulose (E. FISCHER, *B.* 23, 3684), Glykose (MEUNIER, *B.* 23 [2] 566) oder Sorbin (VINCENT, DELACHANAL, *B.* 23 [2] 567) mit Natriumamalgam. Bei der Reduktion von l-Gulose (FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 2144). — *D.* Der ausgepresste Vogelbeersaft wird der Alkoholgährung überlassen und der erhaltene Vogelbeerwein mit Bleiessig ausgefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdunstet es zum Syrup. Nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäfs scheidet es Krystalle aus. — Zur Abscheidung und Nachweise des Sorbits eignet sich seine (unlösliche) Verbindung mit Benzaldehyd (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 431; vgl. VINCENT, DELACHANAL, *B.* 22, [2] 264).

Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem. Liefert mit HJ β-Hexyljodid. Mit Bromwasser entsteht Glykose. Inaktiv. Gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

5. Rhamnohexit $C_7H_{16}O_6 = CH_3.(CH.OH)_5.CH_2.OH$. *B.* Durch Reduktion einer gekühlten wässerigen Lösung von Rhamnohexose mit Natriumamalgam (E. Fischer, Piloty, *B.* 23, 3106). — Kleine Prismen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 173° $[\alpha]_D = +14°$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Holzgeist und Alkohol. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

G. Alkohol mit sieben Atomen Sauerstoff.

Mannoheptit (Perseït) $C_7H_{16}O_7$. *V.* In den Früchten, Samen und Blättern von Laurus persea L. (Müntz, Marcano, *A. ch.* [6] 3, 279; Maquenne, *A. ch.* [6] 19, 5). — *B.* Bei der Reduktion des Anhydrides der Mannoheptonsäure durch überschüssiges Natriumamalgam (und verd. H_2SO_4) (E. Fischer, *B.* 23, 936). Durch Reduktion von (4 g) Mannoheptose $C_7H_{14}O_7$ mit (50 g) Natriumamalgam (von 2,5% Na) (Fischer, Passmore, *B.* 23, 2231). — *D.* Die Samen von Laurus persea werden zerrieben und systematisch mit Wasser von 60° ausgelaugt. Man fällt den wässerigen Auszug durch (nicht überschüssigen) Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft dann zum Syrup ein und fällt durch Holzgeist den Perseït aus (M.). Der auskrystallisirte Perseït wird abgepresst, erst aus Wasser und dann zweimal aus Alkohol (von 90°) umkrystallisirt. — Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 188° (kor.). 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 14° —6,3, bei 18° —6,9, bei 35° —19,3, bei 46,5° —33, bei 74° —44 g Perseït (M., M.). 1 Thl. löst sich bei 18,4° in 18,6 Thln. Wasser (M.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem. Die wässerige Lösung ist optisch-inaktiv; eine vierprocentige, mit Borax gesättigte Lösung ist rechtsdrehend (= 0,55°). Verliert bei 250° Wasser, ohne sich stark zu färben. Beim Kochen mit HJ (und Phosphor) entstehen Heptyljodid und Heptin C_7H_{12}. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mannoheptose. Bei der Oxydation durch Bromwasser entstehen Glykose und Lävulose. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

H. Alkohol mit acht Atomen Sauerstoff.

d-Mannoktit $C_8H_{18}O_8$. *B.* Durch Reduktion von Mannoktose mit Natriumamalgam (E. Fischer, Passmore, *B.* 23, 2235). — Mikroskopische Täfelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 258° (kor.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

V. Einfache und gemischte Aether.

Als Aether bezeichnet man die Verbindungen der Alkohole unter sich. $CH_3.OH + CH_3.OH = CH_3.O.CH_3 + H_2O$. Es sind also gewissermafsen Anhydride der Alkohole, doch gelingt es nur sehr schwer, die Aether der einatomigen Alkohole, durch Erhitzen mit reinem Wasser, wieder in die Alkohole überzuführen. Dies erfolgt viel leichter unter Anwendung von Säuren (s. u.). Werden durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so entstehen die einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. Die Aether der einatomigen Alkohole bilden sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einwirkung von Alkyljodiden (Williamson, *A.* 77, 38) oder überhaupt Ester unorganischer Säuren (Beilstein, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole mit koncentrirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine kontinuirliche und verläuft nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebildete Aetherschwefelsäure wird aber, in höherer Temperatur, von dem Alkohol zersetzt. 2. $C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. (Williamson, *A. ch.* [3] 40, 98). Theoretisch könnte daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten Menge Alkohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Theil zu SO_2 reducirt würde. Hat man die Reaktion mit einem

Alkohol (z. B. Aethylalkohol begonnen und lässt später einen anderen Alkohol (z. B. Isoamylalkohol) zufliefsen, so destillirt erst Aethylisoamyläther über und später blos Isoamyläther. I. $C_2H_5.HSO_4 + C_5H_{11}.OH = C_2H_5.O.C_5H_{11} + H_2SO_4$. II. $2C_5H_{11}.OH + H_2SO_4 = C_5H_{11}.HSO_4 + H_2O + C_5H_{11}.OH = C_5H_{11}.O.C_5H_{11} + H_2O + H_2SO_4$.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt. Es existiren nur Aether von primären und sekundären Alkoholen.

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als Wasser und darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von grofser Beständigkeit: Ammoniak, Alkalien und verdünnte Säuren, sowie P_2O_5 sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_5 in der Kälte. Natrium entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und wasserfrei sind. Koncentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Alkylschwefelsäuren. Schwefelsäureanhydrid bildet Schwefelsäure- und Isoäthionsäureester. Aether mit primären Radikalen werden von ein- oder zweiprocentiger Schwefelsäure bei 150° nicht angegriffen. Aether mit sekundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher Behandlung, in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Salpetersäure und Chromsäure wirken oxydirend und liefern dieselben Oxydationsprodukte, die aus den Alkoholen mit dem gleichen Alkyl entstehen. Chlor wirkt lebhaft ein unter Bildung von Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Alkohol und Jodid. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als Jodid aus. $C_3H_7.O.C_2H_5 + HJ = C_2H_5J + C_3H_7.OH$. Namentlich bei CH_3-haltigen Aethern erfolgt diese Reaktion leicht (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden sich direkt mit einigen Metallchloriden.

Experimentaluntersuchung über die Geschwindigkeit der Bildung von Aethern aus Alkyljodiden und Natriumalkoholaten, Einflufs der Temperatur u. s. w.: HECHT, CONRAD, *Ph. Ch.* 3, 450; 4, 299; CONRAD, BRÜCKNER, *Ph. Ch.* 4, 631.

Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten, specifischen Gewichten und specifischen Volumen der Aether $C_nH_{2n+2}O$ mit normalen Alkylen: DOBRINER, *A.* 243, 11.

Nomenklatur der Aether. Die Aether entstehen durch Austausch von Wasserstoff gegen Sauerstoff in Kohlenwasserstoffen. Man kann sie nach demselben Principe benennen, wie die Azokörper (BEILSTEIN).

$CH_3.O.C_2H_5$	$\overset{4}{C}H_3.\overset{3}{C}H_2.\overset{2}{C}H(OC_2H_5).\overset{1}{C}H_2Cl$	$\overset{3}{C}H_3.\overset{2}{C}H.\overset{1}{C}H_2$ (—O— zwischen 2 und 1)
Methan-Oxy-Aethan	Aethan-2-Oxy-1-Chlorbutan	1,2-Oxypropan.

A. Derivate der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

I. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methyläther $C_2H_6O = (CH_3)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Schwefelsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 12; KANE, *A.* 19, 166) oder mit Borsäureanhydrid (EBELMEN, *A.* 57, 328). — *D.* 1,3 Thle. Holzgeist werden mit 2 Thln. koncentrirter H_2SO_4 auf 140° erhitzt. Man leitet das Gas in konc. H_2SO_4 (welche davon 600 Volume absorbirt) und tropft in die schwefelsaure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). *D. im Grofsen*: TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Gas. Siedet bei —23,65° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Absolute Siedetemperatur: 129,6° (NADESCHDIN, *Ж.* 15, [2] 27). Spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). 1 Vol. Wasser löst bei 18° 37 Vol. Methyläther (D., P.). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 344,2 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 185). Molekularbrechungsvermögen = 20,42 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der bei 2° siedenden Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241). Verhalten gegen Chlor: REGNAULT, *A.* 34, 29.

Chlormethyläther $C_2H_5ClO = CH_2Cl.OCH_3$. *B.* Beim Zusammenbringen von Chlor mit überschüssigem Methyläther im diffusen Tageslicht (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171). — *D.*: KLEBER, *A.* 246, 97. — Siedep.: 59,5° bei 759 mm. Zersetzt sich mit Wasser in HCl, Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak erzeugt Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei 117—118° siedendes Acetat $CH_2(OC_2H_3O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, analog dem Chlormethyläther, zerlegt wird.

s-Dichlormethyläther $C_2H_4Cl_2O = (CH_2Cl)_2O$. *B.* Bei vorsichtigem Zusammenbringen von Methyläther mit Chlor im diffusen Tageslicht (REGNAULT, *A.* 34, 31). Trioxymethylen absorbirt sehr langsam trockenen Chlorwasserstoff unter Bildung von s-Dichlormethyläther (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 473). — Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,315

bei 20°. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in HCl und Trioxymethylen (BUTLEROW, *Z.* 1865, 618).

s-Tetrachlormethyläther $C_2H_2Cl_4O = (CHCl_2)_2O$. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,606 bei 20° (REGNAULT).

Perchlormethyläther $C_2Cl_6O = (CCl_3)_2O$. *B.* Beim Behandeln von Tetrachlormethyläther mit Chlor an der Sonne (REGNAULT, *A.* 34, 33). — Siedep.: 100°; spec. Gew. = 1,597. Die Dampfdichte = 4,67 (REGNAULT) entspricht nur der halben Molekularformel. Es tritt also offenbar, beim Destilliren, eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$), und erklärt sich auch daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

s-Dibrommethyläther $C_2H_4Br_2O = (CH_2Br)_2O$. *B.* Beim Ueberleiten von trocknem HBr über festes Trioxymethylen (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 472). — Flüssig. Siedep.: 148,5 bis 151,5°. Raucht an der Luft. Reizt die Augen zu Thränen. Wird von Wasser in HBr und Formaldehyd zerlegt. Beim Erhitzen mit Trioxymethylen und Wasser auf 140° entstehen $CH_3.Br$ und Ameisensäure.

s-Dijodmethyläther $C_2H_4J_2O = (CH_2J)_2O$. *B.* Trocknes Trioxymethylen absorbirt begierig trocknes Jodwasserstoffgas; entsteht auch beim Einleiten von HJ in rohen Formaldehyd (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 470). — Flüssig. Siedep.: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Wird von Natrium, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Einleiten von trocknem NH_3 in die ätherische Lösung entsteht ein Niederschlag $(CH_2J.NH_3)_2O$, der durch Wasser oder Alkohol zersetzt wird.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

1. **Aethyläther (Aether, Schwefeläther, Aethyloxyd)** $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$. *B.* Der Aethyläther wurde zuerst von VAL. CORDUS (1540) aus Alkohol und Vitriolöl dargestellt (oleum vitrioli dulce). FROBENIUS nannte ihn (1730) Schwefeläther. VAL. ROSE zeigte, dass der Aether keinen Schwefel enthält. SAUSSURE (*Gilbert's Ann.* [1808] 29, 132; *A. ch.* [1] 89, 273) und besonders DUMAS und P. BOULLAY (*A. ch.* [2] 36, 294) ermittelten die Zusammensetzung des Aethers. BOULLAY (*Gilbert's Ann.* [1813] 44, 270) stellte Aether aus Alkohol mit Phosphorsäure und Arsensäure dar; DESFOSSES (*A. ch.* [2] 16, 72) benutzte dazu Fluorbor, MASSON (*A.* 31, 63) — $ZnCl_2$, KUHLMANN (*A.* 33, 97, 192) — $SnCl_4$ und andere Metallchloride. Beim Erhitzen von Alkohol mit trocknem Salmiak auf 260—400° (BERTHELOT, *A.* 83, 110). Aus alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat und Aethyljodid (WILLIAMSON, *A.* 77, 38; 81, 77). Aus Alkohol und HCl, HBr oder HJ bei 200—240°; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ oder Chromalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385). $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ und $C_2H_5Cl + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache beruht die Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure verlieren. Beim Erhitzen der Alkohole mit HCl u. s. w., unter gewöhnlichem Druck, entstehen höchstens Spuren von Aether, während mit H_2SO_4 die Bildung von Aether eine kontinuirliche ist. Es erklärt sich dies aus der Unbeständigkeit der Aetherschwefelsäuren einerseits und ihrer geringen Flüchtigkeit andererseits. Mit HCl(HBr, HJ) entstehen aber sehr beständige Chloride, die nur bei einer Temperatur (mit den Alkoholen) in Wechselwirkung treten, welche weit höher liegt als der Siedepunkt der Chloride. Aus Aethylbromid oder Aethyljodid und HgO (REYNOSO). Aus Aethyljodid und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 458). — *D.* Man mengt 9 Thle. koncentrirte H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), erhitzt zum Kochen und lässt langsam Alkohol nachfliefsen, wobei die Temperatur der siedenden Mischung zwischen 130—140° gehalten werden muss. Die gröfste Ausbeute an Aether wird erhalten, wenn das Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol auf 140—145° erhitzt wird. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Ausbeute ab; bei 160° entweicht sehr viel SO_2 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 243). Der überdestillirte Aether wird, zur Entfernung von SO_2, mit Kalkmilch geschüttelt und rektificirt. Die letzten Spuren beigemengten Wassers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung (LIEBEN [*A. Spl.* 7, 218] räth 20—30 mal mit immer erneuten kleinen Mengen Wasser zu schütteln) und Destilliren über Natrium oder P_2O_5. Wasserhaltiger Aether färbt sich, beim Schütteln mit gepulvertem Rosanilinacetat, roth (SQUIBB, *J.* 1885, 1162). — Käuflicher Aether hält Vinylalkohol C_2H_4O (s. d.) beigemengt. — Ueber das bei der Aetherbereitung im Grofsen als Nebenprodukt gebildete „leichte Weinöl s. S. 125.

Reiner Aether erstarrt bei —129° krystallinisch und schmilzt bei —117,4° (OLSZEWSKI, *M.* 5, 128). Siedep.: 34,97° (REGNAULT); 34,6° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,6950 bei 34,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Spec. Gew. = 0,720 08 bei 15°; 0,709 91 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 513). Spec. Gew. = 0,731 28 bei 4°/4°; 0,719 08 bei 15°/4°; 0,707 88 bei 25°/4° (SQUIBB, *J.* 1885, 1162). Ausdehnungskoëfficient: KOPP, *P.* 72, 228; OUDEMANS, *R.* 4, 274.

Ausdehnungskoëfficient bei verschiedenem Druck: GRIMALDI, *G.* 15, 517; 17, 24; AMAGAT, *Ph.* 2, 246. Kritische Temperatur = 194°; kritischer Druck = 35,61 Atm. (RAMSAY, YOUNG, *J.* 1886, 203). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 4,521 (R. SCHIFF, *A.* 223, 74). Brechungsvermögen: OUDEMANS, *R.* 4, 279. Molekularbrechungsvermögen = 35,82 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Sein Dampf ist sehr schwer und fliefst noch leichter als Kohlensäuregas an den Wänden der Gefäfse herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei 17,5° lösen 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. absoluter Aether lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen Volumen CS_2, so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen Aetzkali mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der Aether, bei Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). — Löslichkeit des Aethers in koncentrirter Salzsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76.

Beim Durchleiten von Aetherdampf durch glühende Röhren entstehen Aethylen, Aldehyd, Wasserstoff, Wasser (REISET, MILLON, *A. ch.* [3] 8, 290) und Methan (LIEBIG, *A.* 14, 134). Beim Durchleiten von Induktionsfunken durch, auf 250—300° erhitzten, Aetherdampf werden CO, H, CH_4, C_2H_4 und C_2H_2 gebildet (KLOBUKOW, *J. pr.* [2] 34, 126). Zerfällt, beim Glühen mit Zinkstaub, in Aethylen und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *M.* 1, 675). Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxydiren den Aether zu Essigsäure; mit Ozon entsteht Aethylsuperoxyd. Bei der Oxydation durch eine glühende Platinspirale entsteht aufserdem Hexaoxymethylensuperoxyd $(CH_2O)_6O_3$ (s. Formaldehyd). PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit koncentrirter H_2SO_4 verbindet sich der Aether zu Aethylschwefelsäure. Beim Einleiten von SO_3 in Aether entsteht zunächst Diäthylsulfat, welches durch das überschüssige Schwefelsäureanhydrid zum Theil weiter zerlegt wird in den Aethylester der Aethionsäure $C_2H_6S_2O_7$ und in wenig Methandisulfonsäure-Diäthylester $CH_2(SO_3.C_2H_5)_2$. Aether mit Wasser und einer kleinen Menge H_2SO_4 auf 150—180° erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Nach LIEBEN (*A.* 165, 136) findet Alkoholbildung aus Aether durch blofse Einwirkung von Wasser und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, jedoch äufserst langsam. Aether, bei 0° mit HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 903).

Beim Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit. Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloïde u. s. w.

Spec. Gew. von Mischungen aus Aether und Alkohol: SQUIBB, *Fr.* 26, 96.

Additionsprodukte des Aethers.

Hydrat $C_4H_{10}O + 2H_2O$. *B.* Entsteht als fester Anflug beim Filtriren einer ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb —3,5°.

Aetherbromid $C_4H_{10}O.Br_3$. Trocknes Brom verbindet sich, in der Kälte, mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind $C_4H_{10}O.Br_3$; sie schmelzen bei 22°, zerfliefsen an der Luft und zersetzen sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 70—80°, in HBr, $C_2H_5.Br$, Bromal und ein bei 175° siedendes, in Wasser unlösliches Oel $C_4H_5Br_3O_2$ (Verbindung von Aldehyd und Bromal) (SCHÜTZENBERGER, *A.* 167, 86).

Hydrojodid $2C_4H_{10}O + HJ$. *B.* Beim Uebergiefsen von PH_4J mit wasserhaltigem Aether (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 327). — Flüssig. Unlöslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Aether, C_2H_5J und wässerige Jodwasserstoffsäure. Beim Uebergiefsen mit Wasser entsteht C_2H_5J.

$BeCl_2.2C_4H_{10}O$. Grofse Prismen (ATTERBERG, *B.* 9, 856). — $HgBr_2.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — $TlCl_3.C_4H_{10}O.HCl + H_2O$. — $2TlBr_3.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1864, 252). — $TiCl_4.C_4H_{10}O$. Krystallinisch; Schmelzp.: 42—45°; Siedep.: 118—120°. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, 236). — $SnCl_4.C_4H_{10}O$ (KUHLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146). — $SnBr_4.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $3PCl_5.2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt sich heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gleichzeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 13, 690). — $VdOCl_3.C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20°. Wird durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5.C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 66° (WILLIAMS, *B.* 9, 1135). — $SbBr_3.C_4H_{10}O$; — $SbBr_3.2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3.C_4H_{10}O + 2H_2O$. Sehr zerfliefsliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte des Aethers (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; ABELJANZ, *A.* 164, 197; JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss mit Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt das Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:

$$\underset{2\,3\,4}{\mathrm{CHHH}}.\underset{1\,5}{\mathrm{CHH}}.O.C_2H_5.$$

Monochloräther C_4H_9ClO. 1. ***1-Monochloräther (Aldehydäthylchlorid)*** $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$. *B.* Beim Chloriren von Aether (LIEBEN). Bei der Einwirkung von (1 Mol.) PCl_5 auf Diäthylacetal oder Methyläthylacetal (BACHMANN, *A.* 218, 39). $CH_3.CH(OCH_3).OC_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + CH_3Cl + POCl_3$. Beim Sättigen eines Gemenges von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.OC_2H_5 + H_2O$. — Siedep.: 97—98°. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl, Aldehyd und Alkohol (LAATSCH, *A.* 218, 36). Ebenso wirken Alkohol und Alkalien. Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren in Aethylchlorid und eine bei 75—79° siedende, chlorhaltige Flüssigkeit (LAATSCH). Zerfällt mit koncentrirter H_2SO_4 in HCl, Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet NaCl und Acetal.

2. ***2-Monochloräther*** $CH_2Cl.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Jodäther mit Chlor, $SbCl_5$ oder besser mit ClJ (HENRY, *Bl.* 44, 459). — Flüssig. Siedep.: 107—108°; spec. Gew. = 1,0572 bei 0°.

Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$. 1. ***1, 2-Dichloräther*** $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$. *B.* Beim Chloriren von Aether (MALAGUTI, *A.* 32, 15; LIEBEN). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Chloraldehyd und Alkohol (NATTERER, *M.* 5, 496). Beim Einleiten von HCl in erwärmtes Chloracetal (NATTERER). $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_4H_8Cl_2O + C_2H_5.OH$. Aus β-Chlorvinyläthyläther $CHCl:CH.OC_2H_5$ und HCl (?) (GODEFROY, *J.* 1886, 1173).

Siedep.: 140—145°; spec. Gew. = 1,174 bei 23°. Der Dampf von Dichloräther kann unzersetzt durch ein auf 200° erhitztes Rohr geleitet werden; beim Erhitzen von Dichloräther, im Rohr, auf 180° tritt aber Verkohlung ein, unter Bildung von C_2H_5Cl (NATTERER, *M.* 5, 491). Durch Ammoniak werden Alkohol, Chloraldehyd und andere Körper gebildet (NATTERER). Zerfällt mit konc. H_2SO_4 in HCl, Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. PCl_5 bildet C_2H_5Cl und $CH_2Cl.CHCl_2$ (?) (ABELJANZ). Mit PBr_3 entsteht Aethylbromid (LIEBEN, *A.* 146, 215). Mit Wasser auf 115—120° erhitzt, zerfällt der Dichloräther in HCl und Chloraldehydalkoholat $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$, das durch fernere Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).COH$ zerlegt wird. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ und beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zusammengeschmolzenen Rohr, Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsaures Silber bildet AgCl und $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)(O.C_2H_3O)$ (BAUER, *A.* 134, 176). Wird von Natrium nicht angegriffen, wohl aber von Eisen oder Zink. Dieses wirkt sehr lebhaft ein und erzeugt HCl, C_2H_5Cl, Aethylalkohol, Chloraldehyd C_2H_3ClO, Chloraldehydalkoholat $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$ (?) und das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (WISLICENUS, *A.* 226, 263). In Gegenwart von Wasser wirkt Zink ebenfalls sehr lebhaft auf Dichloräther ein und liefert: Alkohol, Acetaldehyd, Aethyläther und Chloracetaldehyd (WISLICENUS, *A.* 226, 272).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung von Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$ (Siedep.: 141°; spec. Gew. = 0,9735 bei 0°). Durch HJ entstehen aus diesem: C_2H_5J und sekundäres Butyljodid. Mit Natriumäthylat liefert der Aethylchloräther Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$ (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 130; 133, 287). PBr_3 erzeugt aus Aethylchloräther: C_2H_5Br, $C_2H_3(C_2H_5)ClBr$ und $C_2H_3(C_2H_5)Br_2$ (LIEBEN, *A.* 146, 220).

Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5)CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ (Siedep.: 131,4° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). Dieser Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, Nr. 2, S. 234). Dichloräther und Zinkmethyl geben Methylchloräther $CH_2Cl.CH(CH_3).OC_2H_5$ (Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°). PBr_3 erzeugt aus Methylchloräther: C_2H_5Br, $C_2H_3(CH_3)ClBr$ und $C_2H_3(CH_3)Br_2$ (LIEBEN, *A.* 146, 225). Dichloräther verbindet sich lebhaft mit 3 Mol. eines ein- oder zweiatomigen Phenols. $C_4H_8Cl_2O + 3C_6H_6O = 2HCl + C_2H_5.OH + OH.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_4.OH)_2$. — $C_4H_8Cl_2O + 3C_6H_4(OH)_2 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH[C_6H_3(OH)_2]_2 + 2HCl + C_2H_5.OH$. β-Naphtol liefert abweichend ein Derivat $C_{22}H_{15}ClO$, indem blofs zwei Mol. β-Naphtol in Wirkung treten.

Beim Behandeln von Dichloräther mit koncentrirter Kalilauge entstehen Alkohol und zwei isomere Produkte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber keine Essigsäure (ABELJANZ, *A.* 164, 218).

α-$C_4H_9ClO_2$. **Chloraldehyd-Alkoholat** $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$. Siedet bei 93—95° und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei 163—165° siedendes $C_8H_{16}Cl_2O_3 = \begin{matrix} CH_2Cl.CH \\ CH_2Cl.CH \end{matrix} > O \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, welches, durch koncentrirte H_2SO_4, in Chloraldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Kondensationsprodukt, welches direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β-$C_4H_9ClO_2$. **Oxychloräther** $CH_2(OH).CHCl.O.C_2H_5$. *B.* Beim Chloriren von Aether (Jacobsen, *B.* 4, 217). — Siedet bei 151—155° und ist keiner Kondensation fähig. Durch koncentrirte H_2SO_4 wird er in HCl, Alkohol und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ gespalten.

2. ***1,1¹-Dichloräther*** s. ***Aethylidenoxychlorid*** $CH_3.CHCl.OCHCl.CH_3$.

Trichloräther $C_4H_7Cl_3O$. 1. ***1, 2, 2-Trichloräther*** $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$. Beim Chloriren von Aether (Jacobsen, *B.* 4, 217). Aus $CHCl:CH.OC_2H_5$ und Chlor (Godefroy, *J.* 1886, 1173). — Siedet nicht unzersetzt gegen 157°. Giebt mit Natriumalkoholat Dichloracetal $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, das durch koncentrirte H_2SO_4 in Alkohol und Dichloraldehyd gespalten wird.

2. ***Trichloräther*** aus Dichloracetal und PCl_5, siedet bei 167—168° (Krey, *J.* 1876, 475).

Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Arbeiten im Sonnenlicht gelingt es, sämmtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

1, 2, 2, 2-Tetrachloräther $C_4H_6Cl_4O = CCl_3.CHCl.OC_2H_5$. *B.* Aus Monochloräther und Chlor, bei Gegenwart von Jod (Würtz, Vogt, *Z.* 1871, 679). Beim Behandeln von Chloralalkoholat $CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)$ mit PCl_5 (Henry, *B.* 4, 101, 435; Paternò, Pisati, *J.* 1872, 303). Aus $CCl_2:CH.OC_2H_5$ und Chlor (Godefroy, *J.* 1886, 1174). — Siedet bei 189,7° (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0°; = 1,4182 bei 15,2°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, oder direkt mit koncentrirter H_2SO_4 in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkoholisches Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $CCl_2:CCl.OC_2H_5$. Schwefelwasserstoff, durch Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisirt $C_4H_6S_2O$ (Nadeln bei 120—123° schmelzend), in den Laugen bleibt $C_4H_6Cl_2SO$ (Schuppen, bei 70—72° schmelzend) (Malaguti, *A.* 32, 29).

Pentachloräther $C_4H_5Cl_5O$. 1. ***1, 1, 2, 2, 2-Pentachloräther*** $CCl_3.CCl_2.OC_2H_5$. Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (Busch, *B.* 11, 445). — Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 190—210°. Spec. Gew. = 1,645 (Jacobsen, *B.* 4, 217).

2. ***1, 2, 2, 2, 2¹-Pentachloräther*** $CCl_3.CHCl.OCH_2.CH_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $CCl_3.CH(OH).OCH_2.CH_2Cl$ (Henry, *B.* 7, 763). — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,577 bei 8°.

1, 2, 2, 1¹, 2¹, 2¹-Hexachloräther $C_4H_4Cl_6O = CHCl_2.CHCl.OCHCl.CHCl_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf, mit HCl gesättigten, Dichloraldehyd (Paternò, Pisati, *J.* 1871, 508). — Siedep.: 250°.

Oktochloräther $C_4H_2Cl_8O$. *B.* Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht (Roth, *B.* 8, 1017). — Campherartig riechende Krystalle; sublimirbar.

Perchloräther $C_4Cl_{10}O = (C_2Cl_5)_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (Regnault, *A.* 34, 27). Spec. Gew. = 1,900 bei 14,5° (Malaguti, *A. ch.* [3] 16, 4). Zerfällt beim Sieden: $C_4Cl_{10}O = C_2Cl_6 + CCl_3.CO.Cl$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $C_4Cl_{10}O + 2K_2S = C_4Cl_6O$ (Chloroxäthose s. S. 301) $+ 4KCl + S_2$ (M.).
Verhalten des Perchloräthers: Malaguti, *J.* 1855, 606.

Bromäther C_4H_9BrO. 1. ***1-Bromäther*** $CH_3.CHBr.OC_2H_5$. Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,0632 bei 12° (Henry, *J.* 1885, 1163). Wird von Wasser zersetzt.

2. ***2-Bromäther*** $CH_2Br.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus 2-Jodäthyläther und Brom (Henry, *J.* 1885, 1163). — Siedep.: 127—128° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,3704 bei 0°

1, 2-Dibromäther $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$. *B.* Aus Vinyläthyläther und Brom (Wislicenus, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Giebt mit Natriumalkoholat Monobromacetal $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$.

Tetrabromäther $C_4H_6Br_4O = (CH_2Br.CHBr)_2O$ (?). *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und (vier Atomen) Brom bei 100° (Kessel, *B.* 10, 1671). — Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird HBr, aber kein Aldehyd gebildet.

Oktobromäther $C_4H_2Br_8O = (CBr_3.CHBr)_2O$ (?). *B.* Beim allmählichen Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (sechzehn Atomen) Brom auf 100—210°, neben $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther (Kessel, *B.* 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst $C_4H_2Br_8O$ (Siedep.: 130—190°), dann $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 190—240°) und zuletzt $C_4Br_{10}O$ (Siedep.: 240—280°) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 450—470 mm unzersetzt bei 132—135°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser.

Perbromäther $C_4Br_{10}O$. *B.* S. Oktobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Liefert, mit Wasser, Tribromessigsäure.

2-Chlor-1, 2-Dibromäther $C_4H_7ClBr_2O = CHClBr.CHBr.OC_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlorvinyläthyläther und Brom (GODEFROY, *J.* 1886, 1173). — Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 170—180°.

1, 2, 2-Trichlor-1, 2-Dibromäther $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$. *B.* Aus Trichlorvinyläthyläther und Brom (BUSCH, *B.* 11, 446). — Erstarrt in der Kälte zu großen Krystallen, die bei + 17° schmelzen.

2-Jodäther (Aethyljodhydrin) $C_4H_9JO = CH_2J.CH_2O.C_2H_5$. *B.* Aus Glykolmonoäthyläther $OH.C_2H_4.OC_2H_5$ und PJ_3 (DEMOLE, *B.* 9, 746). Durch Erhitzen von Aethylenjodid mit Alkohol auf 70—75° (BAUMSTARK, *B.* 7, 1172). — Senfölartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 154—155°. Spec. Gew. = 1,6924 bei 0° (HENRY, *Bl.* 44, 458). Giebt mit Natriumäthylat Glykol, Diäthyläther und Vinyläthyläther.

2-Cyanäther $C_5H_9NO = CH_2(CN).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus 2-Bromäther C_4H_9BrO und KCN (HENRY, *Bl.* 44, 458). — Siedep.: 172°.

1,1¹-Diamidoäther $C_4H_{12}N_2O = (CH_3.CH.NH_2)_2O$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ in absolutem Aether scheidet sich das sehr unbeständige Salz $C_4H_{12}N_2O.2HCl$ aus, welches sehr leicht HCl verliert (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 224).

2. **Methyläthyläther** $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$. *B.* Aus Methyljodid und Natriumalkoholat oder aus C_2H_5J und $CH_3O.Na$ (WILLIAMSON, *A.* 81, 77). Bei der Einwirkung von Silberoxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Methyljodid und Aethyljodid (WÜRTZ, *J.* 1856, 563). Entsteht, neben $(CH_3)_2O$ und $(C_2H_5)_2O$, beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Methylalkohol und Aethylalkohol mit Vitriolöl auf 140° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Siedep.: 10,8°; spec. Gew. = 0,7252 bei 0° (DOBRINER, *A.* 243, 2). Absolute Siedetemperatur: 167,7° (NADESCHDIN, *Ж.* 15 [2] 27).

Methyl-1-Chloräthyläther (Aldehyd-Methylchlorid) $C_3H_7ClO = CH_3O.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein stark abgekühltes Gemenge von 1 Vol. Aldehyd und 1½ Vol. Methylalkohol (RÜBENCAMP, *A.* 225, 269). — Flüssig; raucht an der Luft. Siedep.: 72—75°; spec. Gew. = 0,996 bei 17°.

Methyl-1,2,2,2-Tetrachloräthyläther $C_3H_4Cl_4O = CCl_3.CHCl.OCH_3$. *B.* Aus Chloralmethylat $C_2HCl_3O.CH_4O$ und PCl_5 (MAGNANINI, *G.* 16, 332). — Flüssig. Siedep.: 178° (kor.); spec. Gew. = 1,54 bei 0°; 1,39 bei 100°.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

Propyläther $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$. 1. ***Normalpropyläther.*** *B.* Aus Propyljodid und Kaliumpropylat (CHANCEL, *A.* 151, 304). Aus Propyljodid und Ag_2O oder HgO (LINNEMANN, *A.* 161, 37). Beim Erhitzen von Propylalkohol mit Schwefelsäure auf 135° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 243). — Flüssig. Siedep.: 90,7° (i. D.); spec. Gew. = 0,7443 bei 21,2°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 163.

2. ***Isopropyläther.*** *B.* Aus Isopropyljodid und Silberoxyd (ERLENMEYER, *A.* 126, 306). — Siedep.: 68,5—69° (i. D.); spec. Gew. = 0,7247 bei 20,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 164.

Propylchlorjodpropyläther $C_6H_{12}ClJO = C_3H_5ClJ.O.C_3H_7$. 1. ***Chlorjodhydrinpropyläther.*** *B.* Aus Epichlorhydrin und Normalpropyljodid bei 190° (PAAL, *B.* 21, 2973). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—210°. Siedep.: 150—160° bei 150 mm.

2. ***Isopropylchlorjodpropyläther (Chlorjodhydrinisopropyläther).*** *B.* Aus Epichlorhydrin und Isopropyljodid bei 180—200° (PAAL, *B.* 21, 2972). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 208—212°. Siedep.: 155—160° bei 160 mm.

Methylpropyläther $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$. Aus $C_3H_7O.Na$ und CH_3J (CHANCEL, *A.* 151, 305). Aus $CH_2Cl.O.CH_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (HENRY, *B.* 24 [2] 858). — Siedep.: 38,9°; spec. Gew. = 0,7471 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_2 14406.t + 0,0_6 99286.t^2 + 0,0_7 58817.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 2).

Methyl-2, 3-Dibrompropyläther (Methyldibromhydrin) $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$. *B.* Aus Methylallyläther und Brom (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 185°. Zerfällt bei der Destillation über festem Natron in HBr und Methylbromallyläther $C_2H_2Br.CH_2.O.CH_3$.

Methylchlorjodpropyläther C_4H_8ClJO. 1. ***2,3-Chlorjodpropylderivat (Methylchlorjodhydrin)*** $C_3H_5ClJ.CH_2.OCH_3$. *B.* Aus Methylallyläther und Chlorjod (SILVA, *B.* 8, 1469). — Siedep.: 195—196°.

2. ***2-Chlorjodisopropylderivat*** $CH_2J.CH(OCH_3).CH_2Cl$ (?). *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 190° gleicher Moleküle Epichlorhydrin und CH_3J (PAAL, *B.* 21, 2971). — Schwere Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung gegen 200°; bei 160—170° bei 200 mm. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht stark nach Rettig.

Aethylpropyläther $C_5H_{12}O$. 1. ***Normalpropylderivat*** $CH_3.CH_2.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Entsteht, neben $(C_2H_5)_2O$, beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethylalkohol und Propylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 245). Aus $CH_2Cl.OC_2H_5$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (HENRY, *B.* 24 [2] 858). — Siedep.: 63,6°; spec. Gew. = 0,7545 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_2 13116.t + 0,0_5 26162.t^2 + 0,0_7 15617.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 4). Kritische Temperatur: 233,4° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

2. ***Isopropylderivat*** $(CH_3)_2.CH.OC_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Isopropyljodid, 2 Vol. Triäthylamin und 4 Vol. absoluten Alkohols auf 150° (REBOUL, *J.* 1881, 409). — Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,7447 bei 0° (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 374). Siedep.: 47—48° (REBOUL). Zerfällt, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150°, in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW).

Aethyl-2-Chlorisopropyläther (**Chloräthylin des Propylenglykols**) $C_5H_{11}ClO = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *B.* Aus Dichloräther und Zinkmethyl s. S. 295.

Aethyl-2,3-Dichlorpropyläther (**Aethyldichlorhydrin**) $C_5H_{10}Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylallyläther und Chlor (MARKOWNIKOW, *Z.* 1865, 554). — Siedep.: 165°.

Aethyl-2, 3-Dibrompropyläther (**Aethyldibromhydrin**) $C_5H_{10}Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethylallyläther und Brom (MARKOWNIKOW, *Z.* 1865, 554). — Siedep.: 193—195°. Durch Natriumamalgam entsteht Aethylallyläther. Wird von Zinkmethyl nicht angegriffen.

Aethylchlorbrompropyläther (**Aethylchlorbromhydrin**) $C_5H_{10}ClBrO = C_3H_5ClBr.OC_2H_5$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Aethylbromid bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238). — Siedep.: 186—188°.

Aethyl-3-Chlor-2, 3-Dibrompropyläther $C_5H_9ClBr_2O = CHClBr.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethyl-β-Chlorallyläther und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324). — Siedet unter Zersetzung gegen 220°.

Aethylchlorjodpropyläther (**Chlorjodhydrinäthyläther**) $C_5H_{10}ClJO = C_3H_5ClJ.OC_2H_5$. *B.* Aus Epichlorhydrin und C_2H_5J bei 200—220° (PAAL, *B.* 21, 2972). — Schweres Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—210°.

4. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

Butyläther $C_8H_{18}O = (C_4H_9)_2O$. 1. ***Normaler*** $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2)_2O$. Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,784 bei 0°; = 0,7685 bei 20°; = 0,7555 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 110). Siedep.: 140,9°; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_2 10723.t + 0,0_5 13297.t^2 + 0,0_8 67151.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 8).

2. ***Isobutyläther*** $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2O$. *B.* Aus Isobutyljodid und Kaliumisobutylat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 153). Entsteht nicht beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit H_2SO_4 auf 120—135° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Siedep.: 122—122,5°; spec. Gew. = 0,7616 bei 15° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 26).

3. ***Butylisobutyläther*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 131,5 bis 132°; spec. Gew. = 0,763 (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25).

4. ***Sekundärer*** $[CH(CH_3)(C_2H_5)]_2O$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkäthyl (KESSEL, *A.* 175, 50). — Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°.

5. ***Butyl-Sekundär-Butyläther*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$. Siedep.: 131—131,5°; spec. Gew. = 0,7687 bei 15° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25).

6. ***Isobutyl-Sekundärbutyläther*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$. Siedep.: 121 bis 122°; spec. Gew. = 0,7652 bei 15° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 26).

7. ***Butyl-Tertiärbutyläther*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.C(CH_3)_3$. Siedep.: 124—125° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25).

Methylbutyläther $C_5H_{12}O = CH_3.OC_4H_9$. a. Mit ***Normalbutyl.*** *B.* Entsteht auch aus $CH_2Cl.OCH_3$ und Zinkpropyl (HENRY, *Bl.* [3] 7, 150). — Siedep.: 70,3°; spec.

Gew. = 0,7635 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_2 12112.t + 0{,}0_5 41791.t^2 + 0{,}0_8 19136.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 3).

b. Mit ***Isobutyl.*** Flüssig. Siedep.: 59° bei 741 mm (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 439).

Aethylbutyläther $C_6H_{14}O = C_4H_9.O.C_2H_5$. 1. ***Aethylnormalbutyläther.*** Siedep.: 91,7° bei 742,7 mm; spec. Gew. = 0,7694 bei 0°; = 0,7522 bei 20°; = 0,7367 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 167). Siedep.: 91,4°; spec. Gew. = 0,7680 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_2 11062.t + 0{,}0_5 57335.t^2 - 0{,}0_7 22011.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 5).

2. ***Aethylisobutyläther.*** Entsteht nicht durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethyl- und Isobutylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 246). — Siedep.: 78—80°; spec. Gew. = 0,7507 (WÜRTZ, *A.* 93, 117).

3. ***Aethylpseudobutyläther.*** *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Pseudobutylbromid, $1^1/_2$ Vol. Triäthylamin und $2^1/_2$ Vol. absoluten Alkohols auf 100° (REBOUL, *J.* 1881, 409). — Siedep.: 68—69°.

2-Aethyl-1-Chlorbutyläther (Aethylchloräther, Chloräthylin des Butylenglykols) $C_6H_{13}ClO = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *B.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl s. S. 295.

Aethyl-1, 2-Dibromisobutyläther $C_6H_{12}Br_2O = (CH_3)_2CBr.CHBr.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethylisocrotyläther und Brom (BUTLEROW, *Z.* 1870, 525). — Oelig.

Normalpropyl-Normalbutyläther $C_7H_{16}O = C_3H_7O.C_4H_9$. Siedep.: 117,1°; spec. Gew. = 0,7773 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_2 12603.t - 0{,}0_5 15208.t^2 + 0{,}0_7 27552.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 7).

5. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Amyläther $C_{10}H_{22}O = (C_5H_{11})_2O$. 1. ***Isoamyläther*** $[(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2O$. Entsteht nicht beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Siedep.: 172,5—173° (kor.); spec. Gew. = 0,78073 bei 15°; = 0,77408 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 513; vgl. WÜRTZ, *J.* 1856, 564).

2. ***Pentyläther.*** *B.* Aus 2-Jod-3-Methylbutan und Ag_2O (WÜRTZ, *A.* 129, 366). — Siedep.: 163°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180—200° in Amylen und Amylenhydrat.

Dichlorisoamyläther $[(CH_3)_2CH.CH_2.CHCl]_2O$. Siehe Isovaleraldehyd.

Methylisoamyläther $C_6H_{14}O = CH_3.O.C_5H_{11}$ (WILLIAMSON, *A.* 81, 80). Siedep.: 91 bis 91,3° bei 765,4 mm; spec. Gew. = 0,6871 bei 91°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 561).

Aethylamyläther $C_7H_{16}O = C_2H_5.O.C_5H_{11}$. 1. ***Aethylisoamyläther*** (WILLIAMSON, *A.* 81, 82). Entsteht nicht durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethyl- und Isoamylalkohel (GUTHRIE, *A.* 105, 37; NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 246). — Siedep.: 112°; spec. Gew. = 0,764 bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439; GUTHRIE, *A.* 105, 37).

2. ***Aethylpentyläther*** $C_2H_5.O.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *B.* Aus $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_3$ (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439) oder $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3$ (KONDAKOW, *Ж.* 19, 301) und $C_2H_5.ONa$. Aus $(CH_3)_2.CJ.C_2H_5$ und alkoholfreiem $C_2H_5.ONa$ (KONDAKOW). — Siedep.: 102—103° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (R., T.). Spec. Gew. = 0,7785 bei 0°; 0,751 bei 18° (K.). Kalte, rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Spaltung unter Bildung von C_2H_5J und $(CH_3)_2.CJ.C_2H_5$.

Propylisoamyläther $C_8H_{18}O = C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 125—130° (CHANCEL, *A.* 151, 305).

6. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$.

Sekundärhexyläther $C_{12}H_{26}O = (C_6H_{13})_2O$. *B.* Aus sekundärem $C_6H_{13}J$ (aus Mannit) und Ag_2O (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 521). — Siedep.: 203,5—208,5°.

Aethylhexyläther $C_8H_{18}O = C_6H_{13}.O.C_2H_5$. 1. ***Mit normalem Hexyl.*** Siedep.: 134—137° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139).

2. ***Mit sekundärem Hexyl.*** Aus $C_6H_{13}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 241; SCHORLEMMER, *Z.* 1866, 606). — Siedep.: 132—133°; spec. Gew. = 0,776 bei 13°.

3. ***Derivat des Diäthyläthylalkohols*** $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$. *B.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 178, 14). — Siedep.: 131,1° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°; = 0,7702 bei 20°; = 0,7574 bei 40°.

7. Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$.

Normalheptyläther $C_{14}H_{30}O = (C_7H_{15})_2O$. Siedep.: 261,9°; spec. Gew. = 0,8152 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3977\,09.t - 0{,}0_6324\,17.t^2 + 0{,}0_8627\,77.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 9).

Methylheptyläther $C_8H_{18}O = C_7H_{15}.O.CH_3$. 1. ***Mit Normalheptyl.*** Siedep.: 149,8°; spec. Gew. = 0,7953 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3975\,49.t + 0{,}0_5273\,38.t^2 - 0{,}0_8425\,43.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 3).

2. ***Mit sekundärem Heptyl.*** *B.* Aus Methyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, *J.* 1853, 510). — Siedep.: 160,5—161°; spec. Gew. = 0,830 bei 16,5°.

Aethylheptyläther $C_9H_{20}O = C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. ***Mit Normalheptyl.*** Siedep.: 165° bei 748,3 mm; spec. Gew. = 0,790 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 5). Siedep.: 166,6°; spec. Gew. = 0,7949 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3987\,42.t + 0{,}0_5168\,50.t^2 + 0{,}0_8223\,51.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 5).

2. ***Mit sekundärem Heptyl.*** *B.* Aus Aethyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, *J.* 1853, 509). — Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,791 bei 16°.

Normalpropyl-Normalheptyläther $C_{10}H_{22}O = C_3H_7O.C_7H_{15}$. Siedep.: 187,6°; spec. Gew. = 0,7987 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3979\,59.t + 0{,}0_5134\,56.t^2 + 0{,}0_8197\,36.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 7).

Normalbutyl-Normalheptyläther $C_{11}H_{24}O = C_4H_9O.C_7H_{15}$. Siedep.: 205,7°; spec. Gew. = 0,8023 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3955\,85.t + 0{,}0_5112\,05.t^2 + 0{,}0_827548.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 8).

Isoamyl-Sekundärheptyläther $C_{12}H_{26}O = C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, *J.* 1853, 510). — Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 0,608 bei 20°.

6. Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$.

Normaloktyläther $C_{16}H_{34}O = (C_8H_{17})_2O$. *B.* Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,8050 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 56). Siedep.: 291,7°; spec. Gew. = 0,820 35 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3872\,01.t + 0{,}0_6370\,44.t^2 + 0{,}0_8343\,53.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 10).

Methyl-Normaloktyläther $C_9H_{20}O = CH_3O.C_8H_{17}$. Siedep.: 173°; spec. Gew. = 0,8014 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_2100\,46.t + 0{,}0_5102\,78.t^2 + 0{,}0_8409\,18.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 4).

Aethyloktyläther $C_{10}H_{22}O = C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,794 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 57). Siedep.: 189,2°; spec. Gew. = 0,8008 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_2101\,74.t + 0{,}0_6387\,90.t^2 + 0{,}0_8689\,84.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 6).

Normalpropyl-Normaloktyläther $C_{11}H_{24}O = C_3H_7O.C_8H_{17}$. Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,8039 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_2101\,46.t + 0{,}0_7828\,99.t^2 + 0{,}0_8703\,68.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 8).

Normalbutyl-Normaloktyläther $C_{12}H_{26}O = C_4H_9O.C_8H_{17}$. Siedep.: 225,7°; spec. Gew. = 0,8069 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3959\,81.t + 0{,}0_6774\,98.t^2 + 0{,}0_8255\,33.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 9).

Normalheptyl-Normaloktyläther $C_{15}H_{32}O = C_7H_{15}O.C_8H_{17}$. Siedep.: 278,8°; spec. Gew. = 0,8182 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0_3840\,81.t + 0{,}0_6790\,05.t^2 + 0{,}0_8272\,93.t^3$ (DOBRINER, *A.* 243, 10).

9. Derivate des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$.

Cetyläther $C_{32}H_{66}O = (C_{16}H_{33})_2O$. Blätter. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300° (FRIDAU, *A.* 83, 22).

Aethylcetyläther $C_{18}H_{38}O = C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, *A.* 102, 220).

Isoamylcetyläther $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

1. Derivate des Vinylalkohols $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$.

Vinyläther $C_4H_6O = (CH_2:CH)_2O$. *B.* Aus Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ und (bei 100° getrocknetem) Silberoxyd (SEMMLER, *A.* 241, 114). — Flüssig. Siedep.: 39°.

Perchlorvinyläther (**Chloroxäthose**) $C_4Cl_6O = (CCl_2:CCl)_2O$. *B.* Beim Kochen von 16 Thln. Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ mit einer Lösung von 50 Thln. K_2S in 200 Thln. Weingeist (95%) (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 19). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,652 bei 21°. Verbindet sich mit Chlor, an der Sonne, zu Perchloräther und ebenso mit Brom. Das Bromid $C_4Cl_6Br_4O$ schmilzt bei 96° (M.).

Methyl-2, 2-Dichlorvinyläther $C_3H_4Cl_2O = CH_3O.CH:CCl_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Trichloräthylen mit Natriummethylat (DENARO, *G.* 14, 117). — Flüssig. Siedep.: 109—110°; spec. Gew. = 1,2934 bei 0°; = 1,1574 bei 100°. Zersetzt sich an der Luft. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4, in Holzgeist und Dichloracetaldehyd.

Vinyläthyläther $C_4H_8O = C_2H_3.OC_2H_5$. *B.* Aus Monochloracetal und Natrium (WISLICENUS, *A.* 192, 106). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf 2-Jodäthyläther $CH_2J.CH_2.OC_2H_5$ (HENRY, *Bl.* 44, 458). — Siedep.: 35,5°. Spec. Gew. = 0,7625 bei 14,5°/17,5°. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich heftig mit Chlor zu Dichloräther. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr geringer Menge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt. Verdünnte Schwefelsäure spaltet lebhaft in Aldehyd und Alkohol.

Chlorvinyläthyläther C_4H_7ClO. 1. ***1-Chlorderivat*** $CH_2:CCl.OC_2H_5$. *B.* Aus Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). — Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,02 bei 22°.

2. ***2-Chlorderivat*** $CHCl:CH.OC_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_{12}Cl_2O_3$ (erhalten durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus $K_2Cr_2O_7$ und Alkohol) mit Zinkkupfer und Wasser (GODEFROY, *J.* 1886, 1173). — Flüssig. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,0361 bei 19°. Wird von kochender Salpetersäure zu Essigsäure und Chloressigsäure oxydirt. Wandelt sich, an feuchter Luft, allmählich in eine glasartige Masse $(C_4H_7ClO)_2 + H_2O$ um. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Dichlorvinyläthyläther $C_4H_6Cl_2O$. 1. ***1, 2-Derivat*** $CHCl:CCl.OC_2H_5$. *B.* Aus $CH_2Cl.CHCl_2$ und Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 112). Aus Trichloräthylen und alkoholischem Kali (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81). — Siedep.: 128,2° (kor.); spec. Gew. = 1,08 bei 10°. Liefert mit überschüssigem Wasser auf 180° erhitzt: HCl, C_2H_5Cl und Glykolsäure. Mit Natriumalkoholat wird äthoxylessigsaures Natrium gebildet.

2. ***2, 2-Derivat*** $CCl_2:CH.OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ mit Kalilösung (von 50%) (GODEFROY, *J.* 1886, 1174). — Flüssig. Siedep.: 145°.

Trichlorvinyläthyläther (**Aethoxyl-1, 2, 2-Trichloräthylen**) $C_4H_5Cl_3O = CCl_2:CCl.OC_2H_5$. *B.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei 100—120° (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ und alkoholischem Kali (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303; vgl. GODEFROY, *J.* 1886, 1174). — Siedep.: 154,8° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,3725 bei 0°; = 1,2354 bei 99,9° (P., P.). Geht durch überschüssiges Natriumalkoholat in Dichloressigsäureester und diäthoxylglyoxylsaures Natrium über (GEUTHER, BROCKHOFF).

Der entsprechende Methyläther $C_2Cl_3.OCH_3$ absorbirt an der Luft Sauerstoff und zerfällt dann unter Bildung von Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1839).

Dibromvinyläthyläther $C_4H_6Br_2O = CHBr:CBr.OC_2H_5$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln (innerhalb 5—7 Stunden) von 75 g Acetylendibromid in eine Lösung von 65 g KOH in 180 ccm Alkohol (von 96%) (SABANEJEW, *Ж.* 17, 173). $2CHBr:CHBr + 2KOH + C_2H_5.OH = C_2HBr_2.OC_2H_5 + 2KBr + C_2H_2 + 2H_2O$. — Flüssig. Siedep.: 170—172° (i. D.) bei 747 mm. Unlöslich in Wasser. Liefert mit Brom ein krystallisirtes Additionsprodukt.

2. Derivate des Allylalkohols C_3H_6O.

Allyläther $C_6H_{10}O = (CH_2:CH.CH_2)_2O$. *B.* Aus Allyljodid und Natriumallylalkoholat (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290). Aus Allyljodid und HgO (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 291). — Siedep.: 94,3° (i. D.); spec. Gew. = 0,8046 bei 18°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 146.

3-Dibromallyläther $C_6H_8Br_2O$ = $(CHBr:CH.CH_2)_2O$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von festem Kali auf 3-Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Flüssig. Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 1,7 bei 17°.

Methylallyläther C_4H_8O = $CH_3.O.CH_2.CH:CH_2$. Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,77 bei 11° (HENRY, *B.* 5, 455). Verbindet sich mit Brom zu $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$ (Siedep.: 185°). Mit Chlorjod entsteht bei 195—196° siedendes $C_3H_5ClJ.OCH_3$ (SILVA, *B.* 8, 1469).

Methyl-2-Bromallyläther C_4H_7BrO = $CH_2:CBr.CH_2.OCH_3$. *B.* Aus Methyldibromhydrin (aus Methylallyläther und Brom S. 297) und festem Natron, neben Methylpropargyläther (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 115—116°; spec. Gew. = 1,35 bei 10°.

Aethylallyläther $C_5H_{10}O$. a. ***Aether*** $C_2H_5.O.CH_2.CH:CH_2$. Siedep.: 62,5° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292); 64° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290); 66—67° bei 742,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 178). Kritische Temperatur: 245° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Zerfällt, beim Erhitzen mit zweiprocentiger Schwefelsäure, zum gröfsten Theil in Weingeist und Allylalkohol (ELTEKOW). Beim Sättigen mit Salzsäuregas (oder HBr) und Erhitzen erfolgt Spaltung in C_2H_5Cl und Allylchlorid (resp. C_2H_5Br und $C_3H_5.Br$) (KISCHNER, *Ж.* 22, 29). Mit HClO entsteht Aethylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OH).OC_2H_5$ (Siedep.: 230° — HENRY, *J.* 1872, 331).

b. ***Aethylisopropenyläther, 2-Aethoxylpropylen*** $C_2H_5O.C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von a- oder s-Allylen in absol. Alkohol mit festem Kali auf 170 bis 180° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 532; 44, 215). Entsteht auch aus Propylenbromid und alkoholischem Kali bei 170° (F.). — Flüssig. Siedep.: 62—63°; spec. Gew. = 0,790 bei 0°; 0,769 bei 20°. Wird von konc. HJ verharzt. Zerfällt, mit einprocentiger Schwefelsäure, sofort in Aceton und Aethylalkohol.

Aethylchlorallyläther C_5H_9ClO. 1. ***1-Chlorderivat*** $CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$ = Akroleïnäthylchlorid s. Akroleïn.

2. ***2-Chlorderivat*** $CH_2:CCl.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). Aus Aethyldichlorhydrin (Additionsprodukt von Chlor an Aethylallyläther s. oben) und Kali (HENRY, *B.* 5, 189). — Siedep.: 110°; spec. Gew. = 1,011 bei 0°; = 0,995 bei 21,5°.

3. ***3-Chlorderivat*** $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus β-Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali, neben etwas Aethylpropargyläther (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324). — Siedep.: 120—125°; spec. Gew. = 1,021 bei 0°; = 0,994 bei 25°.

Aethyl-β-Bromallyläther C_5H_9BrO. 1. ***2-Bromderivat*** $CH_2:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethyldibromhydrin und Natron (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: 130—135°; spec. Gew. = 1,26 bei 12°.

2. ***3-Bromderivat*** $CHBr:CH.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus $CHBr:CH.CH_2Br$ und $C_2H_5O.Na$ (LESPIEAU, *Bl.* [3] 6, 421). — Flüssig Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 1,47 bei 0°.

Aethyl-2-3-Dibromallyläther $C_5H_8Br_2O$ = $CHBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Propargyläthyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 234).

Aethyl-2, 3, 3-Trijodallyläther $C_5H_7J_3O$ = $CJ_2:CJ.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethylpropargyläthersilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 285). — Oel.

Aethyl-2, 3-Dibrom-3-Jodallyläther $C_5H_7Br_2JO$ = $CJBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethyljodpropargyläther und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 2~6). — Gelbes Oel.

Allylisoamyläther $C_8H_{16}O$ = $C_5H_{11}O.C_3H_5$. Siedep.: 120° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292).

3. Derivate der Alkohole C_4H_8O.

Methylisocrotyläther $C_5H_{10}O$ = $(CH_3)_2.C:CH.OCH_3$. *B.* Aus $(CH_3)_2C:CHBr$ und Natriummethylat bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 705; *Ж.* 9, 163). — Siedep.: 70—74°. Zerfällt, mit einprocentiger Schwefelsäure bei 140°, in Holzgeist und Isobutylaldehyd.

Aethylisocrotyläther $C_6H_{12}O$ = $(CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$. *B.* Aus $(CH_3)_2.C:CHBr$ und $C_2H_5O.Na$ bei 150° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524). Aus $(CH_3)_2.C:CHCl$ und $C_2H_5O.Na$ (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 495). — Siedep.: 92—94°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{12}O.Br_2$. Zerfällt, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure, in Isobutyraldehyd und Weingeist (ELTEKOW, *B.* 10, 1902).

Aethylisopropenylcarbinoläther $C_6H_{12}O$ = $CH_2:C(CH_3).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus $CH_2:C(CH_3).CH_2Cl$ und alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 505). — Flüssig. Siedep.: 78—85°.

4. Derivate der Alkohole $C_5H_{10}O$.

Aether des Valerylenhydrates (?) $C_{10}H_{18}O = (C_5H_9)_2O$. *B.* Beim Behandeln von Valerylen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht, neben Trivalerylen $C_{15}H_{24}$, eine bei 175—177° siedende, nach Pfefferminz- und Terpentinöl riechende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$ (Reboul, *Z.* 1867, 174).

Aethylvaleryläther $C_7H_{14}O = CH_3.C(C_2H_5):CH.OC_2H_5$. *B.* Aus $CH_3.C(C_2H_5):CHBr$ und alkoholischem Kali bei 150° (Eltekow, *Ж.* 9, 173; *B.* 10, 706). — Siedep.: 111—114°. Geht, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 130—140°, in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthylessigsäure über.

Aethylbromvaleryläther $C_7H_{13}BrO = C_5H_8Br.OC_2H_5$. *B.* Aus Bromamylenbromid $C_5H_9Br_3$ und alkoholischem Kali (Reboul, *A.* 133, 84). — Siedep.: 177—180°; spec. Gew. = 1,23 bei 19°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150—160° entsteht Aethylpentinyläther $C_5H_7.OC_2H_5$.

5. Derivate der Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. **Diallyläther** $C_{12}H_{22}O = (C_6H_{11})_2O$. *B.* Aus Diallylmono- oder Dihydrojodid ($C_6H_{10}.HJ$, $C_6H_{10}.2HJ$) und Ag_2O (Würtz, *A. ch.* [4] 3, 175). — Siedep.: 180°.

2. **Hexenyläther** $(C_6H_{11})_2O$. *B.* Aus Hexenyljodid $C_6H_{11}J$ und HgO; aus Natriumhexenylat $C_6H_{11}O.Na$ und Hexenyljodid (Destrem, *A. ch.* [5] 27, 58). — Nach Rettig riechendes Oel. Siedep.: 116—118°. Unlöslich in Wasser.

6. Derivat der Alkohole $C_9H_{18}O$.

Methyl-Dimethylisopropylallylcarbinoläther $C_{10}H_{20}O = C_9H_{17}O.CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Dimethylisopropylallylcarbinols und CH_3J (Kononowicz, *J. pr.* [2] 30, 400). — Flüssig. Siedep.: 169—172°; spec. Gew. = 0,8027 bei 21,6°/4°. Molekularbrechungsvermögen = 81,55. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Isobuttersäure. Mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure, Isobuttersäure, Oxalsäure und Methoxylvaleriansäure $CH_3O.C_4H_8.CO_2H$.

7. Nononaphtenyloxyd $C_{18}H_{34}O = (C_9H_{17})_2O$.

B. Aus Jodnononaphten und Silberoxyd (Konowalow, *Ж.* 22, 130). — Dickflüssig. Siedep.: 300,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8662 bei 20°.

3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

I. Derivate des Propargylalkohols $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$.

Methylpropargyläther $C_4H_6O = C_3H_3.OCH_3$. *B.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, Holzgeist und Aetzkali (Liebermann, *A.* 135, 287). Durch Kochen von $C_3H_5Br_2.OCH_3$ (aus Methylallyläther und Brom) mit alkoholischem Kali (Henry, *B.* 5, 455). — Siedep.: 61—62°; spec. Gew. = 0,83 bei 12,5° (Henry). Verbindet sich direkt mit 2 Mol. ClOH (Henry, *J.* 1881, 513). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronengelben, gallertartigen Niederschlag $C_3H_2Ag.OCH_3$, aus dem durch, Behandeln mit einer Lösung von Jod in Jodkalium,

Methyljodpropargyläther $C_4H_5JO = C_3H_2J.OCH_3$ entsteht. Dieser bildet Nadeln, die bis gegen +12° fest bleiben (Liebermann).

Aethylpropargyläther $C_5H_8O = C_3H_3.OC_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ oder Brompropylenbromid $C_3H_5Br.Br_2$ (Liebermann, *A.* 135, 278), Trichlorhydrin (Baeyer, *A.* 138, 196), Chlorpropylenbromid oder Chlordibromhydrin $C_3H_5ClBr_2$ (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 372), Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ oder Allylendibromid $C_3H_4Br_2$ (Liebermann, Kretschmer, *A.* 158, 230) mit alkoholischem Kali. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Propargylsäureäthylester $C_3HO_2.C_2H_5$ oder von Diacetylendicarbonsäureester $C_6O_4(C_2H_5)_2$ mit Zink und Salzsäure (Baeyer, *B.* 18, 2271). — *D.* Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Aetzkali, aber nur so viel Alkohol, dass dieser zur Lösung des Kalis, in der Siedehitze, eben hinreicht. Hierauf wird destillirt und der zuerst übergehende Alkohol mit $AgNO_3$ gefällt. Den Silberniederschlag übergiefst man mit NH_3, wäscht mit H_2O und destillirt ihn mit verdünnter H_2SO_4 (L., K.). — Aethyldibromhydrin $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (aus Aethylallyläther und Brom) wird mit alkoholischem Aetzkali gekocht (Henry, *B.* 5, 274). Besser ist es, Aethylallyl-Bromäther $C_2H_5O.C_3H_4Br$ mit alkoholischem Kali zu behandeln (Henry, *Ann. scient. Brux.* 1878).

Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80° (L., K.). Spec. Gew. = 0,8326 bei

20°/4° (BRÜHL, *A.* 235, 78). Brechungskoëfficient: BRÜHL, *A.* 200, 218. Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in Alkohol. Zerfällt leicht, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 140°, in Weingeist und Propargylalkohol (ELTEKOW, *B.* 10, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu Aethyldibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5$, welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wieder in $C_3H_3O.C_2H_5$ übergeht.

Salze: LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 237. — $(C_3H_2Ag.OC_2H_5)_2.AgNO_3$. *D.* Eine koncentrirte $AgNO_3$-Lösung wird tropfenweise in die alkoholische Lösung des Aethylpropargyläthers gegossen. — Krystallflitter. Löslich in sehr viel Alkohol. Geht durch Ammoniak in die amorphe Verbindung $C_3H_2AgO.C_2H_5$ über. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von AgCl wird durch Aethylpropargyläther ein weißer, käsiger Niederschlag $(C_3H_2AgO.C_2H_5)_2.AgCl$ gefällt, dem durch NH_3 alles AgCl entzogen werden kann. — $(C_3H_2O.C_2H_5)_2.Cu_2$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Die amorphe Silberverbindung $C_3H_2Ag.OC_2H_5$ giebt, beim Behandeln mit einer Lösung von Jod in KJ, den bei niederer Temperatur krystallisirenden **Aethyljodpropargyläther** $C_3H_2J.OC_2H_5$. Beim Vermischen des Silbersalzes mit ätherischer Jodlösung entsteht öliger **Aethyltrijodallyläther** $C_3H_2J_3.OC_2H_5$ (LIEBERMANN, *A.* 135, 284).

Propargylisoamyläther $C_8H_{14}O = C_3H_3.OC_5H_{11}$. Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,84 bei 12,8° (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878).

2. Derivat des Pentinylalkohols C_5H_8O.

Aethylpentinyläther $C_7H_{12}O = C_5H_7O.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (S. 303) mit alkoholischem Kali bei 150—160° (REBOUL, *A.* 133, 86). — Flüssig. Siedep.: 125—130°. Leichter als Wasser. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und Haloïdsäuren.

3. Derivate des Diallylcarbinols $C_7H_{12}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OH$.

Methyläther $C_8H_{14}O = C_7H_{11}.O.CH_3$. Siedep.: 135—136° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,8258 bei 0°; = 0,8096 bei 20°/0°. Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu β-Methoxylglutarsäure $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$ oxydirt (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 270; *Ж.* 11, 395).

Aethyläther $C_9H_{16}O = C_7H_{11}.O.C_2H_5$. Siedep.: 143—144° bei 759 mm; spec. Gew. = 0,8218 bei 0°; = 0,8023 bei 20°/0° (RIABININ).

4. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$.

Aethyläther $C_7H_{10}O = C_2H_5O.C(CH_2).CH_2.C:CH$. *B.* Aus Dichlorpentin $CH_2:CCl.CCl:CH_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 223). — Flüssig. Siedep.: 155°. Verharzt beim Aufbewahren. Fällt ammoniakalische Lösungen von $AgNO_3$ und Cu_2Cl_2. Absorbirt sehr heftig (zunächst) 4 At. Brom.

B. Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

I. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

In den zweiatomigen Alkoholen $C_nH_{2n}(OH)_2$ kann der Wasserstoff der beiden Hydroxylgruppen in derselben Weise durch Alkoholradikale vertreten werden, wie der Wasserstoff des Hydroxyls in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Man löst zunächst Natrium in dem Alkohol $C_nH_{2n+2}O_2$ auf und setzt dann das Alkyljodid hinzu. Je nachdem man ein oder zwei Atome Natrium in 1 Mol. $C_nH_{2n}(OH)_2$ aufgelöst hat, erhält man einen Mono- oder Dialkyläther.

$$OH.C_2H_4.OH + Na + C_2H_5J = OH.C_2H_4.ONa + C_2H_5J + H = OH.C_2H_4.OC_2H_5 + NaJ + H.$$
$$OH.C_2H_4.OH + Na_2 + 2C_2H_5J = C_2H_4(ONa)_2 + 2C_2H_5J + H_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2 + 2NaJ + H_2.$$

Die Bildung der einfachen Aether $C_nH_{2n}O$ aus den Alkoholen $C_nH_{2n}(OH)_2$ erfolgt aber auf eine besondere Weise. Diese Aether (Alkylenoxyde) leiten sich von den Glykolen $C_nH_{2n+2}O_2$ durch Elimination von H_2O ab. Eine direkte Wasserentziehung gelingt hier aber so wenig, wie bei der Bildung der Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Aus Glykol $C_2H_6O_2$ und $ZnCl_2$ entsteht nicht Aethylenoxyd, sondern der isomere Aldehyd $CH_3.CHO$. Man erhält die Alkylenoxyde beim Zerlegen der Haloïdester der Glykole (halogensubstituirte Alkohole) mit wässerigen Alkalien. $OH.C_nH_{2n}.Cl$

$= C_nH_{2n}.O + HCl$. Nicht nur die einfach-salzsauren Glykolester werden in dieser Weise gespalten, sondern auch die gemischten Haloïdäther, wie z. B. das Chloracetin. $C_2H_4(OC_2H_3O).Cl + 2KOH = C_2H_4.O + KCl + K.C_2H_3O_2 + H_2O$.

Die Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen (und Polyglykolen) und mit Säuren zu Estern der Glykole. Diejenigen Alkylenoxyde, welche ein tertiär (dreimal an Kohlenstoff) gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, z. B. $(CH_3)_2.C\overset{—O—}{.}C(CH_3)_2$, verbinden sich besonders leicht, schon in der Kälte, mit Wasser. Durch Natriumamalgam und Wasser gehen sie in Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ über. $C_2H_4.O + H_2 = C_2H_6O$.

Die Alkylenoxyde differiren in der Zusammensetzung von den Glykolen um ein Mol. Wasser. Es können aber auch mehrere Moleküle Glykole zusammen nur $1H_2O$ verlieren, und dann entstehen Polyglykole: $2C_2H_4(OH)_2 - H_2O = C_4H_{10}O_3$ (Diäthylenglykol). — $3C_2H_4(OH)_2 - 2H_2O = C_6H_{14}O_4$ (Triäthylenglykol) ....

Ueber Bildung und Darstellung dieser Polyglykole s. S. 260.

I. Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$.

Monäthyläther $C_4H_{10}O_2 = OH.CH_2.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Natriumglykol und C_2H_5J (Würtz, *A. ch.* [3] 55, 429). — Siedep.: 134° bei 721,5 mm; spec. Gew. = 0,926 bei 13° (Demole, *B.* 9, 745).

Gechlorter Aethylglykoläther $OH.CH_2.CHCl.OC_2H_5$ = Oxychloräther S. 296.

Diäthyläther $C_6H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 123,5° bei 758,8 mm; spec. Gew. = 0,7993 bei 0° (Würtz, *A. ch.* [3] 55, 431).

Aethylenoxyd $C_2H_4O = \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Aus Glykolchlorhydrin $C_2H_4(OH).Cl$ und Kalilauge (Würtz, *A.* 110, 125; *A. ch.* [3] 69, 317); beim Destilliren jenes Chlorhydrins über PbO oder ZnO entsteht nur Aldehyd (Kaschirsky, *B.* 10, 1104). Ein Gemenge von Aethylenbromid und Dinatriumglykol wirkt nach der Gleichung: $2C_2H_4.Br_2 + C_2H_4(ONa)_2 = C_2H_4(OH)_2 + 2NaBr + 2C_2H_3Br$ (Würtz). Chlorhydrin und Mononatriumglykol bilden bei 130° Aethylenoxyd, Glykol und wenig Diäthylenglykol (Scheitz, *Z.* 1868, 379). $C_2H_4.(OH).Cl + C_2H_4(OH)(ONa) = C_2H_4.O + C_2H_4(OH)_2 + NaCl$. Aus Aethylenjodid und Silberoxyd bei 150°; aus Aethylenbromid und Silberoxyd bei 250°; aus Aethylenbromid oder Aethylenchlorobromid und Na_2O bei 180° (Greene, *J.* 1877, 522). — *D.* Rohes Glykolmonoacetat (Siedep.: 170—185°) wird bei 100° mit HCl-Gas gesättigt und das bei 110 bis 150° übergegangene Chloracetin mit reinem Kali in einem gekühlten Kolben zerlegt (Demole, *A.* 173, 125). — Flüssig. Siedep.: 13,5° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei 0°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, entstehen Glykol und Polyäthylenglykole. Verbindet sich direkt mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu Estern des Glykols; aus Essigsäure und überschüssigem Aethylenoxyd werden daneben die Essigsäureester der Polyäthylenglykole gebildet. Aus einer Lösung von Chlormagnesium fällt Aethylenoxyd Magnesia. $2C_2H_4.O + MgCl_2 + 2H_2O = 2C_2H_5ClO + Mg(HO)_2$. Ebenso werden Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Lösungen gefällt. Mit Wasser und Natriumamalgam geht Aethylenoxyd in Weingeist über. Platinmohr oxydirt zu Glykolsäure. Mit PCl_5 entsteht Aethylenchlorid (Würtz, *A. ch.* [3] 69, 317 und 355). PJ_2 erzeugt Aethylenjodid (Girard, *Bl.* 44, 459). Mit NH_3 vereinigt sich Aethylenoxyd zu Amidoalkohol u. s. w. Beim Erwärmen von $C_2H_4.O$ mit einer Lösung von Natriumdisulfit auf 100° entsteht isoäthionsaures Natrium. Beim Erhitzen von Aldehyd mit $C_2H_4.O$ im Rohr, wird der Aldehyd verharzt (Würtz. *A.* 120, 329).

Gleiche Moleküle Aethylenoxyd und Brom bei 0° stehen gelassen, bilden Bromhydrin $C_2H_4(OH)Br$, Aethylenbromid u. a. Körper (Demole, *B.* 9, 47). Lässt man aber zwei Mol. $C_2H_4.O$ mit 1 Mol. Brom im Kältegemisch stehen, so resultiren große rubinrothe oder kleine orangegelbe Prismen $(C_2H_4.O)_2.Br_2$, die bei 65° schmelzen und bei 95° nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Durch H_2S oder besser beim Stehen mit Quecksilber wird ihnen das Brom entzogen (Würtz, *A. ch.* [3] 69, 321), unter Bildung von Dihydroxyäthylen.

Dioxyäthylen $C_4H_8O_2 = \begin{matrix}CH_2.O.CH_2\\CH_2.O.CH_2\end{matrix}$ (isomer mit Aethylenäthylidenoxyd. *B.* Aus dem Bromid des Aethylenoxyds $C_4H_8O_2.Br_2$ und Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur. Man destillirt und rektificirt über festem Aetzkali (Würtz, *A. ch.* [3] 69, 323). — Erstarrt in der Kalte krystallinisch und schmilzt bei +9°. Siedep.: 102°; spec. Gew. = 1,0482 bei 0°. Indifferent. Verbindet sich nicht mit NH_3.

Denselben Körper scheint Lourenço (*A. ch.* [3] 67, 288) aus Glykol und Aethylenbromid bei 160° erhalten zu haben, nur giebt er den Siedepunkt zu 95° an.

Ein **polymeres Aethylenoxyd** $(C_2H_4.O)_x$ entsteht bei mehrmonatlichem Stehen von Aethylenoxyd mit einem sehr kleinen Antheil geschmolzenen Chlorzinks oder auch Aetzkalis (WÜRTZ, *B.* 10, 90; *Bl.* 29, 530). Dasselbe bildet eine warzige Krystallmasse, die bei 56° schmilzt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst. FEHLING'sche Lösung wird davon nicht reducirt.

Chloräthylenoxyd C_2H_3ClO. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen von Acetylenchlorojodid mit 40—50 Vol. Wasser auf 200—220° (SABANEJEW, *A.* 216, 268). $CHCl:CHJ + H_2O = C_2H_3ClO + HJ$. — Flüssig. Siedep.: 70—80°. Schwer löslich in Wasser. Reducirt nicht kalte, ammoniakalische Silberlösung.

Bromäthylenoxyd C_2H_3BrO. *B.* Aus gebromtem Glykolbromhydrin $CHBr_2.CH_2.OH$ und Aetzkali (in methylalkoholischer Lösung) (DEMOLE, *B.* 9, 51). — Flüssig. Siedep.: 89—92°. Löst sich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

Aus Aethylenoxyd und Brom erhielt WÜRTZ, (*A. ch.* [3] 69, 326) ein nicht unzersetzt siedendes gebromtes Aethylenoxyd, das von starker Kalilauge sofort, unter Bildung von Essigsäure, zerlegt wurde.

2. Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

Chlorpropylenglykol-Aethyläther (**Aethylchlorhydrin**) $C_5H_{11}ClO_2 = C_2H_5O.CH(OH).CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und absolutem Alkohol bei 180°; aus Aethylglycidäther $C_3H_5O_2.C_2H_5$ und rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236). Aus Aethylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 5, 449; LAUCH, *B.* 18, 2287). — Siedep.: 183—185°; spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). Siedep.: 188° (R.). Wird von Aetzkali in Aethylglycidäther $C_3H_5O_2.C_2H_5$ übergeführt.

Chlortrimethylenglykol-Diäthyläther, Diäthylchlorhydrin, 1, 3-Diäthoxyl-2-Chlorpropan $C_7H_{15}ClO_2 = C_2H_5O.CH_2.CHCl.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Diäthylin und PCl_5 (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,005 bei 17°. Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin $C_3H_5O_3.(C_2H_5)_3$ übergeführt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akroleïn und 2 Vol. absolutem Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht $C_7H_{15}ClO_2$ aus. Spec. Gew. = 1,03 bei 10,5°. Giebt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin (?) (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Identisch mit Diäthylchlorhydrin (?).

Chlorpropylenglykol-Isoamyläther (**Isoamylchlorhydrin**) $C_8H_{17}ClO_2 = C_5H_{11}O.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Fuselöl bei 220°; durch Schütteln von Isoamylglycidäther $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 234). — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,0 bei 20°.

Bromtrimethylenglykoldiäthyläther (**Diäthylbromhydrin**) $C_7H_{15}BrO_2 = C_2H_5O.CH_2.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Diäthylin und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 704). — Siedep.: 195 bis 205°; Spec. Gew. = 1,258 bei 8°.

Propylenoxyde C_3H_6O. 1. ***1, 2-Gewöhnliches*** $CH_3.\overset{-O-}{CH.CH_2}$. *B.* Aus Propylenchlorhydrin und wässerigem Aetzkali (OSER, *A. Spl.* 1, 255). — Siedep.: 35°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°. Mit Alkohol und Aether mischbar. Löst sich in dem dreifachen Volumen kalten Wassers, ohne sich damit zu verbinden. Erst beim Erwärmen erfolgt Bildung von Propylenglykol (ELTEKOW, *Ж.* 14, 394). Beim Erhitzen mit $MgCl_2$-Lösung wird Magnesia gefällt. Geht mit H_2O und Natriumamalgam in Isopropylalkohol über. Liefert, bei der Oxydation durch Ag_2O, Essigsäure (LINNEMANN, *M.* 6, 369).

Linksdrehendes Propylenoxyd: LE BEL, *J.* 1881, 512.

α-**Epichlorhydrin** (**salzsaures Glycid, 3-Chlorpropylenoxyd**) $C_3H_5ClO = \overset{-O-}{CH_2.CH}.CH_2Cl$. *B.* Aus Glycerin und PCl_5 oder beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 299). Beim Behandeln von Dichlorhydrin (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221) oder Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (TOLLENS, MÜNDER, *Z.* 1871, 252) mit Kali. — *D.* Man fügt zu 550 ccm Dichlorhydrin allmählich 250 g gepulvertes Natron hinzu. Die Masse erhitzt sich, doch darf die Temperatur nicht über 130° steigen. Hierauf wird destillirt (PREVOST, *J. pr.* [2] 12, 160; vgl. FAUCONNIER, *Bl.* 50, 213). Bei dieser Reaktion wird stets ein beträchtlicher Theil des Dichlorhydrins in Glycerin übergeführt (CLAUS, *B.* 10, 557). — Flüssig. Siedep.: 117° (i. D.) bei 755,5 mm; spec. Gew. = 1,2040 bei 0°, = 1,1633 bei 50° (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 123). Siedep.: 116,56° (kor.); spec. Gew. = 1,203 13 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 207. Spec. Gew. = 1,0593 bei 115,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 99). Unlöslich in Wasser.

Bei 36stündigem Erhitzen mit $^1/_2$ Vol. Wasser auf 100° entsteht Chlorhydrin, neben wenig Dichlorhydrin und Glycerin. Verbindet sich beim Schütteln mit rauchender Salzsäure zu α-Dichlorhydrin. Noch leichter erfolgt die Einwirkung von HBr, und mit rauchender Jodwasserstoffsäure geht die Vereinigung mit äufserster Heftigkeit vor sich. SILVA (*J.* 1881, 511) beobachtete bei der Einwirkung von HJ auf Epichlorhydrin die Bildung von Normalpropylchlorid und etwas Propyljodid. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entsteht Acetochlorhydrin (REBOUL). Mit Essigsäureanhydrid bildet sich bei 180° Diacetochlorhydrin und mit Silberacetat: Diacetin. Epichlorhydrin und Acetylchlorid verbinden sich bei 100° zu Acetodichlorhydrin; daneben entstehen Ester von Polyglycerinen (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Mit koncentrirter Schwefelsäure giebt Epichlorhydrin Chlorhydrinschwefelsäure. Beim Kochen mit Natriumdisulfitlösung entsteht Chlorhydrinsulfonsäure, welche, durch weiteres Behandeln mit Natriumsulfit, in Glycerindisulfonsäure übergeht. — Epichlorhydrin verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Propylphycitdichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O_2$ (CARIUS, *A.* 134, 73). — Chlorgas erzeugt Chlorepichlorhydrin $C_3H_4Cl_2O$. Mit Brom entstehen bei 100° Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$ und Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (?). PCl_5 erzeugt Trichlorhydrin, PBr_5 giebt Chlordibromhydrin. — Gleiche Volume Alkohol und Epichlorhydrin, auf 180° erhitzt, bilden Dichlorhydrin, Diäthylin, Aethylchlorhydrin. Ebenso entstehen mit Fuselöl bei 220° Isoamylchlorhydrin und wenig Dichlorhydrin. Epichlorhydrin und Aethylbromid erzeugen bei 200° Chlorbromäthylin $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$. — Von Salpetersäure wird Epichlorhydrin in β-Chlormilchsäure übergeführt.

Natrium in eine ätherische Epichlorhydrinlösung eingetragen, liefert Allylalkohol und Glycerindiallyläther. Epichlorhydrin wird von Natriumamalgam sehr langsam angegriffen unter Bildung von Allylalkohol (TORNÖE, *B.* 21, 1290). Epichlorhydrin verbindet sich mit Blausäure bei 120° zum Nitril einer Chloroxybuttersäure. Mit K(CN) entsteht Epicyanhydrin (Nitril der Epihydrincarbonsäure), mit KCNO die Verbindung $C_4H_6ClNO_2$; mit Chlorameisenester und Natriumamalgam erhält man Epihydrincarbonsäureester. — Beim Kochen mit Kaliumacetat bildet sich Glycidacetat; beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol treten dagegen Polyglycide $(C_3H_6O_2)_n$ (Siedep.: 240–260°), und zwar wesentlich Diglycid (Siedep.: 250°) auf (RICHTER, *B.* 10, 682). — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Diäthylin (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239), neben wenig Polyglycerinäthyläther (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 309) erhalten (vgl. LAUFER, *J.* 1876, 343). — Koncentrirtes, wässeriges Ammoniak liefert die Base $C_6H_{12}ClNO_2$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht wahrscheinlich Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$ (CLAUS; vgl. R. SCHIFF, *G.* 21 [2] 4). Wasserfreies Ammoniak erzeugt die Base $(OH.C_3H_5Cl)_3N$ (vgl. HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 96). Liefert mit Hydrazin N_2H_4 einen Körper $C_3H_5O.N_2H_3$, aus dem, durch Erhitzen mit $ZnCl_2$, Pyrazol $C_3H_4N_2$ hervorgeht. Triäthylamin erzeugt das Triäthylderivat des Glycidamins. Mit Allyljodid und Zink liefert Epichlorhydrin Allylchlorpropylalkohol $C_6H_{11}ClO$.

Polyepichlorhydrin. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, wenn man Glycerin bei 180—200° im Strome trocknen Salzsäuregases erhitzt und das Produkt im Vakuum fraktionnirt (FAUCONNIER, SANSON, *Bl.* 48, 237). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109 bis 110°. Ziemlich löslich in Alkohol, äufserst leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Epichlorhydrinphosphorchlorür $C_3H_5ClO.PCl_3$. *B.* Beim Vermischen von Epichlorhydrin mit PCl_3 (HANRIOT, *Bl.* 32, 551). — Flüssig. Siedep.: 130—140° bei 100 mm. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin, HCl und phosphorige Säure zerlegt.

Epichlorhydrincyanat (Anhydrochlorhydroxypropylcarbaminsäure) $C_4H_6ClNO_2$ = $CH_2Cl.CH$——O (mit $CH_2.NH.CO$). *B.* Epichlorhydrin wird von Ag(CN)O nicht angegriffen. Kocht man aber 1 Thl. Epichlorhydrin mit 1 Thl. K(CN)O und 10 Thln. H_2O, so löst es sich, und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_4H_6ClNO_2 = C_3H_5ClO.CNHO$ (THOMSEN, *B.* 11, 2136). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 106°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 150° unverändert. Koncentrirte Salzsäure spaltet, unter diesen Umständen, CO_2, NH_3 und HCl ab. Dieselben Spaltungsprodukte werden beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erhalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ u. a.

Acetylderivat $C_6H_8ClNO_3 = C_4H_5ClO_2.N.C_2H_3O$. *B.* Aus $C_4H_6ClNO_2$ und Essigsäureanhydrid bei 180° (THOMSEN, *B.* 11, 2137). — Krystalle. Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser.

Chlorepichlorhydrin $C_3H_4Cl_2O$. 1. ***3,3-Dichlorpropylenoxyd*** $CH_2.CH.CHCl_2$ (mit —O— Brücke). *B.* Beim Einleiten von Chlor in Epichlorhydrin (Ch. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 170). — Flüssig. Siedep.: 170°. Zersetzt sich allmählich an der Luft. Liefert mit NH_3 eine amorphe Verbindung $C_6H_{11}NCl_2O_2$ (?).

2. ***1, 3-Dichlorpropylenoxyd*** $\overline{CHCl.CH.CH_2}Cl$ (O-Brücke). Siehe Dichloraceton.

Pentachlorpropylenoxyd C_3HCl_5O. 1. ***Verbindung*** $CCl_2.CCl.CHCl_2$ (?) (O-Brücke). *B.* Beim Einleiten von Chlor in Epichlorhydrin (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 197). — Flüssig. Siedep.: 178°. Raucht an der Luft. Liefert mit NH_3 Trichloracetamid.

2. ***Pentachlorpropylenoxyd*** siehe Pentachloraceton.

Epibromhydrin C_3H_5BrO. *B.* Aus Dibromhydrin und koncentrirter Kalilauge (REBOUL, *A. Spl.* 1, 227). Bei der Destillation des Additionsproduktes von Brom an Aceton $C_3H_6Br_2O$, neben Akroleïn (LINNEMANN, *A.* 125, 310). — Siedep.: 138—140°; spec. Gew. = 1,615 bei 14° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 311). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu demselben Chlorbromhydrin, das auch aus Epichlorhydrin und HBr entsteht (R.).

Chlortribrompropylenoxyd $C_3H_2ClBr_3O$. Siehe Chlortribromaceton.

Dichlordibrompropylenoxyd $C_3H_2Cl_2Br_2O$. Siehe Dichlordibromaceton.

Epijodhydrin C_3H_5JO. *B.* Aus Epichlorhydrin und trockenem KJ bei 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 227). — Siedep.: 160—180°; spec. Gew. = 2,03 bei 13°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, mit HBr und HJ.

Epicyanhydrin $C_3H_5(CN)O$. Siehe Nitril der Epihydrincarbonsäure $C_4H_6O_3$.

Base $C_6H_{12}ClNO_2 = O\langle{}^{CH_2}_{CH.CH_2.NH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl}$ (?). *B.* Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starkem, wässerigem Ammoniak (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 124). $2C_3H_5ClO + 2NH_3 = C_6H_{12}ClNO_2 + NH_4Cl$. Man verdampft im Wasserbade, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft und behandelt das Zurückbleibende mit Alkohol, bis es pulvrig wird. Das Pulver fällt man mit Platinchlorid. — $(C_6H_{12}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}BrNO_2$. *B.* Fällt, mit Bromammonium gemengt, beim Einleiten von Ammoniakgas in reines Dibromhydrin nieder (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1856, 601). Man behandelt den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether, wobei die Base als ein amorpher, unlöslicher Körper zurückbleibt.

Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. *B.* Aus Dichlorhydrin und vierprocentigem alkoholischen Ammoniak (CLAUS, *A.* 168, 30). $4C_3H_6Cl_2O + 9NH_3 = C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4 + 6NH_4Cl$. Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak (REBOUL, *A. Spl.* 1, 224). — *D.* Je 10 g Dichlorhydrin und 80 ccm einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (etwa 4 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) werden 14 Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt. — Amorph; in Wasser, Alkohol, Aether und koncentrirten Säuren völlig unlöslich. Quillt beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf. Wird beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Kalilauge nicht verändert. Bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids werden zwei flüchtige, zweisäurige Basen gebildet, die man durch fraktionnirtes Fällen mit Platinchlorid trennt. Erst fällt das Salz $C_{18}H_{26}N_3.2HCl + PtCl_4$ aus. Aus den Mutterlaugen krystallisirt $C_{20}H_{28}N_4.2HCl + PtCl_4$ (CLAUS, *B.* 8, 244).

2. ***1, 3-*** oder ***Normales Propylenoxyd*** $CH_2.CH_2.CH_2$ (O-Brücke). *B.* Aus 3-Chlorpropylalkohol und festem Kali. Mit wässeriger Kalilauge entstehen polymere Propylenoxyde (Siedep.: über 320°) (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 495). — Siedep.: 50°. Mit Wasser mischbar.

2-Chlorpropylenoxyd, β-Epichlorhydrin $C_3H_5ClO = CH_2.CHCl.CH_2$ (O-Brücke). *B.* Entsteht, neben α-Epichlorhydrin u. s. w., beim Eintragen von festem Natron in eine ätherische Lösung des rohen Einwirkungsproduktes von ClJ auf Allylalkohol (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 468). Man wäscht das Produkt mit Wasser und destillirt die, über K_2CO_3 entwässerte, ätherische Schicht. Der bei 116—132° übergehende Antheil wird $^1/_2$ Stunde lang, im Rohr, mit angesäuertem Wasser erhitzt, wodurch α-Epichlorhydrin in Monochlorhydrin übergeht. Man neutralisirt mit K_2CO_3, schüttelt mit Aether aus und fraktionnirt den in den Aether übergegangenen Antheil. — Flüssig. Siedep.: 132—134°. Viel beständiger als α-Epichlorhydrin. Verbindet sich **nicht** mit (angesäuertem) Wasser bei 100°. KCN wirkt bei 100° nicht ein. PCl_5 erzeugt $CH_2:CCl.CH_2Cl$. Mit Natrium (oder Natriumamalgam) entsteht Allylalkohol.

3. Derivate der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

Diäthylin $C_8H_{18}O_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2.OC_2H_5$. Siehe S. 295.

Butylenoxyde C_4H_8O. 1. ***Isobutylenoxyd*** $(CH_3)_2.C.CH_2$ (O-Brücke). *B.* Aus $(CH_3)_2CCl.CH_2.OH$ und Kali (ELTEKOW, *Ж.* 14, 368). — Flüssig. Siedep.: 51—52°; spec. Gew. =

0,8311 bei 0°. Verbindet sich lebhaft und unter Wärmeentwickelung mit kaltem Wasser zu Isobutylenglykol.

2. ***s-Dimethyläthylenoxyd*** $CH_3.CH.CH.CH_3$ (—O— zwischen den CH). *B.* Aus dem Chlorhydrin C_4H_9ClO (dargestellt aus s-Dimethyläthylen und HClO) und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 371). — Flüssig. Siedep.: 56—57°; spec. Gew. = 0,8344 bei 0°. Verbindet sich, in der Kälte, äufserst langsam mit Wasser; bei 100° wird aber ziemlich rasch s-Dimethyläthylenglykol gebildet.

Chlorbutylenoxyd C_4H_7ClO. Siehe S. 278.

4. Derivate der Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

Amylenoxyde $C_5H_{10}O$. 1. ***1,4-Oxypentan, γ-Pentylenoxyd*** $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH_2$ (O-Brücke zwischen CH und letztem CH_2). *B.* Beim Erhitzen von γ-Pentylenglykol mit wasserentziehenden Mitteln (PERKIN, FREER, *Soc.* 51, 837; LIPP, *B.* 22, 2571). — *D.* Man erhitzt (1 Thl.) γ-Pentylenglykol mit (3 Thln.) Schwefelsäure (von 60%) 1/2—1 Stunde, im Rohr, auf 100°, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und destillirt 1/10 ab. Das Destillat versetzt man mit Potasche (B.). — Flüssig. Siedep.: 77—78° bei 716 mm; spec. Gew. = 0,8748 bei 0°. 1 Thl. löst sich in ca. 10 Thln. kalten Wassers. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird, beim Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak auf 200°, nicht verändert. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (von 60 bis 65%) entsteht Pentylenbromid $C_5H_{10}Br_2$.

2. ***2,3-Oxypentan, s-Methyläthylenoxyd*** $CH_3.CH.CH.C_2H_5$ (—O— zwischen den CH). *B.* Aus dem Chlorhydrin $C_5H_{11}ClO$ (dargestellt aus s-Methyläthyläthylen und HClO) und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 365). — Flüssig. Siedep.: 80°. Verbindet sich bei 100° mit Wasser zu s-Methyläthyläthylenglykol.

3. ***1,2-Oxy-3-Methylbutan, Isopropyläthylenoxyd*** $(CH_3)_2.CH.CH.CH_2$ (—O— zwischen CH und CH_2). *B.* Aus dem Chlorhydrin des Isopropyläthylenglykols $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2(OH)$ und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 364). — Flüssig. Siedep.: 82°. Verbindet sich nicht mit Wasser in der Kälte; erst bei mehrtägigem Erhitzen damit auf 100° entsteht Isopropyläthylenglykol. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

4. ***2,3-Oxy-3-Methylbutan, Trimethyläthylenoxyd*** $(CH_3)_2.C.CH.CH_3$ (—O— zwischen C und CH). *B.* Beim Behandeln von Amylenglykolchlorhydrin (aus Trimethyläthylen und HClO) mit Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 361). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 75—76°; spec. Gew. = 0,8293 bei 0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Geht sehr leicht direkt Verbindungen ein. Vereinigt sich, schon beim Schütteln, mit Wasser zu Amylenglykol.

5. ***Pentamethylenoxyd*** $C_5H_{10}O = CH_2\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle O$. *B.* Bei 1 1/2-stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 1 Vol. Pentamethylenglykol $CH_2(CH_2.CH_2.OH)_2$ mit 3 Vol. Schwefelsäure (von 60%) (DEMJANOW, Ж. 22, 389). — Flüssig. Siedep.: 81—82°; spec. Gew. = 0,8800 bei 0°. In heifsem Wasser weniger löslich als im kaltem. Mischbar mit Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht bei 200° mit Wasser. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin.

5. Derivate der Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

Hexylenoxyde $C_6H_{12}O$. 1. ***1,2-Oxyhexan, normales Hexylenoxyd*** $CH_3.(CH_2)_3.CH.CH_2$ (—O— zwischen CH und CH_2) (?). *B.* Aus dem Chlorhydrin des Normalhexylenglykols und KHO (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 184). — Siedep.: 115°.

2. ***1,5-Oxyhexan, δ-Hexylenoxyd*** $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ (O-Brücke zwischen CH und letztem CH_2). *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 10 g δ-Hexylenglykol $CH_3.CH(OH).(CH_2)_3.CH_2OH$ mit 10 g H_2O und 20 g Vitriolöl auf 100° (LIPP, *B.* 18, 3283). Man verdünnt mit Wasser, destillirt und sättigt das Destillat mit K_2CO_3. — Aetherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 103 bis 104° bei 720 mm; spec. Gew. = 0,8739 bei 0°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Reducirt weder FEHLING'sche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich, selbst bei 230°, nicht mit Wasser. Verbindet sich auch bei 200° nicht mit Ammoniak. Verbindet sich mit HCl zu dem Chlorhydrin $C_6H_{13}ClO$.

3. ***2,3-Oxyhexan, Methylpropyläthylenoxyd*** $C_3H_7.CH.CH.CH_3$ (—O— zwischen den CH). *B.* Aus $C_3H_7.CHCl.CH(OH).CH_3$ und koncentrirter Kalilauge (ELTEKOW, Ж. 14, 376; HENRY, *A. ch.* [5]

29, 553). — Flüssig. Siedep.: 109—110° (E.); spec. Gew. = 0,8236 bei 13,8° (H.). Verbindet sich mit Wasser, nicht in der Kälte, wohl aber bei 100° zu Hexylenglykol. Liefert mit Salpeterschwefelsäure das Nitrat $C_6H_{12}(NO_3)_2$.

4. ***2,5-Oxyhexan, Hexylenpseudoxyd*** $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH.CH_3$ (?) (—O— zwischen den beiden CH). *B.* Entsteht, neben dem isomeren Diallylmonohydrat u. a. (S. 252), aus Diallyldihydrojodid und Ag_2O (Würtz, *A. ch.* [4] 3, 175). In dem gleichen Volumen Ligroïn gelöstes Diallyl wird mit koncentrirter H_2SO_4 geschüttelt und das Produkt mit H_2O destillirt (Jekyll, *Z.* 1871, 36; Béhal, *A. ch.* [6] 16, 203). — Flüssig. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0°. Löslich in 15 Thln. Wasser (Béhal). Wird von H_2O und Natriumamalgam nicht angegriffen. Brom erzeugt Hexylenbromid u. a. Körper (B.). Verbindet sich bei 180° nicht mit Wasser. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. Mit rauchender HJ entsteht bei 100° sekundäres Hexyljodid. Mit koncentrirter HCl erhitzt, geht das Hexylenpseudoxyd in zweifach-chlorwasserstoffsaures Diallyl über. Ebenso mit wasserfreier Essigsäure zum Theil in Diallyldiacetat.

5. ***2,3-Oxy-2,3-Dimethylbutan, Tetramethyläthylenoxyd*** $(CH_3)_2.C\overset{-O-}{.}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen von $(CH_3)_2.CCl.C(OH)(CH_3)_2$ mit festem Kali und wenig Wasser (Eltekow, *Ж.* 14, 391). — Flüssig. Siedep.: 95—96°. Verbindet sich lebhaft und unter starker Wärmeentwickelung mit Wasser zu Pinakon. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

6. ***Aus Diisopropyl.*** *B.* Zweifach-gebromtes (oder gechlortes) Diisopropyl wird mit Silberacetat behandelt und der gebildete Ester verseift (Silva, *Bl.* 19, 147). — Siedep.: 185°.

6. Derivat der Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

Oktylenoxyd $C_8H_{16}O$. *B.* Aus Oktylenchlorhydrin und Aetzkali bei 180° (Clermont, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 0,831 bei 15°.

7. Derivate der Dekylenglykole $C_{10}H_{22}O_2$.

Diamylenoxyde $C_{10}H_{20}O$. 1. ***Derivat des Diamylenglykols.*** *B.* Aus Diamylenglykoldiacetat und festem Aetzkali (Bauer, *J.* 1862, 450). — Siedep.: 170—180°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

2. ***Derivat des Amylens.*** *B.* Beim Erhitzen gleicher Theile (käuflichen) Amylens und Benzoylsuperoxyd auf 110° entsteht ein Oel, das durch koncentrirte Kalilauge zerlegt wird in Diamylenoxyd und Benzoësäure (Lippmann, *M.* 5, 563). — Flüssig. Siedep.: 298 bis 203°. Leichter als Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

3. ***Dekylenoxyd*** $C_{10}H_{20}O$. *B.* Aus Dekylenbromid u. s. w. (Grosjean, *B.* 25, 481). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85—86° bei 11 mm.

8. Derivat des Cetenglykols $C_{16}H_{34}O_2$.

Cetenoxyd $C_{16}H_{32}O$. *B.* Aus Cetenchlorhydrin und wässerigem Kali (Carius, *A.* 126, 202). — Mikroskopische Nadeln; schmilzt unter 30°; siedet unter 300° unzersetzt.

2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

1. Acetylcarbinoläthyläther (Acetoläthyläther) $C_5H_{10}O_2 = CH_3.CO.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethylpropargyläther $C_3H_3.OC_2H_5$, Wasser und $HgBr_2$ (Henry, *J.* 1881, 506). Beim Kochen des Esters $C_2H_5O.C_3H_4O.CO_2.C_2H_5$ (aus Chloressigester und Natrium) mit verd. HCl (Fittig, Erlenbach, *B.* 21, 2138, 2648; 25, 22). — Flüssig. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,9204 bei 21,7°. Mischbar mit Wasser. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von Natriumamalgam (in schwach salzsaurer Lösung) in Aceton und Aethylalkohol zerlegt. Reduzirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Vielleicht ist der S. 314 beschriebene **Glycerinäther** $C_6H_{10}O_3$ ein Aether des Acetylcarbinols. $C_6H_{10}O_3 = 2C_3H_6O_2 - H_2O$.

2. Allylenoxyd $C_3H_4O = CH_3.C\overset{O-}{:}CH$. *B.* Bei der Oxydation von Allylen durch eine wässerige Lösung von Chromsäureanhydrid (Berthelot, *Bl.* 14, 116). — Siedep.: 62—63°. Löslich in Wasser, daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Sehr beständig.

3. Aethoxylmethylaceton $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).OC_2H_5$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Aethoxylmethylacetessigsäure-Aethylester mit alkoholischem Natron auf 120° (ISBERT, *A.* 234, 196). $C_2H_5O.C_5H_6O_3.C_2H_5 + 2NaOH = C_6H_{12}O_2 + Na_2CO_3 + C_2H_5OH$. — Flüssig. Siedep.: 100—105°.

4. Aethoxyläthylaceton $C_7H_{14}O_2 = CH_3.CO.CH(C_2H_5).OC_2H_5$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Aethoxyläthylacetessigsäure-Aethylester mit alkoholischem Natron auf 120° (ISBERT, *A.* 234, 195). $C_2H_5O.C_6H_8O_3.C_2H_5 + 2NaOH = C_7H_{14}O_2 + Na_2CO_3 + C_2H_5.OH$. — Flüssig. Siedep.: 112—115°.

Methyldehydropenton $C_5H_8O = \begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle O$. *B.* Beim Schmelzen von Methyldehydropentoncarbonsäure (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 880). — Flüssig. Siedep.: 82°; spec. Gew. = 0,9217 bei 4°; 0,9107 bei 15°; 0,9018 bei 25°. Verbindet sich mit Wasser, schon in der Kälte, zu Acetylpropylalkohol.

5. Methyldehydrohexan $C_6H_{10}O$ siehe S. 269.

3. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. ***Divinylglykoldiäthyläther*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_2:CH.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).CH:CH_2$. *B.* Aus dem Dibromhexin $[CH_2:CH.CHBr-]_2$ und überschüssigem, konc., alkoholischem Kali (GRINER, *thèse*, S. 85). — Flüssig. Siedep.: 224—226°; 111—113° bei 10 mm; spec. Gew. = 0,911 bei 0°.

C. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

I. Derivate des Methenylalkohols $CH_4O_3 = CH(OH)_3$.

Die Aether des Methenylalkohols $CH(OH)_3$ werden als Orthoameisensäureäther bezeichnet. Man erhält sie durch Behandeln von Natriumalkoholaten mit Chloroform. $3C_2H_5O.Na + CHCl_3 = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$. Ferner entstehen sie sehr leicht durch mehrstündiges Zusammenstehen von reinem salzsauren Formimidoäther mit Alkoholen. $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2CH_3.OH = (CH_3O)_2.CHOC_2H_5 + NH_4Cl$.

Die Orthoameisensäureäther sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, kaum löslich in Wasser. Von Essigsäure oder Natriumalkoholat werden sie zerlegt in Essigsäure- und Ameisensäureester, resp. in Ameisensäure. Brom spaltet die Aether, schon in der Kälte, in Alkylbromid, Ameisensäure- und Kohlensäureester.

Orthoameisensäuremethyläther (Methenyltrimethyläther) $C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$. *D.* Aus Holzgeist, Chloroform und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Flüssig. Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 0,974 bei 23°.

Orthoameisensäureäthyläther (Methenyltriäthyläther) $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$. *B.* Beim Behandeln von Chloroform mit Natriumalkoholat (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 346). Beim Versetzen von salzsaurem Formimidoäther mit Alkohol (PINNER, *B.* 16, 356). — *D.* Natriumäthylat wird durch Erhitzen auf 180° im Wasserstoffstrome von Alkohol befreit, und dann in ein Gemisch von absolutem Aether und $CHCl_3$ eingetragen (ARNHOLD, *A.* 240, 193). Man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und versetzt, nach völligem Erkalten, mit Wasser. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt (STAPFF, *Z.* 1871, 186). Man trägt allmählich 7 Thle. Natrium in ein Gemisch von 12 Thln. $CHCl_3$, 14 Thln. absoluten Alkohol und etwas Aether ein (DEUTSCH, *B.* 12, 116; WICHELHAUS, LADENBURG, *A.* 152, 164). — Flüssig. Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 0,8964. In Wasser sehr wenig löslich. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, in Ameisensäure- und Essigester (SAWITSCH, *J.* 1860, 391). $CH(C_2H_5O)_3 + 2C_2H_4O_2 = CHO_2.C_2H_5 + 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O$. Ebenso erhält man beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100°: ameisensaures Aethyl, diborsaures Aethyl und Aether (BASSETT, *J.* 1863, 484). Natriumalkoholat ist ohne Wirkung (HULLEMANN, *R.* 8, 387). Brom wirkt, schon in der Kälte, auf den Aether ein und erzeugt Aethylbromid, Ameisensäure- und Kohlensäureester (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 164). $2CH(OC_2H_5)_3 + 2Br = 2C_2H_5Br + CHO_2.C_2H_5 + CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH$. Salzsäuregas spaltet in C_2H_5Cl und Aethylformiat. PCl_3 erzeugt C_2H_5Cl, $CHO_2.C_2H_5$ und $P(OC_2H_5)_3$ (ARNHOLD). Mit N_2O_3 entstehen Aethylnitrat und Aethylformiat (ARNHOLD).

Orthoameisensäuredimethyläthyläther $C_5H_{12}O_3 = CH(OCH_3)_2.OC_2H_5$. *D.* Durch

Vermischen von salzsaurem Formimidoäthyläther mit Holzgeist (PINNER, *B.* 16, 356). — Flüssig. Siedep.: 115—120°.

Orthoameisensäurepropyläther $C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$. *D.* Aus Propylalkohol, $CHCl_3$ und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Siedep.: 196—198°; spec. Gew. = 0,879 bei 23°.

Orthoameisensäuredimethylpropyläther $C_6H_{14}O_3 = CH(OCH_3)_2(OC_3H_7)$. Siedep.: 150—155° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäuremethyldipropyläther $C_8H_{18}O_3 = CH(OCH_3)(OC_3H_7)_2$. Siedep.: 180—182° (PINNER).

Orthoameisensäureäthyldipropyläther $C_9H_{20}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_3H_7)_2$. Siedep.: 185—187° (PINNER).

Orthoameisensäurediäthylpropyläther $C_8H_{18}O_3 = CH(OC_2H_5)_2(OC_3H_7)$. Siedep.: 165—170° (PINNER).

Orthoameisensäureisobutyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,861 bei 23° (DEUTSCH, *B.* 12, 118).

Orthoameisensäureäthyldiisobutyläther $C_{11}H_{24}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2$. Siedep.: 207—208° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäurepropyldiisobutyläther $C_{12}H_{26}O_3 = CH(OC_3H_7)(OC_4H_9)_2$. Siedep.: 212—214° (PINNER).

Orthoameisensäureisoamyläther $C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$ (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 328). — Siedet nicht unzersetzt bei 265—267°; spec. Gew. = 0,864 bei 23° (DEUTSCH, *B.* 12, 118).

Orthoameisensäuredimethylisoamylester $C_8H_{18}O_3 = CH(OCH_3)_2(OC_5H_{11})$. Siedep.: 234—240° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäureäthyldiisoamyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_5H_{11})_2$. *D.* Aus salzsaurem Formimidoäther und Isoamylalkohol (PINNER, *B.* 16, 356). — Flüssig. Siedep.: 255°.

Orthoameisensäurepropyldiisoamyläther $C_{14}H_{30}O_3 = CH(OC_3H_7)(OC_5H_{11})_2$. Siedep.: 254—255° (PINNER).

Orthoameisensäuredipropylisoamyläther $C_{12}H_{26}O_3 = CH(OC_3H_7)_2(OC_5H_{11})$. Siedep.: 222—230° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäurediisobutylisoamyläther $C_{14}H_{30}O_3 = CH(OC_4H_9)_2(OC_5H_{11})$. Siedep.: 230—235° (PINNER).

Orthoameisensäuretriallyläther $C_{10}H_{16}O_3 = CH(OC_3H_5)_3$. *B.* Beim Eintragen von 16 g Natrium in ein Gemisch aus 35 g Allylalkohol und 24 g Chloroform (verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligroïn) (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). Lässt man Chloroform auf ein Gemisch aus Allylalkohol und koncentrirter Kalilauge einwirken, so entstehen nur KCl, CO und Ameisensäure (B., W.). — Flüssig. Siedep.: 196—205°.

2. Derivate des Aethenylalkohols $C_2H_6O_3 = CH_3.C(OH)_3$.

1. **Dreibasischer Essigäther (Aethenyltriäthyläther)** $C_8H_{18}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ und Natriumalkoholat bei 100—120°, neben $C_2H_2Cl(OC_2H_5)$ (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). — Siedep.: 142°; spec. Gew. = 0,94 bei 22°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°, in Alkohol und Essigsäure.

Dichloräthenyltriäthyläther $C_8H_{16}Cl_2O_3 = CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Perchloräthylen C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat auf 100—120°, neben anderen Produkten (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 317). — Siedep.: 205°. Zerfällt mit Wasser (wahrscheinlich) in Alkohol und Dichloressigester und mit Natriumalkoholat in NaCl und Diäthylglyoxylsäureester (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 315).

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Siehe Aldehyd $C_2H_4O_2$.

3. Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$.

Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alkoholen. Die Salzsäureester des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholaten um in NaCl und Glycerinäther. $OH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl + C_2H_5.ONa = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5 + NaCl$. Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Aethylbromid sind Glycerinäther dargestellt worden. $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 2KHO + 2C_2H_5Br = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5 + 2KBr + 2H_2O$.

Eine Reihe isomerer Körper entsteht durch direkte Addition von Alkoholen an Akroleïn. Dieselben sind wahrscheinlich Aether des α-Oxypropionaldehyds.

Aethylglycerinäther (Aethylin) $C_5H_{12}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Chlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und Natiumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther (Diäthylin) $C_7H_{16}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Glycerin, Aethylbromid und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303). Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew. = 0,92 (B.). Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(C_2H_5)_2.C_3H_5O_2.Cl$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237).

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238) oder aus Diäthylin, Natrium und Aethyljodid (R., L.) — Siedep.: 185°.

Isoamylglycerinäther $C_8H_{18}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylglycidäther $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464). — Siedep.: 260 bis 262°; spec. Gew. = 0,98 bei 20°.

Diisoamylglycerinäther $C_{13}H_{28}O_3 = C_5H_{11}O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$. *B.* Aus Dichlorhydrin und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 272 bis 274°; spec. Gew. = 0,907 bei 9°.

Aethylisoamylglycerinäther $C_{10}H_{22}O_3 = C_3H_6O_3(C_2H_5)(C_5H_{11})$. *B.* Aus Isoamylchlorhydrin $C_5H_{11}.C_3H_6O_2.Cl$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 237). — Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 0,92.

Allylglycerinäther (Monoallylin) $C_6H_{12}O_3 = C_3H_7O_3.C_3H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, *A.* 156, 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 240°; spec. Gew. = 1,1160 bei 0°, = 1,1013 bei 25°. Löslich in 2—3 Vol. Wasser.

Diallylglycerinäther $C_9H_{16}O_3 = C_3H_5O.CH_2CH(OH).CH_2.OC_3H_5$ (?). *B.* Aus Natrium-Allylalkoholat und Epichlorhydrin; beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Epichlorhydrin mit Natrium (KISCHNER, *Ж.* 24, 32). — Flüssig. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,9972 bei 0°. Mit HJ entsteht bei 100° nur Isopropyljodid.

Triallylglycerinäther (Triallylin) $C_{12}H_{20}O_3 = C_3H_5O_3.(C_3H_5)_3$. *B.* Aus Allyljodid, Glycerin und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). — Siedep.: 232°.

Methylenäther $C_7H_{16}O_6 = CH_2[O.CH_2.CH(OH).CH_2.OH]_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $(OH)_2.C_3H_5.ONa$ bei 100° (HÖLAND, *A.* 240, 241). — Syrup. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Glycidderivate. Als Glycidäther werden die Derivate des Glycids $C_3H_6O_2$, eines Anhydrids des Glycerins, bezeichnet. Glycid ist ein einsäuriger Alkohol. Glycidäther sind bis jetzt nicht durch direkte Wasserentziehung aus den Glycerinäthern erhalten worden. Man gewinnt sie aus den Haloïdestern des Glycerins durch Behandeln mit Kali. $C_3H_5(OH)Cl_2 = C_3H_5ClO + HCl$. Dafür nehmen die Glycidäther leicht Wasser, Säuren, Alkohole u. s. w. auf, um in Glycerinäther überzugehen (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221 oder *A. ch.* [3] 60, 5).

Glycid (Oxypropylenoxyd) $C_3H_6O_2 = O\langle {CH_2 \atop CH.CH_2.OH}$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Glycidacetat mit gepulvertem Aetznatron (GEGERFELDT, *Bl.* 23, 160; BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 192). HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 112) beobachtete die Bildung desselben, in kleiner Menge, beim Eintragen von 1 Thl. gepulvertem Baryumoxyd BaO in ein Gemisch von 1 Thl. Glycerinmonochlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und 1 Thl. absolutem Aether. Bei diesen Reaktionen entsteht noch etwas Epichlorhydrin und eine in Aether unlösliche Verbindung von Glycid mit Baryt (?). Entsteht, neben Wasserstoff, beim Eintragen von 60 g Natrium in die Lösung von 350 g Monochlorhydrin in dem 2—3fachen Vol. absol. Aethers (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 482). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 74—75° bei 15 mm. Siedet an der Luft, unter Abspaltung von Akroleïn, bei 161—162°. Spec. Gew. = 1,165 = bei 0°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol; verbindet sich sehr rasch mit Glycerin zu Polyglycerinen. Verbindet sich mit Säuren zu Glycerinestern; mit verdünnter Salpetersäure entsteht Mononitroglycerin. Mit Acetylchlorid entstehen zwei isomere Chloracetine $C_2H_3O_2.C_3H_6ClO$. Chlorschwefel ClS erzeugt bei 100° Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$. Reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung. bei gewöhnlicher Temperatur, Silber (B.).

Pyroglycid (Diglycid) $(C_3H_5O.OH)_2$. Siehe S. 315.

Aethylglycidäther (**Epiäthylin**) $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloräthylin $C_3H_5(OH)(OC_2H_5)Cl$ und Kali (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 57). Epichlorhydrin wird zehn Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol auf 180° erhitzt und das Produkt mit koncentrirter Kalilauge zerlegt (REBOUL). — Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = 0,94 bei 12° (HENRY, *B.* 5, 450). Löslich in 4—5 Vol. kalten Wassers. Verbindet sich lebhaft mit Salzsäure zu Chloräthylin.

Isoamylglycidäther $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylchlorhydrin und Kali (REBOUL). — Siedep.: 188°; spec. Gew. = 0,90 bei 20°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu Isoamylchlorhydrin.

Thioglycid C_3H_6OS. *B.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KHS (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 66). — Zähe Flüssigkeit, die nach 3—4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Aether. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoholische Lösung giebt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge.

Dithioglycid $C_3H_6S_2$. *B.* Aus Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$ bei 140° (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absoluten Alkohol.

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_2.O.CH_2 \\ \dot{C}H.O.\dot{C}H \\ \dot{C}H_2.O.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2 \\ CH_3.CO.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ (?). *B.* Aus dem Jodhydrin $C_6H_{11}JO_3$ und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol) (GEGERFELDT, *B.* 4, 919; TOLLENS, *Z.* 1871, 528). Bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254) oder besser mit 2% NH_4Cl (TOLLENS, LOE, *B.* 14, 1947). Darstellung und Eigenschaften: ZOTTA, *A.* 174, 90. — Siedep.: 171—172° (Z.); spec. Gew. = 1,1453 bei 0° (SILVA, *J.* 1881, 511); = 1,16 bei 16° (Z.), = 1,0907 bei 18° (G.). In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Glycerin. Verbindet sich heftig mit Brom zu Dibromhydrin. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Zerfällt, beim Behandeln mit Jodwasserstoffgas bei 0°, in Glycerin und Isopropyljodid. Chromsäuregemisch oxydirt zu Ameisensäure und Essigsäure. Wird Glycerinäther mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so erlangt er die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, sich mit Natronlauge zu bräunen und mit Jodlösung und Natron Jodoform zu liefern (TOLLENS, LOE).

Polyglycerine und Derivate derselben. Gerade so wie aus dem Glykol, durch Wasseraustritt, Polyglykole entstehen, so entstehen durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Glycerin, unter Wasseraustritt, Polyglycerine. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 299), oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Glycerin oder Glycerinäthern (LOURENÇO, REBOUL, *A.* 119, 233). — *D.* Glycerin, mit $^1/_3$% seines Gewichtes Wassers versetzt, wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt. Man fügt gleichviel Glycerin hinzu und erhitzt 12—15 Stunden lang am Kühler bei 100°. Das unter gewöhnlichem Druck bei 150—275° Uebergehende besteht aus Dichlorhydrin, Diglycerinmonochlorhydrin und Diglycerindichlorhydrin. Man setzt nun die Destillation unter einem Druck von 10 mm fort und gewinnt bei 220—230° siedendes Diglycerin und bei 275—285° siedendes Triglycerin (L.).

Diglycerin (**Pyroglycerin**) $C_6H_{14}O_5$. Zähflüssig. Siedep.: 220—230° bei 10 mm (L., *A. ch.* [3] 67, 300). Wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Unlöslich in Aether.

Triäthyldiglycerinäther $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{11}O_5.(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat, neben Diäthylin (L., *A. ch.* [3] 67, 309). — Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,00 bei 14°. Löslich in Wasser. Giebt mit PCl_5 eine bei 275—285° siedende Flüssigkeit $C_6H_{10}(C_2H_5)_3O_4.Cl$ (?).

Diglycerindiäthylchlorhydrin $C_{10}H_{21}ClO_4 = (C_3H_5)_2(C_2H_5)_2HO_4.Cl$. *B.* Aus Dichlorhydrin und Alkohol bei 200° (REBOUL). Durch Erhitzen äquivalenter Mengen Epichlorhydrin und Diäthylin auf 200° (L., *A. ch.* [3] 67, 308). — Siedep.: 285°. Spec. Gew. = 1,11 bei 17°. Fast unlöslich in Wasser.

Diglycerindichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_3$ (Siedep.: 230—235°) und **Diglycerinmonochlorhydrin** $C_6H_{13}ClO_4$ (Siedep.: 270°) entstehen beim Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Glycerins. Beide geben, mit festem Kali auf 100° erwärmt, Pyroglycid $C_6H_{12}O_4$ (L.).

Diglycerinacetotrichlorhydrin $C_8H_{13}Cl_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)O.Cl_3$. *B.* Entsteht, neben Triglycerinacetotetrachlorhydrin, aus Epichlorhydrin und Acetylchlorid bei 30° (TRUCHOT, *A.* 140, 245). — Siedep.: 190° bei 20 mm.

Hemibromhydrin C_6H_9BrO entsteht, neben einem Körper $C_6H_9Br_2P$ und anderen Produkten, bei der Einwirkung von PBr_3 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A.* 104, 72). Ersteres ist eine unter 200° siedende Flüssigkeit. — Den Körper $C_6H_9Br_2P$ erhält man aus den bei 240° nicht flüchtigen Antheilen. Er krystallisirt aus Aether in prismatischen Krystallen. Wenig löslich in Aether. Wässeriges Kali wirkt darauf bei 100° nicht ein.

Jodhydrin $C_6H_{11}JO_3$. *B.* Mit HJ gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Produkt mit Kali behandelt und mit Aether ausgeschüttelt (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). — Syrup. Spec. Gew. = 1,783; giebt mit Kali Glycerinäther.

Pyroglycid $C_6H_{12}O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Diglycerinmono- oder -dichlorhydrin mit festem Kali bei 100° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 303). Beim Verseifen von polymerem Glycidacetat mit Aetznatron (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 193). — Siedep.: 245—255°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar.

Monothiopyroglycid $C_6H_{12}O_3S$ entsteht beim Erwärmen von Thioglycerin $C_3H_8O_2S$ auf 125° (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absoluten Alkohol. Diese Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

Trithiopyroglycid $C_6H_{12}OS_3$. *B.* Aus Dithioglycerin $C_3H_8OS_2$ bei 130° (CARIUS, *A.* 124, 241). — Gleicht dem Monothiopyroglycid.

Triglycerin $C_9H_{20}O_7 = (C_3H_5)_3(OH)_5O_2$. *B.* Siehe Diglycerin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 302). — Siedep.: 275—285° bei 10 mm. Sehr zähflüssig.

Triglycerintetraäthylin $C_{17}H_{36}O_7 = C_9H_{16}O_7.(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 310). — Siedep.: 250—260° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,022 bei 74°. Löslich in Wasser.

Triglycerinacetotetrachlorhydrin $C_{11}H_{18}Cl_4O_4 = C_9H_{15}(C_2H_3O_2)O_2.Cl_4$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Acetylchlorid bei 100° (TRUCHOT, *A.* 140, 245). — Siedep.: 260° bei 20 mm.

Hexaglycerinbromhydrin $C_{18}H_{27}O_7Br$. *B.* Aus Glycerin und PBr_3 (BERTHELOT, LUCA). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vakuum bei 200°. Wenig löslich in siedendem Aether.

4. Methylbutallylcarbinoloxyd $C_6H_{12}O_2 = \overset{-O-}{CH_2.CH}.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Destilliren des Acetates $OHC_6H_{11}Cl.O.C_2H_3O$ mit gepulvertem, festem Kali (KABLUKOW, *Ж.* 19, 509). — Flüssig. Siedep.: 178—181°; spec. Gew. = 1,0099 bei 21°/20°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich, selbst bei 115°, nicht mit Wasser.

5. Aether $C_7H_{14}O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter guter Kühlung, von (2 Vol.) Schwefelsäure (spec. Gew. 1,6) in (1 Vol.) Diallylcarbinol (REFORMATSKY, *Ж.* 21, 294). — Dickes Oel. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

D. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$.

Derivat des Alkohols $C_3H_6O_3$.

Diäthoxyldimethylketon $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CO.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Bei 48stündigem Stehen von (1 Mol.) Aethoxylacetäthylglykolsäure-Aethylester mit (2 Mol.) KOH (in 2½ procentiger Lösung) (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* 51, 12; ERLENBACH, *A.* 269, 30). $CH_2(OC_2H_5).CO.CH(OC_2H_5)CO_2.C_2H_5 + 2KOH = K_2CO_3 + C_2H_5.OH + C_7H_{14}O_3$. Man neutralisirt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedet gegen 195°; spec. Gew. = 0,980 bei 17,8°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert mit Natriumamalgam einen bei 190° siedenden Körper $C_7H_{14}O_3$. — $Na.C_7H_{13}O_3$. Gelb, glasartig (E.). Leicht löslich in Aether.

E. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

I. Derivate des Alkohols $CH_4O_4 = C(OH)_4$.

Es existiren natürlich nur Aether dieses Alkohols, welche als **Orthokohlensäureäther** bezeichnet werden. Man erhält sie durch Behandeln von Chlorpikrin mit Natrium-

alkoholaten. $C(NO_2)Cl_3 + 4C_2H_5.ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + Na.NO_2$. Ein Methyläther $C(OCH_3)_4$ existirt nicht (ROESE, *A.* 205, 254).

Orthokohlensäureäthyläther $C_9H_{20}O_4 = C(OC_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat (BASSET, *A.* 132, 54). — *D.* Man übergiefst 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen und trägt, in Portionen von $^1/_2$ g, 24 g Natrium ein. Man destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,925. Scheidet, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Kaliumcarbonat ab. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäureester und Borsäureester $B_4O_7(C_2H_5)_2$. Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäureester, Aethylbromid und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 166). Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, Guanidin CH_5N_3.

Propyläther $C_{13}H_{28}O_4 = C(OC_3H_7)_4$. Siedep.: 224,2° (kor.); spec. Gew. = 0,911 bei 8° (ROESE, *A.* 205, 252).

Isobutyläther $C_{17}H_{36}O_4 = C(OC_4H_9)_4$. Siedep.: 244,9° (kor.); spec. Gew. = 0,900 bei 8° (ROESE, *A.* 205, 253).

2. Derivat des Aethinalkohols $C_2H_6O_4$.

Glyoxalacetal (**Aethinteträthyläther**) $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Dichloracetal und Natriumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 51). — Flüssig. Siedep.: 180°. Unlöslich in Wasser.

3. Derivat des Erythrits $C_4H_{10}O_4$.

Diäthyläther $C_8H_{18}O_4 = (OH)_2.C_4H_6(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Erythritdichlorhydrin $C_4H_6Cl_2(OH)_2$ und Natriumäthylat bei 100° (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 230). — Schmelzp.: 13,5°; Siedep.: 144° bei 22 mm; 152° bei 35 mm.

4. Aether des Hexinalkohols $C_6H_{14}O_4$.

1. ***Oxyd*** $C_6H_{10}O_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol. gepulverten Aetzkalis in eine Lösung von Dichlorhexylenglykol in Aether oder Benzol (PRZIBYTEK, *B.* 18, 1352). Man erwärmt das Produkt $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade und verdunstet dann die vom KCl abfiltrirte Lösung. Der Rückstand wird destillirt, bis das Thermometer auf 200° gestiegen ist; was zurück bleibt, wird aufs Neue mit Kali behandelt. — Flüssig. Siedep.: 179—180°. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verbindet sich lebhaft mit HCl. Fällt Metalloxyde aus den Lösungen von $MgSO_4$ und $CuSO_4$. Wandelt sich, bei dreitägigem Erhitzen mit Wasser auf 100°, in das Oxydhydrat $C_6H_{12}O_3$ um, das flüssig ist und nicht flüchtig, sich sehr wenig in Aether löst, aber leicht in Wasser und Alkohol (vgl. REFORMATSKY, *Ж.* 21, 321). Dieses Oxydhydrat wird von wasserentziehenden Mitteln in das Oxyd $C_6H_{10}O_2$ umgewandelt.

2. ***Hexindioxyd*** $C_6H_{10}O_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 400 g Epichlorhydrin, gelöst in 400 g absol. Aether, mit 50 g Natrium (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 447; vgl. HÜBNER, MÜLLER, *A.* 154, 186). — Flüssig. Siedep.: 153°. Löslich in (20 Vol.) siedenden Wassers. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ und mit $MgCl_2$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu dem Hydrat $C_6H_{14}O_3$. Verbindet sich mit HCl zu $C_6H_{11}ClO_2$, mit Essigsäure zu $C_6H_{10}O(C_2H_3O_2)_2$.

Hydrat $C_6H_{12}O_3$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Hexindioxyd mit 10 g Wasser und 1 Tropfen H_2SO_4 auf 100° (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 450). — Flüssig. Siedep.: 145° bei 20 mm.

Chlorhydrin $C_6H_{11}ClO_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Hexindioxyd (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 455). — Flüssig. Siedet im Vakuum bei 104—105°. Kali regenerirt Hexindioxyd.

Bromhydrin $C_6H_{11}BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 120° im Vakuum (BIGOT).

Jodhydrin $C_6H_{11}JO_2$. Flüssig. Siedep.: 128—130° im Vakuum (BIGOT).

Monoacetat $C_8H_{14}O_4 = OH.C_6H_{10}O_2.C_2H_3O$. *B.* Beim Behandeln von Hexindioxyd mit Zink und Essigsäure (BIGOT). — Flüssig. Siedep.: 137° bei 25 mm.

Diacetat $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_{10}O(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Hexindioxyd und Essigsäureanhydrid (oder Eisessig) bei 180° (BIGOT). — Flüssig. Siedep.: 141° bei 15 mm.

5. Oxeton $C_7H_{12}O_2 + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2 \\ \dot{O} \quad \diagdown\!\diagup \quad \\ \quad C - O - CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Aus Oxetoncarbonsäure

$C_8H_{12}O_4$, beim Erhitzen für sich, über ihren Schmelzpunkt, oder mit verd. Säuren (FITTIG,

Ström, *A.* 267, 197). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 159,4°. Riecht stark nach Pfefferminze. Löst sich in 10—15 Thln. kalten Wassers. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert. HBr erzeugt bei 0° die Verbindung $C_7H_{12}Br_2O$ (s. u.). Reducirt ammoniakalische Kupferlösung.

Verbindung $C_7H_{12}Br_2O$. *B.* Man lässt Oxeton bei 0° mit HBr (bei 0° gesättigt) stehen (Fittig, Ström, *A.* 267, 199). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 34,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird, durch Kochen mit H_2O, in HBr und Oxeton zerlegt.

6. Diisobutenyloxyd $C_8H_{14}O_2$ = $CH_2.C(CH_3).CH_2.CH_2.C(CH_3).CH_2$ (mit zwei O-Brücken). *B.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Vol. des Alkohols $C_8H_{16}Cl_2O_2$ (aus Diisobutenyl und HClO) in 2—3 Vol. Aether mit (etwas mehr als 2 Mol.) fein gepulvertem Kali (Przibytek, *B.* 20, 3242). Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird die ätherische Lösung abgehoben, etwas verdunstet und nochmals mit festem Kali behandelt. Man verjagt nun den Aether und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 170—180° bei 125 mm. Verbindet sich lebhaft mit HCl. Verbindet sich langsam mit Wasser zu dem Alkohol $C_8H_{18}O_4$.

Dialdanalkohol $C_8H_{16}O_3$ siehe S. 279.

F. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_5$.

I. Derivat des Alkohols $C_7H_{16}O_5$.

Aether $C_7H_{14}O_4$ = $CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2$ (?) (mit O-Brücke). *B.* Beim Erhitzen des Triacetates $C_{13}H_{20}O_7$ des Alkohols $C_7H_{16}O_5$ mit Alkohol und HCl (Saytzew, *A.* 185, 139). Durch Verseifen des entsprechenden Dichlorheptylglycerins (aus Diallylcarbinol und HClO) mit KOH oder PbO und Wasser (Reformatsky, *J. pr.* [2] 41, 57). — Dickes Oel, das langsam erstarrt. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und eine einbasische Säure $C_7H_{14}O_6$.

G. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

Mannitandiäthyläther $C_{10}H_{20}O_5$ = $C_6H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit Aethylbromid und Kali auf 100° (Berthelot, *A. ch.* [3] 47, 341). — Syrupartig. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether.

Isomannidmethyläther $C_7H_{12}O_4$ = $C_6H_9O_3.OCH_3$. *B.* Aus Isomannid, KOH, Methyljodid und wenig Wasser bei 150° (Fauconnier, *Bl.* 41, 124). — Krystalle. Schmelzp.: 44—45°. Siedep.: 174° bei 24 mm.

Isomannidäthyläther $C_8H_{14}O_4$ = $C_6H_9O_3.OC_2H_5$. *B.* Wie der Methyläther (Fauconnier). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 17 mm. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

VI. Ester.

Die Alkohole verbinden sich mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern (Estern). Eine einbasische Säure kann mit einem einatomigen Alkohol nur einen (neutralen) Ester bilden. $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5.Cl + H_2O$. Mit einem mehratomigen Alkohole kann eine einbasische Säure neutrale und basische Ester liefern.

$OH.C_2H_4.OH + HCl = OH.C_2H_4.Cl + H_2O$ basischer Ester. $OH.C_2H_4.OH + 2HCl = Cl.C_2H_4.Cl + 2H_2O$ neutraler Ester.

Werden alle typischen Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure durch Alkoholradikale vertreten, so entstehen neutrale Ester, welche durch Wasser leichter zersetzt werden, als die Ester einbasischer Säuren. Bei theilweiser Vertretung des Wasserstoffes durch Alkoholradikale resultiren Estersäuren, die in Wasser meist sehr löslich sind und, beim Kochen mit Wasser, leicht gespalten werden in Alkohol und die betreffende Säure. Auch ihre Salze pflegen sehr löslich zu sein und sich beim Kochen mit Wasser

zu zersetzen. Die charakteristischen Reaktionen der Mineralsäuren sind in diesen Verbindungen für gewöhnlich verdeckt: die schwefelsauren Ester z. B. geben, in der Kälte, mit Barytsalzen keinen Niederschlag von $BaSO_4$ u. s. w.

Die direkte Vereinigung von Alkohol und Säure erfolgt nie vollständig. Bei äquivalenten Mengen Säure und Alkohol wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht zu überschreitender Grenzzustand erreicht (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225). Es rührt dies von dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser her, das die gebildeten Ester wieder in Alkohol und Säure spaltet. Es empfiehlt sich daher, die Säure im status nascens einwirken zu lassen, d. h. man destillirt ein Gemenge von Alkohol, eines Salzes der Säure und koncentrirter Schwefelsäure. Oder: Man erhitzt koncentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt ein Gemisch äquivalenter Mengen Säure und Alkohol eintropfen. Es entsteht Aetherschwefelsäure, welche sich bei 130° mit der Säure in einen zusammengesetzten Aether und freie Schwefelsäure umsetzt. Letztere bildet hierauf wieder Aetherschwefelsäure u. s. w. Eine kleine Menge Schwefelsäure vermag also fortwährend die Verbindung von Alkohol und Säure zu bewirken. Für Weingeist und Essigsäure hat man:

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.H.SO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.OC_2H_5 + H_2SO_4.$$

Das frei werdende Wasser destillirt mit dem zusammengesetzten Aether über.

Andere Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether (besonders organischer Säuren). 1. Man destillirt ein Salz der Säure mit ätherschwefelsaurem Salz. $C_2H_5.KSO_4 + KCNO = CNO.C_2H_5 + K_2SO_4$. Empfiehlt sich zur Darstellung flüchtiger, durch Wasser zersetzbarer Aether.

2. Man übergiefst den Alkohol mit dem Säurechlorid. $C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. Statt erst ein Säurechlorid darzustellen, sättigt man die Lösung der Säure im Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden und fällt den zusammengesetzten Aether durch Wasser. $C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3OCl + H_2O$ und $C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$ (vgl. Säurechloride). HENRY (*B.* 10, 2041) erklärt den Vorgang durch die Gleichungen: I. $CH_3.CO.OH + C_2H_5.OH = CH_3.C(OH)_2.OC_2H_5$; II. $CH_3.C(OH)_2.OC_2H_5 + HCl = CH_3.C(OH)Cl.OC_2H_5 + H_2O$; III. $CH_3.C(OH)Cl.OC_2H_5 = CH_3.CO.OC_2H_5 + HCl$. BERTHELOT (*A. ch.* [5] 15, 220) führt die beschleunigende Wirkung der Salzsäure (und anderer Mineralsäuren) auf die grofse Wärmemenge zurück, welche beim Lösen der Salzsäure in den Alkoholen frei wird. Wie Chlorwasserstoff, und sogar noch schneller, wirkt Flusssäure, viel langsamer aber HBr und besonders HJ (SAPPER, *A.* 211, 208). Die gröfste Menge des Esters wird in der Kälte gebildet. Bei längerem Erhitzen nimmt diese Menge ab, weil der Halogenwasserstoff zersetzend auf die Ester einwirkt, und zwar HJ am stärksten und HCl am schwächsten (vgl. organische Säuren). Auf Alkylchloride wirken aber organische Säuren nicht umsetzend ein (SAPPER).

3. Man erhitzt das Gemenge von Alkohol und Säure mit Zinnchlorid $SnCl_4$ auf 100° (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454).

4. Aus Alkyljodiden und dem Silbersalz der Säure. Von allgemeinster Anwendbarkeit (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 46, 222).

In jenen Fällen, wo freier Alkohol angewendet wird (Darstellung von Aethyljodid, Essigäther u. s. w.), erhält man mit wasserhaltigem Alkohol eine gröfsere Ausbeute an zusammengesetztem Aether, als mit absolutem (SCHIFF, PATERNÒ, *B.* 7, 592).

Am leichtesten und glattesten erfolgt die Bildung zusammengesetzter Aether bei den primären Alkoholen, während bei sekundären und namentlich tertiären Alkoholen ($C_nH_{2n+2}O$) gleichzeitig ein Theil des Alkohols in Wasser und ein Carbür (C_nH_{2n}) zerfällt.

Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit Säuren verbinden, sind am eingehendsten bei den organischen Säuren (s. d.) untersucht. Für die Mineralsäuren gelten im Allgemeinen die gleichen Gesetze, doch sind die Verhältnisse hier insofern komplicirter, als bei höherer Temperatur noch sekundäre Reaktionen eintreten. Die Mineralsäuren verbinden sich nicht nur direkt mit den Alkoholen, sondern sie wirken auch — in höherer Temperatur — wasserentziehend auf die Alkohole und bewirken dann die Bildung von sogenannten „einfachen Aethern". Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Alkohole und Mineralsäuren verbinden, hängt ab von der Koncentration der Säuren, der Temperatur und besonders von der Natur der Säuren. HJ verbindet sich viel leichter mit Alkoholen als HBr, und HBr wiederum leichter als HCl. Aus den über die Aetherifikation von unorganischen Säuren angestellten Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse (VILLIERS, *A. ch.* [5] 21, 72):

Chlorwasserstoff. In dem kalten Gemische $HCl + 2C_2H_6O$ sind nach 852 Tagen erst 44,4% des Chlorwasserstoffes in Verbindung getreten; bei 44° nach 134 Tagen 71,9%,

bei 100° aber 93%. Wenig Wasser verhindert die Bildung von Aethylchlorid: in dem Gemisch $^1/_2HCl + C_2H_6O + 2H_2O$ erfolgt, bei gewöhnlicher Temperatur, keine Vereinigung; sie beträgt bei 100° — 68,2%.

Wendet man verschiedene Alkohole (im Verhältniss $HCl + 2C_nH_{2n+2}O_x$) an, so ergeben sich folgende Koëfficienten für:

	Gewöhnl. Temp. (391 Tage)	44° (221 Tage)	100° (96 Tage)
Aethylalkohol	30,7	74,3	93,3
Propylalkohol	27,0	75,8	97,8
Isopropylalkohol	20,9	65,2	96,2
Isobutylalkohol	5,9	49,8	87,3
Isoamylalkohol	13,4	68,2	98,1
Dimethyläthylcarbinol	78,5	—	83,7 (nach 30 Minuten)
Glykol	53,2 (330 Tage)	73,3	87,7 (96 Stunden)
Glycerin (+22,07% HCl)	—	66,4	85,5 (96 Stunden)

Bromwasserstoffsäure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher mit absolutem Aethylalkohol als Essigsäure. Nach etwa 400 Tagen ist der Grenzwerth erreicht; dieser beträgt 68%, d. h. von 100 Thln. angewandtem Bromwasserstoff HBr sind dann 68 Thle. in Verbindung getreten (in einem Gemisch aus 1 Mol. C_2H_6O und $^1/_2$ Mol. HBr). Bei 44° beträgt die Grenze 79,6% (sie ist auch dann noch viel niedriger als bei den Gemischen aus Alkohol nnd Essigsäure) und bei 100° —88,7%. Ist die Säure wasserhaltig ($^1/_2$ Mol. HBr, 1 Mol. C_2H_6O + 5 Mol. H_2O), so findet gar keine Esterbildung statt. — Die Zerlegung der gebildeten Verbindung C_2H_5Br (Aethylbromid) durch Wasser erfolgt, äufserst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, weit rascher bei 100° und führt dann zu denselben Grenzwerthen.

Jodwasserstoffsäure. In dem Gemisch $2C_2H_6O + HJ$ erfolgt, schon beim Einleiten des Jodwasserstoffes, die Bildung von Aethyljodid (33% vom HJ). Der Grenzwerth ist ein höherer als bei HBr (71,4% bei gewöhnlicher Temperatur; 94,2% bei 100°) und wird weit rascher erreicht. Auch in dem Gemisch $C_2H_6O + {}^1/_2HJ + 5H_2O$ findet noch Bildung von Aethyljodid (4,7%) statt; sie beträgt bei 100° — 44,8%. Die umgekehrte Reaktion $C_2H_5J + H_2O = C_2H_6O + HJ$ erfolgt viel langsamer als beim Aethylbromid.

Schwefelsäure bildet mit Alkohol (1 Mol. H_2SO_4 und 1 Mol. C_2H_6O) bei 0° nur äufserst langsam Aethylschwefelsäure, rascher bei gewöhnlicher Temperatur und noch rascher in gelinder Wärme. Durch längeres Erhitzen auf 100° nimmt aber die Menge der gebildeten Aethylschwefelsäure ab (Bildung von Aethyläther $([C_2H_5]_2O)$. Gegenwart von Wasser verlangsamt die Bildung der Verbindung. Für das Gemisch $C_2H_6O + H_2SO_4 + 5H_2O$ beträgt der Grenzwerth übrigens immer noch 12,4% und ist erst bei $10H_2O = 0$. Im letzteren Falle erfolgt aber auch bei 100° keine Vereinigung (Villiers).

Die zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind und sich darin wenig oder gar nicht lösen. Sie lösen sich leicht in Alkohol. Man prüft ihre Reinheit durch Erhitzen mit titrirtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr und Rücktitriren des freien Baryts (Berthelot, *A. ch.* [3] 68, 362). Die Ester sauerstoffhaltiger Säuren werden durch Alkalien, und selbst Erden, leicht in ihre Bestandtheile gespalten. Bei den Haloïdsäureestern gelingt dies nur sehr viel langsamer. Es ist daher zweckmäfsig, um aus einem Haloïdester den Alkohol zu gewinnen, Ersteren durch doppelte Umsetzung (mit Kalium- oder Bleiacetat) in den Ester einer Sauerstoffsäure überzuführen und diesen hierauf mit Alkali zu zerlegen. Dafür können die zusammengesetzten Aether — und selbst die Haloïdester — durch blofses Erhitzen mit dem 5—6 fachen Volumen Wasser im Rohr zerlegt werden.

Wasserfreie Basen (CaO oder BaO) zerlegen bei 150—180° die zusammengesetzten Aether, unter Bildung von Salz und einem Alkoholat (Berthelot, Fleurieu, *A. Spl.* 1, 271).

$$2(C_2H_3O_2.C_2H_5) + 2BaO = (C_2H_3O_2)_2Ba + (C_2H_5.O)_2Ba.$$

Ammoniak zerlegt die Ester unorganischer Säuren unter Bildung von Alkoholbasen und jene der organischen Säuren unter Bildung von Säureamiden.

$$\text{I. } NO_3.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5.NH_2 + HNO_3.$$
$$\text{II. } C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

In höherer Temperatur werden die zusammengesetzten Aether auch durch Alkohole zerlegt. Weingeist und Amylacetat liefern bei 240° Aethylacetat und Amylalkohol; Aethylacetat und Amylalkohol geben Amylacetat und Aethylalkohol; Aethylbenzoat und Amylacetat geben bei 300° Amylbenzoat und Aethylacetat. — Aethyljodid und Amylalkohol geben Amyljodid, neben Aethylamyläther (Friedel, Crafts, *A.* 130, 198; 131, 55; 133,

207). Im Allgemeinen treibt ein kohlenstoffreicherer Alkohol einen kohlenstoffärmeren aus. Methylpropylcarbonat giebt, beim Erhitzen mit Propylalkohol auf 100°, Holzgeist und Dipropylcarbonat (ROESE, *A.* 205, 240; PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 53, 391). Eine Ausnahme von dieser Regel macht der Holzgeist. An den Salpetrigsäureestern beobachtete BERTONI (*G.* 12, 435; 14, 23) das Gegentheil. Beim Kochen äquivalenter Mengen von Isoamylnitrit und Holzgeist erfolgte totale Umwandlung in Methylnitrit und Isoamylalkohol. Beim Kochen von (1 Mol.) Isoamylnitrit mit 1 Mol. Weingeist wurden 85% von diesem in Aethylnitrit umgewandelt. Beim Kochen jenes Esters mit 1 Mol. Propylalkohol wurden 52% und mit (1 Mol.) Isobutylalkohol 37% vom benutzten Alkohol in Nitrit umgewandelt. Diese Umsetzungen erfolgen besonders leicht, und schon in der Kälte, in Gegenwart selbst höchst geringer Mengen (20 mg) Natrium, resp. Natriumalkoholat (PURDIE, *B.* 20, 1555). Aus Fumarsäurediäthylester und Holzgeist entsteht, in Gegenwart von Natrium, Aetzbaryt oder K_2CO_3, Fumarsäuredimethylester. In gleicher Weise setzen sich Oxalsäurediäthylester und Zimmtsäureäthylester mit Holzgeist (und K_2CO_3) um (PURDIE, *Soc.* 47, 862). Die Umwandlung von Diäthyloxalat in Dimethyloxalat durch Holzgeist und etwas Natrium ist eine vollkommene; dagegen verläuft die entgegengesetzte Reaktion: Umwandlung von Dimethyloxalat in Diäthyloxalat nur unvollkommen. Ebenso wird Diäthyloxalat von Isoamylalkohol viel vollständiger umgewandelt, als Diisoamyloxalat von Aethylalkohol oder Methylalkohol. Ebenso verhält sich Isoamylacetat gegen CH_4O oder C_2H_6O (vgl. PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 53, 391). Wie Natrium (oder Kalium), gelöst in den Alkoholen, wirken auch KOH, CaO, BaO und $ZnCl_2$, aber nicht $CaCl_2$ (PURDIE, *Soc.* 51, 628). Die Umwandlung von Jodiden durch Alkohole erklärt sich nach folgendem Schema: $CH_3.OH + C_2H_5.J = CH_3.OC_2H_5 + HJ$ und $HJ + CH_3.OH = CH_3J + H_2O$ (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 256).

Chlorphosphor PCl_5 wirkt nur schwach auf zusammengesetzte Aether.

Die Verbindungen der Haloïdsäuren mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2m}O$ sind identisch mit den Haloïdsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe und bereits im Vorhergehenden beschrieben.

Fluorwasserstoffsäureester s. S. 141.

Chlorwasserstoffsäureester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. Siehe Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (S. 144).

Chlorwasserstoffsäureester der Alkohole $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$ u. s. w. s. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} u. s. w.

Ein zweiatomiger Alkohol $C_nH_{2m}(OH)_2$ kann sich zweimal mit einer Haloïdsäure verbinden. Der zweifachsalzsaure Ester ist auch hier identisch mit dem Chlorderivate eines Kohlenwasserstoffes. Zweifachsalzsaurer Aethylenglykolester $Cl.CH_2.CH_2.Cl$ (= $OH.CH_2.CH_2.OH + 2HCl - 2H_2O$) ist identisch mit Aethylenchlorid. Demgemäfs sind diese neutralen Haloïdsäureester ebenfalls bei den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe beschrieben worden. Verbindet sich ein zweiatomiger Alkohol nur einmal mit einer Haloïdsäure, so resultirt ein substituirter einatomiger Alkohol. $OH.CH_2.CH_2.OH + HCl = CH_2Cl.CH_2.OH$. Die einfachsalzsauren Ester der zweiatomigen Alkohole sind daher als haloïdsubstituirte Alkohole beschrieben, s. S. 242.

Ein dreiatomiger Alkohol $C_nH_{2m+1}(OH)_3$ kann sich dreimal mit einer Haloïdsäure verbinden. Auch hier ist der neutrale Ester identisch mit dem Haloïdsubstitutionsprodukt eines Kohlenwasserstoffes. Der zweifachsalzsaure Ester repräsentirt einen zweifach-substituirten, einatomigen Alkohol. Der einfachsalzsaure Ester ist ein einfach-substituirter zweiatomiger Alkohol:

$$OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH + H_2O$$
$$OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 2HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 2H_2O$$
$$OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 3HCl = CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl + 3H_2O.$$

Die einfach-haloïdwasserstoffsauren Ester der dreiatomigen Alkohole sind demgemäfs bei den zweiatomigen Alkoholen (S. 261), die zweifach-haloidwasserstoffsauren Ester als Chlorderivate von Kohlenwasserstoffen (S. 147) beschrieben. Salzsäureester des Erythrits $C_4H_6(OH)_4$: Dichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$ S. 263, Tetrachlorhydrin $C_4H_6Cl_4$ S. 152.

Salzsäurester des Quercits $C_6H_{12}O_5$ s. S. 283, des Mannits $C_6H_{14}O_6$ s. S. 287, des Dulcits $C_6H_{14}O_6$ s. S. 289.

Bromwasserstoffsäureester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$ u. s. w. s. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} u. s. w.

Die Jodwasserstoffsäureester sind in gleicher Weise angeordnet wie die Ester der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Die Verbindungen des Cyanwasserstoffes mit den Alkoholen sind identisch mit den Nitrilen der organischen Säuren und als solche besonders beschrieben.

A. Ester der einbasischen Säuren.

1. Unterchlorigsäureester.

Methylester $ClO.CH_3$. *B.* Man leitet Chlorgas durch ein abgekühltes Gemisch von 4 Thln. NaOH, 3 Thln. Holzgeist und 36 Thln. Wasser (SANDMEYER, *B.* 19, 859). — Siedep.: 12° bei 726 mm. Explodirt äufserst heftig beim Anzünden. Absorbirt SO_2 unter Bildung des Chlorids $CH_3O.SO_2Cl$.

Aethylester $ClO.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. NaOH, 1 Thl. Alkohol und 9 Thln. H_2O (SANDMEYER, *B.* 18, 1768; 19, 858). — Gelbe, heftig nach ClOH riechende Flüssigkeit. Siedep.: 36° bei 752 mm. Explodirt, wenn der Dampf überhitzt wird oder auch beim Einstreuen von Kupferpulver. Zersetzt sich heftig und schliefslich mit Explosion an der Sonne. Mischt sich mit Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Scheidet aus HBr oder HJ sofort Br, resp. J aus. Wirkt heftig oxydirend und chlorirend auf NH_3, Anilin und Phenol.

2. Ueberchlorsäureester.

Aethylester $ClO_4.C_2H_5$. *D.* Durch Destillation von Baryumperchlorat mit ätherschwefelsaurem Baryum (ROSCOE, *A.* 124, 124). — Oel. Zersetzt sich, im trocknen Zustande, schon beim Uebergiefsen aus einem Gefäfs in ein anderes, mit heftiger Explosion. Unter einer Schicht Wasser lässt es sich destilliren und siedet dann bei 74°.

3. Ester der salpetrigen Säure (Nitrite) $C_nH_{2m+1}O.NO$.

Die Ester der salpetrigen Säure sind isomer mit den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe (S. 200). Sie entstehen, neben diesen, bei der Einwirkung von Alkyljodiden (namentlich jener mit höherem Kohlenstoffgehalt) auf Silbernitrit. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Alkohole entstehen aber ausschliefslich Salpetrigsäureester. Zur Darstellung der Nitrite vermischt man eine verdünnte, wässerige Lösung von $NaNO_2$ mit etwas mehr als der theoretischen Menge des Alkohols und lässt in der Kälte verd. H_2SO_4 zufliefsen (WITT, *B.* 19, 915). Die Nitrite der ein- und zweiatomigen Alkohole lassen sich leicht darstellen durch Destillation von Glycerintrinitrit mit diesen Alkoholen. So erhält man aus Glycerintrinitrit und Glykol leicht Aethylendinitrit. $2C_3H_5(NO_2)_3 + 3C_2H_4(OH)_2 = 3C_2H_4(NO_2)_2 + 2C_3H_5(OH)_3$. Aus Aethylendinitrit und Alkohol entsteht Aethylnitrit (BERTONI). $C_2H_4(NO_2)_2 + 2C_2H_5.OH = 2NO_2.C_2H_5 + C_2H_4(OH)_2$.

Die Salpetrigsäureester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, welche sich von den isomeren Nitrokörpern durch ihren bedeutend niedrigeren Siedepunkt unterscheiden, und ferner dadurch, dass sie sich nicht mit Alkalien verbinden, sondern von diesen in Alkohole und Alkalinitrite zerlegt werden, und dass sie beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure keine Basen liefern, sondern allen ihren Stickstoff in der Form von NH_3 oder $NH_2(OH)$ ausgeben.

Verhalten der Salpetrigsäureester: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 172.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methylester (Methylnitrit) $NO_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Holzgeist mit Salpetersäure, in Gegenwart von Kupfer oder As_2O_3 (STRECKER, *A.* 91, 82). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin (STRECKER). — *D.* Man lässt 1 Mol. Holzgeist auf 1 Mol. Isoamylnitrit tropfen (BERTONI, *G.* 12, 438). — Verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet bei −12°. Spec. Gew. = 0,991 bei +15° (im flüssigen Zustande).

2. Aethylester (Aethylnitrit, Salpetrigäther) $NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure und auch von Salpetersäure auf Alkohol. Wurde zuerst von KUNKEL 1681 beobachtet, von NAVIER (1742) und SEBASTIANI (1746) wieder entdeckt. Reindarstellung und Analyse: DUMAS, BOULLAY, *A. ch.* [2] 37, 15. — *D.* Das officinelle Präparat (Spiritus aetheris nitrosi, Spiritus nitri dulcis, als Geschmackscorrigens verwendet) wird durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet. Es ist von wechselndem Gehalte. Ein reineres Präparat erhält man durch Eingiefsen eines Gemisches aus 100 g

Alkohol, 200 g Vitriolöl und 1,5 Liter Wasser in ein Gemisch aus 100 g Alkohol, 250 g $NaNO_2$ und 1 Liter Wasser (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 251; DUNSTAN, DYMOND, *B.* 21 [2] 515; vgl. FELDHAUS, *A.* 126, 71). — Bei 17° siedende Flüssigkeit (MOHR, *J.* 1854, 561; BROWN, *J.* 1856, 575). Spec. Gew. = 0,900 bei 15,5° (B.). Wird durch H_2S zersetzt nach der Gleichung: $C_2H_5O.NO + 3H_2S = NH_3 + C_2H_6O + H_2O + 3S$ (E. KOPP, *A.* 64, 321). Salpetrigäther bildet mit aromatischen Amidoderivaten Diazoverbindungen.

3. Propylester $NO_2.C_3H_7$.

1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 43—46°; spec. Gew. = 0,935 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333). Siedep.: 57° (BERTONI, TROFFI, *J.* 1883, 853). Spec. Gew. = 0,9981 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 655.

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 45°; spec. Gew. = 0,856 bei 0°; = 0,844 bei 25° (SILVA, *Bl.* 12, 227). Siedep.: 39—39,5° bei 752 mm (BEWAD. *Ж.* 24, 125).

4. Butylester $NO_2.C_4H_9$.

1. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 75°; spec. Gew. = 0,9114 bei 0° (BERTONI, *G.* 18, 434).

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 67—68°; spec. Gew. = 0,8878 bei 4°; = 0,8752 bei 15°; = 0,8652 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 686); = 0,89445 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 658. Siedep.: 66—67° (BERTONI, TROFFI, *J.* 1883, 853); spec. Gew. = 0,876 bei 15° (DUNSTAN, WOOLLEY, *J.* 1888, 1411).

3. ***Sekundärbutylester*** $CH_3.CH(O.NO).C_2H_5$. Siedep.: 68°; spec. Gew. = 0,8981 bei 0° (BERTONI, *G.* 18, 435).

4. ***Trimethylcarbinolester*** (TSCHERNIAK, *A.* 180, 155). — Gelbliches Oel. Siedep.: 76—78°? Wenig löslich in Wasser. Leichter als Wasser.

Durch Destilliren von Trimethylcarbinol mit der äquivalenten Menge Glycerintrinitrit erhielt BERTONI (*G.* 15, 358) ein ***Trimethylcarbinolnitrit,*** das bei 62,8—63,2° siedete; spec. Gew. = 0,8941 bei 0°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Glycerin, löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

5. Pentylester $NO_2.C_5H_{11}$.

1. ***Isoamylester.*** *D.* Man leitet HNO_2 (aus Stärke und koncentrirter HNO_3 bereitet) in, auf 60—70° erwärmten, Isoamylalkohol (BALARD, *A.* 52, 315). — Man destillirt die Lösung von 26 Thln. KNO_2 in 15 Thln. H_2O mit einem Gemisch aus 30 Thln. Isoamylalkohol und 30 Thln. H_2SO_4 (RENARD, *J.* 1874, 352; HILGER, daselbst. — Gleiche Moleküle Salpeter und isoamylschwefelsaures Kalium werden trocken destillirt (NADLER, *A.* 116, 176). — Siedet bei 99° (GUTHRIE, *A.* 111, 82); 97—98° (CHAPMAN, *Z.* 1867, 734); 94—95°; spec. Gew. = 0,902 (HILGER). Spec. Gew. = 0,880 bei 15° (DUNSTAN, WILLIAMS, *J.* 1888, 1418). Giebt mit Chlor ein nicht unzersetzt siedendes Oel $C_5H_9Cl_2NO_2$; spec. Gew. = 1,233 bei 12° (GUTHRIE). Beim Erhitzen mit Phosphor bildet Isoamylnitrit eine ölige Säure $C_{10}H_{23}PNO_4$ (**amylonitrophosphorige Säure**) vom spec. Gew. = 1,02 bei 20° (GUTHRIE). — Mit Phosphorsäureanhydrid, das sehr heftig einwirkt, soll ein Cyanür C_5H_7N entstehen, welches mit Kali in NH_3, Essigsäure und Propionsäure zerfällt (CHAPMAN, *Z.* 1866, 569). Setzt sich mit Holzgeist sehr leicht um in Isoamylalkohol und Methylnitrit. Ebenso, nur etwas langsamer, wirkt Aethylalkohol ein, und noch langsamer erfolgt die Umsetzung mit Propylalkohol (BERTONI, *G.* 12, 438). Verhalten des Isoamylnitrits gegen Na, $ZnCl_2$ u. s. w.: CHAPMAN, *Z.* 1866, 570; 1868, 172. Verhalten gegen Vitriolöl: BERTONI, TROFFI, *J.* 1883, 853.

2. ***Dimethyläthylcarbinolnitrit*** $(CH_3)_2.C(C_2H_5).ONO$. *B.* Aus Glycerinnitrit und Dimethyläthylcarbinol (BERTONI, *G.* 16, 515). — Flüssig. Siedep.: 92—93°; spec. Gew. = 0,9033 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Glycerin.

6. Normalheptylester $C_7H_{15}NO_2 = NO.OC_7H_{15}$.

Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8939 bei 0° (BERTONI, *G.* 18, 435).

7. Oktylester $NO_2.C_8H_{17}$.

1. ***Normal-Oktylester.*** *B.* Beim Erhitzen von, mit HNO_2 gesättigtem, Oktylalkohol auf 100° (EICHLER, *B.* 12, 1887). — Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 0,862 bei 17°.

2. ***Methylhexylcarbinolnitrit*** $CH_3.CH(C_6H_{13})O.NO$. *B.* Aus Glycerinnitrit und Methylhexylcarbinol (BERTONI, *G.* 16, 521). — Dunkelgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 165 bis 166°; spec. Gew. = 0,881 bei 0°.

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylnitrit $NO_2.C_3H_5$. *B.* Man übergiefst eiskalten Allylalkohol allmählich mit der äquivalenten Menge Glycerintrinitrit und destillirt das Allylnitrit vorsichtig ab. Das Destillat wird mit verd. Kalilauge gewaschen, über $Ca(NO_3)_2$ entwässert und bei möglichst niederer Temperatur rektificirt (Bertoni, *G.* 15, 364). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 43,5 bis 44,5°; spec. Gew. = 0,9546 bei 0°. Der Dampf explodirt beim Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser. Hält sich nur in völlig reinem und wasserfreiem Zustande. Zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser. Mit Aethylalkohol entsteht Aethylnitrit.

c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Aethylennitrit $C_2H_4N_2O_4 = C_2H_4(O.NO)_2$. *B.* Beim Destilliren von Glycerintrinitrit mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Glykol (Bertoni, *G.* 15, 353). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,2156 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Aethylalkohol unter Bildung von Aethylnitrit. Sehr leicht löslich in Glycerin. Wird von Alkalien rasch verseift, langsamer von Säuren. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Oxalsäure. — Giftig.

2. Propylennitrit $C_3H_6N_2O_4 = C_3H_6(ONO)_2$. Beim Erwärmen von Glycerinnitrit mit Propylenglykol (Bertoni, *G.* 16, 519). — Flüssig. Siedep.: 108—110°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Aether, $CHCl_3$, Benzol.

3. Isobutylennitrit $C_4H_8(NO_2)_2$. Siehe S. 210.

4. Amylennitrit $C_5H_{10}(NO_2)_2$. Siehe S. 210.

d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+3}O_3$.

Glycerintrinitrit $C_3H_5N_3O_6 = CH_2(O.NO).CH(O.NO).CH_2.O.NO$. *B.* Wurde bisher nicht völlig rein erhalten durch anhaltendes Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in abgekühltes Glycerin (Masson, *B.* 16, 1697). Man hebt die gebildete Esterschicht von der wässerigen Schicht ab und leitet durch erstere trockenen Wasserstoff, erst in der Kälte und dann in der Wärme. Hierbei destillirt der gebildete Ester über und wird durch Rektifikation im Wasserstoffstrome gereinigt. — Gelbe Flüssigkeit. Siedet (an der Luft) unter geringer Zersetzung bei 150°; siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 150—154°. Spec. Gew. = 1,291 bei 10°/15,5°. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2. Wird von absolutem Alkohol zersetzt unter Bildung von Aethylnitrit. Mit K_2CO_3 entsteht KNO_2. Wird von Vitriolöl heftig zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt schnell reducirend. Auch Harnstoff wirkt sehr heftig ein. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von NO und Bildung von Oxalsäure. Mischt sich nicht mit Wasser, zersetzt sich aber damit, namentlich rasch beim Erwärmen. Wendet man hierbei viel Wasser an, so erhält man NO, HNO_3 und Glycerin; bei Anwendung von wenig Wasser resultiren Glycerinsäure und Oxalsäure.

Dasselbe Trinitrit oder Trinitropropan (?) entsteht aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ und Silbernitrit (Brackebusch, *B.* 6, 1290).

e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

Diallyltetranitrit $C_6H_{10}(NO_2)_4$. Siehe S. 211.

4. Nitrosylverbindung.

Diazoäthoxan $C_4H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.O.N:N.OC_2H_5$. *B.* Aus Nitrosylsilber AgNO und Aethyljodid (Zorn, *B.* 11, 1630). Bei der grofsen Heftigkeit der Reaktion wendet man nur je 5 g AgNO an, welche man mit Sand vermischt. Das Aethyljodid ist durch absoluten Aether zu verdünnen. — Oel. Leichter als Wasser. Explodirt mit gröfster Heftigkeit durch Erwärmung, Schlag oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in Aether. Alkoholisches Kali wirkt beim Digeriren nicht ein. Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein. $(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2 = N_2 + 2C_2H_6O$. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls Stickstoff unter Bildung von Alkohol und Aldehyd. $(C_2H_5)_2N_2O_2 = N_2 + C_2H_6O + C_2H_4O$.

5. Salpetersäureester (Nitrate).

Da freie Salpetersäure auf die Alkohole oxydirend einwirkt, so können die Salpetersäureester nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. Es gelingt dies, wenn man dem Gemenge von Alkohol und Salpetersäure Harnstoff zusetzt (MILLON, *A.* 47, 373). CHAPMAN, SMITH (*Z.* 1868, 174) lassen die Alkohole in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch von 1 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,36) und 3 Vol. koncentrirte H_2SO_4 eintropfen. CHAMPION (*J.* 1874, 315) behandelt die Aetherschwefelsäuren mit einem Gemenge von 1 Thl. HNO_3 und 2—3 Thln. H_2SO_4. — Die Salpetersäureester der mehratomigen Alkohole erhält man am besten durch Behandeln der Alkohole mit einem Gemenge von koncentrirter Salpetersäure und Vitriolöl (siehe Nitroglycerin). — Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzen sich die Salpetersäureester unter Explosion.

Verhalten salpetersaurer Ester: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 431.

Magnetisches Drehungsvermögen der Salpetersäureester: PERKIN, *Soc.* 55, 682.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methylester $CH_3NO_3 = CH_3.O.NO_2$. *B.* Aus Holzgeist, KNO_3 und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 26). — *D.* 200 ccm reiner Holzgeist werden mit 40 g salpetersaurem Harnstoff und 150 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,31) bis auf $^1/_3$ abdestillirt. Zum Rückstande gießt man 170 ccm CH_4O und 130 ccm HNO_3, destillirt wieder ab und giebt endlich noch 150 ccm CH_4O, 110 ccm HNO_3 und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und destillirt (C. LEA, *J.* 1862, 387). — Siedep.: 65°; spec. Gew. = 1,2322 bei 5°; 1,2167 bei 15°; 1,2032 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 682). Bildet mit festem Kali Methyläther $(CH_3)_2O$ (BERTHELOT, *A.* 113, 80). Explodirt durch Erhitzen und durch Schlag. Mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Holzgeist verdünnt, explodirt er nicht.

2. Aethylester (Salpeteräther) $NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Weingeist und Salpetersäure, in Gegenwart von Harnstoff (MILLON, *A.* 47, 373). Beim Kochen von Silbernitrat mit $C_2H_5.J$ (oder $C_2H_5.Br$) und Alkohol entsteht kein Salpeteräther, sondern Salpetrigäther und Aldehyd (BERTRAND, *Bl.* 33, 566). $C_2H_5.NO_3 + C_2H_6O = C_2H_5.NO_2 + C_2H_4O + H_2O$. — *D.* 400 g reine HNO_3 (spec. Gew. = 1,40, und vorher mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestillirt. Man lässt dann ein Gemisch von 400 g HNO_3 und 300 g Alkohol in dem Maſse in die Retorte tropfen, als der Inhalt abdestillirt (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 220; vgl. BERTONI, *J.* 1876, 333). — Flüssig, siedet bei 86,3° bei 728,4 mm; spec. Gew. = 1,1322 bei 0°; = 1,1123 bei 15,5° (KOPP, *A.* 98, 367). Siedep.: 87,6°; spec. Gew. = 1,1305 bei 4°; = 1,1159 bei 15°; = 1,1044 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 682). Molekularbrechungsvermögen: 31,26 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 359; LÖWENHERZ, *B.* 23, 2180). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Hydroxylamin und andere Basen (LOSSEN). Schwefelwasserstoff bildet Mercaptan: $C_2H_5.NO_3 + 5H_2S = C_2H_5.SH + NH_3 + 3H_2O + S_4$ (E. KOPP, *A.* 64, 320).

Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Calcium mit Salpeter entsteht kein freier Salpeterester, sondern eine Verbindung desselben mit Aldehyd.

Glykolchlornitrat (**2-Chloräthylester**) $C_2H_4ClNO_3 = CH_2.Cl.CH_2.O.NO_2$. *B.* Aus Glykolchlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 257). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 149—150°; spec. Gew. = 1,378 bei 21°.

2, 2-Dichloräthylester $C_2H_3Cl_2NO_3 = CHCl_2.CH_2O.NO_2$. *B.* Aus 2, 2-Dichloräthylalkohol und Salpeterschwefelsäure (DE LACRE, *Bl.* 47, 959). — Siedep.: 155—156°.

2-Bromäthylester $C_2H_4BrNO_3 = CH_2Br.CH_2.O.NO_2$. Siedep.: 164—165°; spec. Gew. = 1,735 bei 8° (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 258).

3. Propylester $NO_3.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** *D.* 25 g Salpetersäure, 15 g Propylalkohol und $2^1/_2$—3 g Harnstoff werden destillirt, bis die Temperatur des Gemisches 95° zeigt, dann gieſst man ein Gemenge gleicher Volumen Salpetersäure und Propylalkohol nach, erhitzt, bis die Temperatur des Gemisches auf 105° gestiegen ist, fügt dann wieder gleich viel Säure und Alkohol zu u. s. w. Die Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) muss vor der Anwendung mit Harnstoff (6 g auf 1 l) aufgekocht sein (WALLACH, SCHULZE, *B.* 14, 421). — Siedep.: 110,5°. Spec. Gew. = 1,0747 bei 5°; = 1,0631 bei 15°; = 1,0531 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 683). Molek. Brechungsvermögen: LÖWENHERZ, *B.* 23, 2181.

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 1,054 bei 0°; 1,036 bei 19° (SILVA, *A.* 154, 256).

Chlorisopropylester $C_3H_6ClNO_3 = CH_3.CH(NO_3).CH_2Cl$. *B.* Aus dem Chlorhydrin $CH_3.CH_2(OH).CH_2Cl$ und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 263). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°; spec. Gew. = 1,28 bei 12°.

Dichlornitrohydrine $C_3H_5Cl_2NO_3$. 1. ***2,3-Dichlorpropylnitrat*** $CH_2Cl.CHCl.CH_2.NO_3$. *B.* Aus Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ und Salpetersäure (HENRY, *J.* 1874, 341). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,3 bei 7°.

2. ***s-Dichlorisopropylnitrat*** $CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2Cl$. *B.* Aus Dichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A.* 155, 167). — Siedet nicht unzersetzt bei 180—190°; spec. Gew. = 1,465 bei 10°.

2,3-Dibrompropylnitrat $C_3H_5Br_2NO_3 = CH_2Br.CHBr.CH_2.NO_3$. *B.* Aus 2,3-Dibrompropylalkohol und konc. Salpetersäure (ASCHAN, *B.* 23, 1827). — Dickes Oel. Siedep.: 106—107° bei 26 mm.

Chlorbromnitrohydrin (Chlorbrompropylester) $C_3H_5ClBr.NO_3$. *B.* Durch Lösen von Bromchlorhydrin in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Spec. Gew. = 1,7904 bei 9°.

4. Ester $NO_3.C_4H_9$. 1. ***Normalbutylester.*** Flüssig. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,048 bei 0° (BERTONI, *G.* 20, 374).

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,0384 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433). Spec. Gew. = 1,0334 bei 4°; = 1,0215 bei 15°; = 1,0124 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 684). Molek. Brechungsvermögen: LÖWENHERZ, *B.* 23, 2181.

3. ***Methyläthylcarbinolnitrat.*** Flüssig. Siedep.: 124°; spec. Gew. = 1,0382 bei 0° (BERTONI, *G.* 20, 375).

5. Isoamylester $NO_3.C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylalkohol, HNO_3 und Harnstoff (RIECKHER, *J.* 1847/48, 699; P. HOFMANN, *J.* 1847/48, 699). — Siedep.: 147—148°; spec. Gew. = 1,000 bei 7,5° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 174; vgl. WÜRTZ, *A.* 93, 120). Siedep.: 147,2—147,4° bei 757,8 mm; spec. Gew. = 0,8698 bei 147°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Molekularbrechungsvermögen: = 53,85 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 359; LÖWENHERZ, *B.* 23, 2180).

6. Cetylester $NO_3.C_{16}H_{33}$. Oelige Flüssigkeit; erstarrt bei 10—12°; spec. Gew. = 0,91 (CHAMPION, *Z.* 1871, 469).

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylnitrat $NO_3.C_3H_5$. *B.* Aus Allylbromid und $AgNO_3$ (HENRY, *B.* 5, 452). — Siedep.: 106°; spec. Gew. = 1,09 bei 10°.

2-(α-)Chlorallylnitrat $C_3H_4ClNO_3 = NO_3.CH_2.CCl:CH_2$. *B.* Aus $CH_2:CCl.CH_2J$ und $AgNO_3$ (ROMBURGH, *R.* 1, 238). — Flüssig. Siedep.: 140°. Unlöslich in Wasser.

3-(β-)Bromallylnitrat $C_3H_4BrNO_3 = NO_3.CH_2.CH:CHBr$. *B.* Aus $CHBr:CH.CH_2Br$ und alkoholischem Silbernitrat (HENRY, *B.* 5, 452). — Siedep.: 140—150°; spec. Gew. = 1,5 bei 13°.

c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

I. Ester des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$.

Einfach-salpetersaurer Glykolester $C_2H_5NO_4 = OH.CH_2.CH_2.O.NO_2$. *B.* Aus $CH_2Br.CH_2.OH$ und $AgNO_3$ (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 243). — Flüssig; in Wasser löslich; spec. Gew. = 1,31 bei 11°.

Zweifach-salpetersaurer Glykolester $C_2H_4N_2O_6 = NO_3.CH_2.CH_2.NO_3$. *B.* Glykol wird bei 0° in Salpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 253). Man nimmt auf 42 g Glykol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g H_2SO_4 (66° B.) (CHAMPION, *Z.* 1871, 469). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,5099 bei 4°; = 1,4960 bei 15°; = 1,4860 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 685). Detonirt durch den Schlag.

Aethylennitrat $C_2H_4N_2O_5 = NO.O.CH_2.CH_2.ONO_2$. *B.* Aethylen wird durch ein abgekühltes Gemisch von koncentrirter H_2SO_4 und koncentrirter HNO_3 geleitet (KEKULÉ,

(*B.* 2, 329). — Oel; spec. Gew. = 1,472. Nicht flüchtig; bei der Destillation im Dampfstrome wird ein großer Theil in Glykol- und Oxalsäure, NO und HNO_3 zersetzt. Giebt mit Natronlauge und Natriumamalgam: Glykol und NH_3. Bei der Reduktion tritt aller Stickstoff als NH_3 aus.

Identisch mit zweifach-salpetersaurem Glykolester?

2. Ester des Propylenglykols $C_3H_8O_2$.

Dinitrat $C_3H_6N_2O_6 = CH_3.CH(NO_3).CH_2.NO_3$. *B.* Man gießt tropfenweise Propylenoxyd in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit koncentrirter H_2SO_4 (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 261). — Bleibt bei -18^0 flüssig. Spec. Gew. = 1,335 bei 5^0. Unlöslich in Wasser.

Chlordinitrohydrin $C_3H_5ClN_2O_6 = CH_2(NO_3).CH(NO_3).CH_2Cl$. *B.* Durch Lösen von Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure; durch Lösen von Epichlorhydrin in rauchender Salpetersäure bei 0^0 (HENRY, *A.* 155, 165). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,5112 bei 9^0.

3. Ester der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

Dichlorbutylenglykoldinitrat. Siehe Nitroerythrit.

Dibrombutylenglykoldinitrat. Siehe Nitroerythrit.

d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Derivate des Glycerins.

Glycerinmononitrat $C_3H_7NO_5 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.O.NO_2$. *B.* Beim Vermischen von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. HNO_3, 3 Thle. H_2O) (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 118). — Flüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Explodirt nicht durch den Schlag.

Glycerintrinitrat (Nitroglycerin) $C_3H_5N_3O_9 = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH_2.NO_3$. *B.* Beim Lösen von Glycerin in Salpeterschwefelsäure (SOBRERO, *A.* 64, 398; WILLIAMSON, *A.* 92, 305). — *D.* Man löst 100 Thle. Glycerin in 3 Thln. Schwefelsäure (66^0 B.) und trägt die Lösung in ein erkaltetes Gemisch von 280 Thln. Salpetersäure (48^0 B.) und 300 g Schwefelsäure (66^0 B.) ein. Nach 24 Stunden hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht mit Wasser und Soda und trocknet über Schwefelsäure oder bei 30—40^0 (BOUTMY, FAUCHER, *Bl.* 27, 383). Die höchste Ausbeute wird erzielt mit 10 Thln. Glycerin, 30 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,494) und 6 Thln. H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,84) (HAY, *J.* 1885, 1175).

Blassgelbes Oel. Krystallisirt bei -20^0 in langen Nadeln. Spec. Gew. = 1,6144 bei 4^0; 1,6009 bei 15^0; 1,5910 bei 25^0 (PERKIN, *Soc.* 55, 685). 1 g löst sich in etwa 800 ccm Wasser, in 4 ccm absol. Alkohol, in 18 ccm Methylalkohol, in 120 ccm CS_2, kaum in Glycerin (HAY). Mischt sich mit Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Phenol. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in kaltem. Schmeckt zuckerig, brennend gewürzhaft. Giftig; selbst der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande beständig. Schlecht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxalsäure, Glycerinsäure, HNO_2 (MÜLLER, W. DE LA RUE, *A.* 109, 122). Explodirt heftig durch Stoß oder Schlag (DE VRY, *J.* 1855, 626), beim Erhitzen auf 257^0 (CHAMPION, *Z.* 1871, 351). Das krystallisirte Nitroglycerin explodirt durch Schlag leichter als das flüssige. In absolutem Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodirt nicht. In dünner Schicht ausgegossen, brennt es nur schwer und unvollständig. Auf glühendem Eisen verdampft es ohne Geräusch. Wird von konc. Kalilauge in Salpeter und Glycerin zerlegt Wendet man alkoholisches Kali an, so wird daneben Kaliumnitrit gebildet (HESS, SCHWAB, *B.* 11, 192). Nach HAY (*J.* 1885, 1173) entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali kein Glycerin; die Zersetzung erfolgt vielmehr nach den Gleichungen $C_3H_5N_3O_9 + 5KOH = KNO_3 + 2KNO_2 + CHO_2.K + C_2H_3O_2.K + 3H_2O$. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) zerlegt das Nitroglycerin in Glycerin und Stickoxyd (MILLS, *J.* 1864, 494). Auch durch K_2S, KHS und CaS wird Nitroglycerin in Glycerin zurück verwandelt (BLOXAM, *J.* 1883, 858).

Analyse des Nitroglycerins: ADOR, SAUER, *Fr.* 17, 153; HAY, MASSON, *Transact. soc. Edinb.* 32, 87. — *Bestimmung von Nitroglycerin in Dynamit.* Man übergießt 0,35 g der Substanz mit 5 ccm koncentrirter Schwefelsäure in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt wird. Es bildet sich Stickoxyd, das man dem Volumen nach bestimmt (HEMPEL, *Fr.* 20, 85; 26, 314; HESS, *Fr.* 22, 128). Modifikation des HEMPEL'schen Apparates: HAMPE, *Fr.* 23, 575. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Schießbaumwolle u. s. w.

Anwendung zur Darstellung von Sprengstoffen. Dynamit ist mit Nitroglycerin imprägnirte Kieselguhr.

e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

1. Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$.

Nitroerythrit $C_4H_6N_4O_{12} = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH(NO_3).CH_2.NO_3$. *B.* Beim Eintragen von Erythrit in kalt gehaltene, rauchende Salpersäure. Durch Zugiefsen von gleich viel koncentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung ausgefällt (STENHOUSE, *A.* 70, 226). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 61°. Unlöslich in kaltem Wasser. Detonirt durch den Schlag. Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (STENHOUSE, *A.* 130, 302).

Erythritdinitrodichlorhydrin $C_4H_6Cl_2N_2O_6 = CH_2Cl.CH(NO_3).CH(NO_3).CH_2Cl$ (?) *B.* Das Erythritdichlorhydrin wird in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure eingetragen (CHAMPION, *Z.* 1871, 349). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 60°.

Erythritdinitrodibromhydrin $C_4H_6Br_2N_2O_6 = CH_2Br.CH(NO_3).CH(NO_3).CH_2Br$ (?). *D.* Wie die analoge Chlorverbindung (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 75°.

2. Derivate der Alkohole $C_6H_{14}O_4$.

Dichlorhexinalkoholtetranitrat. Siehe S. 328.

Dibromhexinalkoholtetranitrat. Siehe Mannit S. 328.

Chlorbromhexinalkoholtetranitrat. Siehe S. 328.

f. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_5$.

Xylitpentanitrat $C_5H_7N_5O_{15} = C_5H_7(NO_3)_5$. Syrup. Explosiv (BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 740).

g. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_5$.

Quercitpentanitrat $C_6H_7N_5O_{15} = C_6H_7(NO_3)_5$. *D.* Man trägt 1 Thl. Quercit allmählich in ein Gemisch von 4 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäure ein, giebt noch viel überschüssige Salpeterschwefelsäure hinzu und verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (HOMANN, *A.* 190, 288). — Harz. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Giebt, beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, allen Stickstoff als Ammoniak ab.

h. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

1. Ester des Mannits $C_6H_{14}O_6$.

Mannitpentanitrat $C_6H_9N_5O_{16} = C_6H_9(NO_3)_5O$. *B.* Entsteht, neben Nitromannitan, beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Nitromannitlösung (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). — *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, giefst den Aether vom schwarzen, halbflüssigen Bodensatz ab und verdunstet die ätherische Lösung. Erst krystallisirt das Pentanitrat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Mutterlauge wird durch Wasser Nitromannitan gefällt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 77—79°. Rechtsdrehend. Verpufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag. Löslich in 500 Thln. Wasser von 60°; in 0,66 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81) bei 12,8°; in 0,76 Thln. Aether bei 9°. Giebt, beim Behandeln mit Schwefelammonium, Mannit.

Mannithexanitrat (**Nitromannit**) $C_6H_8N_6O_{18} = NO_3.CH_2.(CH.NO_3)_4.CH_2.NO_3$. *B.* Beim Behandeln von Mannit mit Salpeterschwefelsäure (DOMONTE, MENARD, *J.* 1847/48, 1145; SOBRERO, *A.* 64, 397). — *D.* Man übergiefst in einer Reibschale 1 Thl. feingeriebenen Mannit allmählich mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), giefst die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt 10 Thle. koncentrirte Schwefelsäure hinzu. Nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen Trichter gebracht und, nach dem Abtropfen der Säure, in einer Reibschale erst mit kaltem Wasser und dann mit heifser Sodalösung gewaschen. Schliefslich krystallisirt man das Produkt aus Alkohol um (SOKOLOW, *Ж.* 11, 136; STRECKER, *A.* 73, 62).

Nadeln. Schmelzp.: 108° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 125), 112—113° (SOKOLOW). Spec. Gew. = 1,604 bei 0° (SOKOLOW). Löst sich bei 12,8° in 34,4 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81); bei 9° in 24,4 Thln. Aether (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). In einer Lösung von 3 Thln. Nitromannit in 100 Thln. absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D = +12,4°$ (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 267). Zersetzt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, ruhig. Verpufft stark, wenn es auf glühende Kohlen geworfen wird. Explodirt heftig unter dem Hammer. Entwickelt, mit koncentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure. Wird von alkoholischem Schwefelammonium (DESSAIGNES, *A.* 81, 251), Essigsäure und Eisen (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] 46, 354) oder von Jodwasserstoffsäure (MILLS, *J.* 1864, 584) zu Mannit reducirt.

Mannitantetranitrat $C_6H_8N_4O_{13} = C_6H_8(NO_3)_4O$. *B.* und *D.* siehe Mannitpentanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 583). — Syrup, dünnflüssig bei 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Detonirt durch den Schlag stärker als Nitromannit. Giebt, bei längerer Behandlung mit alkoholischem Kali, syrupförmiges Mannitan $C_6H_{10}O_5$.

Nitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2N_4O_{12} = C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *B.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 126). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Schwach rechtsdrehend.

Nitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2N_4O_{12} = C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. Schmelzp.: 148°. Noch weniger löslich als das Nitrodichlorhydrin (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 127).

2. Ester des Dulcits $C_6H_{14}O_6$.

Dulcithexanitrat (Nitrodulcit) $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(NO_3)_6$. *D.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 5 Thln. Salpetersäure und setzt 10 Thle. konc. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, *J.* 1860, 522). — Man reibt Dulcit mit Schwefelsäure, bis zu völliger Lösung, an und fügt dann Salpeterschwefelsäure [1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 2 Thle. Schwefelsäure] hinzu (CHAMPION, *Bl.* 22, 179). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,5° (B.). Zersetzt sich rasch bei 30—45° unter Entwickelung von Salpetersäure und Bildung von Nitrodulcitan $C_6H_6(NO_3)_4$ (?), das bei 120—130° schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist als Nitrodulcit.

Dulcitnitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2N_4O_{12} = C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *D.* Durch Lösen von 1 Thl. Dulcitdichlorhydrin in 2½ Thln. rauchender Salpetersäure und Hinzufügen der doppelten Menge Schwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 192). — Blättchen oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol.

Dulcitnitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2N_4O_{12} = C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. *B.* Aus Dulcitdibromhydrin und Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 110°.

Dulcitnitrochlorbromhydrin $C_6H_8ClBrN_4O_{12} = C_6H_8ClBr(NO_3)_4$. Krystalle. Schmelzp.: 115° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 194).

3. Ester des Isodulcits $C_6H_{14}O_6$.

Nitroisodulcitan $C_6H_9N_3O_{11} = C_6H_9(NO_3)_3O_2$. *B.* Beim Eintragen von Isodulcit in Salpeterschwefelsäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 364). — Amorph. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Explodirt schwach unter dem Hammer.

4. Perseïtheptanitrat $C_7H_9N_7O_{21} = C_7H_9(NO_3)_7$.

B. Man löst 1 Thl. Perseït in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt, unter Abkühlen, durch überschüssiges Vitriolöl (MAQUENNE, A. *ch.* [6] 19, 15). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (kor.). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

B. Ester mehrbasischer Säuren.

I. Ester der unterschwefligen Säure.

Die Natriumsalze der alkylunterschwefligen Säure entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden (BUNTE, *B.* 7, 646) oder Alkyljodiden auf Natriumhyposulfit. Die Reaktion gelingt mit Methyljodid, Aethyljodid, Propyljodid, Isobutyljodid und Isoamyljodid. Sie gelingt nicht mit $CHCl_3$, CHJ_3, CCl_4, Aethylidenchlorid, Propylbromid, Isopropyljodid

und Allyljodid (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1938). — Die Natriumsalze krystallisiren sehr gut; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zerfallen sie in Alkyldisulfide, SO_2 und Glaubersalz. $2C_nH_{2n+1}.S.SO_3Na = (C_nH_{2n+1})_2S_2 + Na_2S_2O_6 = (C_nH_{2n+1})_2S + SO_2 + Na_2SO_4$.

1. Methylunterschweflige Säure $CH_4S_2O_3 = CH_3S.SO_3H$. Das Natriumsalz krystallisirt gut (SPRING, LEGROS).

2. Aethylunterschweflige Säure $C_2H_6S_2O_3 = C_2H_5S.SO_2.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 2—3tägigem Erhitzen, im Rohr, auf 80° von etwas über 1 Mol. $C_2H_5.Br$ mit $Na_2S_2O_3$ und sehr verd. Alkohol (BUNTE, *B.* 7, 646; OTTO, RÖSSING, *B.* 25, 989). Durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Mercaptan und Na_2SO_3 (SPRING, *B.* 7, 1162). Aus Aethylsulfid und koncentrirter H_2SO_4 (?) (SMITH, *J.* 1869, 352).

Das Natriumsalz bildet sechsseitige Blättchen. Krystallisirt (aus verd. Alkohol) auch mit $1H_2O$ in langen, dünnen Nadeln (SCHWICKER, *B.* 22, 1734). Zerfällt, mit Salzsäure gekocht, in Mercaptan und Natriumsulfid. Bei der trockenen Destillation giebt es Aethyldisulfid und dithionsaures Natron (resp. $SO_2 + Na_2SO_4$). Es giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag, der rasch in $C_2H_5.SHgCl$ übergeht. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Mercaptan und schwefligsaures Salz. Das Natriumsalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid, das sich aber, beim Erwärmen, zersetzt: $2C_2H_5.S_2O_2Cl = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + SO_2Cl_2$ (SPRING). Nach RAMSAY (*B.* 8, 764) soll bei dieser Reaktion $POCl_3$ und $(C_2H_5)_2S_2$, aber kein SO_2Cl_2 auftreten. — $K.C_2H_5.S_2O_3$. Seideglänzende (SCHWICKER), monokline (FOCK, KRÜSS, *B.* 23, 538) Krystalle. — $Ba.(C_2H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Rechteckige Tafeln (SMITH).

3. Propylunterschweflige Säure. $C_3H_7S.SO_3Na + 5H_2O$ (SPRING, LEGROS).

4. Isobutylunterschweflige Säure. $C_4H_9S.SO_3Na + H_2O$ (SPRING, LEGROS).

5. Isoamylunterschweflige Säure. Das Salz $Na.C_5H_{11}S_2O_3 + 2H_2O$ krystallisirt in grofsen Blättern (SPRING, LEGROS).

2. Ester der schwefligen Säure (Sulfite).

Die neutralen Ester der schwefligen Säure $SO(OR)_2$ entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole und auch bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohole.

$$S_2Cl_2 + 3CH_3.OH = SO(OCH_3)_2 + HCl + CH_3Cl + H_2S.$$

Die neutralen schwefligsauren Ester sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien leicht in Alkohole und Alkalisulfite zerlegt werden. Dabei entstehen, als Zwischenprodukt, sehr unbeständige saure Ester (Estersäuren).

$$SO(OC_2H_5)_2 + KOH = KO.SO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Eine Reihe isomerer Verbindungen leitet sich von den schwefligsauren Salzen ab, durch Vertretung der Metalle durch Alkoholradikale. In diesen isomeren Verbindungen ist ein Alkoholradikal direkt mit dem Schwefel verbunden, während in den Schwefligsäureestern die Radikale nur an Sauerstoff gebunden sind. Man hat also z. B. das mit dem obigen isomere Salz $C_2H_5.SO_2.OK$. Diese Verbindungen sind als Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe später beschrieben.

1. Ester des Methylalkohols CH_4O.

Dimethylester (Dimethylsulfit) $C_2H_6SO_3 = SO(OCH_3)_2$. *D.* Aus Holzgeist und Cl_2S_2 (CARIUS, *A.* 110, 209; 111, 96). — Bei 121,5° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,0456 bei 16,2°/4°.

2. Ester des Aethylalkohols C_2H_6O.

Monoäthylester (äthylschweflige Säure) $C_2H_6SO_3 = OH.SO.OC_2H_5$. Ihr Kaliumsalz $KO.SO.OC_2H_5$ erhält man beim Zerlegen des schwefligsauren Diäthylesters mit Kali, in der Kälte (WARLITZ, *A.* 143, 75). Es krystallisirt in Schuppen; ist sehr unbeständig.

Beim Behandeln des Schwefligsäurediäthylester mit PCl_5 entsteht das **Chlorid der äthylschwefligen Säure** $Cl.SO.OC_2H_5$. Es siedet bei 122°, zerfällt mit Wasser in HCl, SO_2 und Alkohol und giebt mit PCl_5 bei 180° Thionylchlorid und Aethylchlorid (MICHAELIS, SCHUMANN, *B.* 7, 1074). $SO(OC_2H_5)Cl + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + C_2H_5Cl$.

Diäthylester (**Diäthylsulfit**) $C_4H_{10}SO_3 = SO(OC_2H_5)_2$. *D.* Man lässt 500 g Chlorschwefel, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absoluten Alkohol tropfen. Man erwärmt noch eine Stunde bei 60° und destillirt. Das über 150° Uebergehende wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt, längere Zeit stehen gelassen und dann fraktionnirt (WARLITZ, *A.* 143, 74). — Siedet bei 161,3°; spec. Gew. = 1,1063 bei 0° (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 279). Verhalten: CARIUS, *A.* 110, 221. Zerfällt bei 200° in SO_2 und $(C_2H_5)_2O$ (PRINZ, *A.* 223, 374). Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_2H_5O.SOCl$ (?) MICHAELIS, WAGNER, *B.* 7, 1074), das bei der Destillation in C_2H_5Cl und SO_2 zerfällt (GEUTHER, *A.* 224, 223). Diäthylsulfit setzt sich mit $SOCl_2$, bei 120°, um in SO_2 und C_2H_5Cl (GEUTHER).

3. Ester des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Diisoamylester $C_{10}H_{22}SO_3 = SO(OC_5H_{11})_2$. Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 230—250° (CARIUS, FRIES, *A.* 109, 8).

Aethylisoamylester $C_7H_{16}SO_3 = C_2H_5O.SO.O.C_5H_{11}$. *B.* Aus Natriumisoamylat und $Cl.SO.OC_2H_5$ bei 120° (CARIUS, *A.* 111, 101). — Oelig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 200—225°.

3. Schwefelsäureester (Sulfate).

Neutrale Schwefelsäureester entstehen 1. beim Erwärmen von Silbersulfat mit Alkyljodiden; 2. bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 25) auf Alkohole, wobei zunächst Chloride der Aetherschwefelsäuren entstehen (vgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 158) $SO_2.Cl_2 + 2CH_3.OH = CH_3O.SO_2.Cl + CH_3.OH + HCl = CH_3O.SO_2.OCH_3 + 2HCl$; 3. durch Destillation der Aetherschwefelsäuren: $2CH_3.HSO_4 = SO_4(CH_3)_2 + H_2SO_4$; 4. bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alkohole. Die frühere Darstellungsweise — Einwirkung von SO_3 auf die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ — giebt nur Gemenge von Schwefelsäureestern und den isomeren Isäthionsäureestern.

Die Schwefelsäureester der niederen Alkohole sind Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser lösen und von Wasser nur langsam zerlegt werden. Sie werden von NH_3 und Alkoholbasen heftig angegriffen. Lässt man auf den Ester (in Gegenwart von Aether oder Benzol) eine Amidbase im Ueberschuss einwirken, so entsteht das ätherschwefelsaure Salz einer Imidbase; ist der schwefelsaure Ester im Ueberschuss, so entstehen ätherschwefelsaure Salze wesentlich von Ammoniumbasen (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701).

Die sauren Schwefelsäureester (Aetherschwefelsäuren) stellt man durch einfaches Zusammenmischen der primären Alkohole mit Vitriolöl dar. Sekundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren. Ammoniaksalze der Aetherschwefelsäure entstehen bei dreistündigem Erwärmen (auf höchstens 100°) von Amidosulfonsäure $NH_2.SO_3H$ mit Alkoholen (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 474). Die Aetherschwefelsäuren und ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfallen die Salze, und noch viel leichter die freien Säuren, in H_2SO_4 und Alkohole.

Die Chloride der sauren Schwefelsäureester entstehen durch Versetzen der Alkohole mit SO_2Cl_2 oder durch Einleiten von SO_2 in Unterchlorsäureester I. $CH_3.OH + SO_2.Cl_2 = CH_3O.SO_2Cl + HCl$.—II. $ClO.CH_3 + SO_2 = CH_3O.SO_2Cl$. Wasser zerlegt diese Chloride in HCl und saure Schwefelsäureester.

Die neutralen Schwefelsäureester verbinden sich mit den Salzen der Isäthionsäure, Sulfoessigsäure und Sulfobenzoësäure zu ziemlich beständigen, gut krystallisirten Additionsprodukten. Man erhält dieselben durch mehrtägiges Stehenlassen eines äquivalenten Gemisches von Isäthionsäure u. s. w. und Vitriolöl mit überschüssigen Alkoholen und Neutralisiren der Lösung durch Carbonate. Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Sulfate, Alkohole und Isäthionsäure u. s. w. $[OH.C_2H_4.SO_3Na + (CH_3)_2SO_4] + 2H_2O = NaHSO_4 + 2CH_3.OH + OH.C_2H_4.SO_3H$. — Methansulfonsäure $CH_3.SO_3H$ (NITHACK, *A.* 218, 283) und Benzolsulfonsäure (ENGELCKE, *A.* 218, 281) liefern dergleichen Additionsprodukte nicht.

Bildungswärme und Neutralisationswärme der Aetherschwefelsäuren: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 9, 307.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Methylschwefelsäure $CH_4SO_4 = CH_3O.SO_2.OH$. *B.* Aus Holzgeist und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 40) oder SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 240). — *D.* Man mischt

1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. koncentrirter H_2SO_4, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$.

Die freie Säure bildet ein Oel, das bei -30^0 nicht erstarrt (CLAESSON). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Zerfällt bei der Destillation in H_2SO_4 und Dimethylsulfat (CL.). Elektrisches Leitungsvermögen; OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76.

Salze: KANE, *A.* 20, 190; ALÉN, *J.* 1883, 1237. — $NH_4.CH_3.SO_4$. Blättchen. Schmelzpunkt: 135° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 474). — $Na.CH_3.SO_4$. Nadeln (A.); Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD. — $K.CH_3.SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Zerfliefsliche, monokline Tafeln (SCHABUS, *J.* 1854, 552). Spec. Gew. = 2,097 bei 19,6° (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* 1884, 203). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350. — $Be.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Zerfliefslich (A.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter, löslich in Alkohol (A.). $Ca.\bar{A}_2$. Zerfliefsliche Oktaëder. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln oder lange Prismen (A.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,273 bei 19,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 41). — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rechtwinkelige Tafeln (A.). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen, löslich in Alkohol (A.). — $Yt.\bar{A}_3 + 18H_2O$. Lange Nadeln, löslich in Alkohol (A.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, zerfliefsliche Prismen. — $Di.\bar{A}_3 + 18H_2O$ (A). — $Er.\bar{A}_3 + 18H_2O$. Lange, rothe Nadeln. Löslich in Alkohol (A.). — $(UrO_2).(CH_3SO_4)_2 + H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle (PELIGOT, *A.* 56, 231). — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tafeln. Löslich in Alkohol (A.). — $Fe.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Krystalle (A.). — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blätter (Al.). — $Ni.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne Prismen, löslich in Alkohol (A.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue Tafeln, löslich in Alkohol (A.). — $Ag.\bar{A}$. Krystalle (A.).

Chlorid der Methylschwefelsäure $Cl.SO_2.OCH_3$. *B.* Aus Holzgeist und SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 32). Beim Einleiten von SO_2 in Methylhypochlorit (SANDMEYER, *B.* 19, 861). — Flüssig. Siedep.: 132—133° bei 722 mm (S.). Riecht heftig.

Dimethylester (Dimethylsulfat) $C_2H_6SO_4 = SO_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Holzgeist mit 8—10 Thln. koncentrirter H_2SO_4 (DUMAS PELIGOT); bei der Destillation von Methylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 244), im Vakuum (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1699) (D.). — Oel. Siedep.: 188,3—188,6° (kor.); spec. Gew. = 1,33344 bei 15°; 1,32757 bei 20°; 1,32386 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 49, 785). Beim Eintropfen des Esters in überschüssiges, ätherisches Ammoniak entsteht methylschwefelsaures Methylamin. $SO_4(CH_3)_2 + NH_3 = CH_3.SO_4.N(CH_3)H_3$. Bei überschüssigem Schwefelsäuredimethylester verläuft die Reaktion wie bei Diäthylsulfat.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) $C_2H_6SO_4 = C_2H_5O.SO_2.OH$. *B.* Wurde zuerst von DABIT (*Crell's Ann.* [1802] 1, 394) und dann von SERTUERNER (*Gilbert's Ann.* 60, 53; 64, 67) 1818—1820 beobachtet. Wurde genauer untersucht von HEEREN, *P.* 7, 193; HENNEL, *P.* 9, 12; 14, 273; SERULLAS, *P.* 15, 20; LIEBIG, WÖHLER, *P.* 22, 487; MAGNUS, *A.* 6, 152; LIEBIG, *A.* 9, 17, 32; 13, 32, 38; MARCHAND, *A.* 12, 248; 13, 28; DUMAS, BOULLAY, *P.* 12, 99. — Bei der Absorption von Aethylen durch Schwefelsäure (HENNEL, *P.* 14, 282; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 43, 385). Beim Erwärmen von Aether $(C_2H_5)_2O$ mit koncentrirter H_2SO_4 (HENNEL; MAGNUS, *P.* 27, 386). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, *A.* 151, 249). Aus SO_3HCl und Alkohol in der Kälte; erhitzt sich das Gemisch, so entsteht viel Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5O.SO_2Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 245). — *D.* Man mengt gleiche Theile absoluten Weingeist und koncentrirte H_2SO_4 und lässt das Gemisch vier Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, *Bl.* 19, 295). Hierbei gehen höchstens 59% der angewandten H_2SO_4 in Aethylschwefelsäure über (BERTHELOT). Bei Anwendung von drei Molekülen Alkohol auf ein Molekül Schwefelsäure entstehen bis zu 77,4% Aethylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 246). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$, $PbCO_3$ oder $CaCO_3$.

Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S. Sie bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup; spec. Gew. = 1,316 bei 16°. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. Mit Wasser gekocht, zerfällt sie in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° zerfällt sie in H_2SO_4 und Aether. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Na_2SO_3 entsteht äthansulfonsaures Natrium.

Die ätherschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich (Unterschied von den Sulfaten). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. In koncentrirter Lösung, oder bei anhaltendem Kochen, zerfallen sie in Alkohol, Sulfat und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zersetzung vermindert werden. Bei der trocknen Destillation geben die Salze ein „schweres Weinöl“,

aus welchem Wasser ein „leichtes Weinöl abscheidet (s. S. 125). — Verhalten der Salze zu Salzsäuregas: Köhler, *B.* 11, 1929.

Salze: Marchand, *P.* 32, 456; 41, 495; Alén, *J.* 1883, 1238. — $NH_4.C_2H_5SO_4$ (M.; Regnault, *A.* 25, 41). Schmelzp.: 99° (Krafft, Bourgeois, *B.* 25, 474). — $Li.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $Na.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $K.C_2H_5.SO_4$. Monokline Tafeln; löst sich in 0,8 Thln. H_2O bei 17° (Schabus, *J.* 1854, 560; Marignac, *J.* 1855, 608). Spec. Gew. = 1,843 bei 19,6° (Illingworth, Howard, *J.* 1884, 203). Brechungsvermögen: Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 351. — $Be.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Zerfließliche Blätter, löslich in Alkohol (A.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Schuppen (Schabus), löslich in 0,8 Thln. Wasser bei 17° (M.). — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystallblätter (Schabus). Spec. Gew. = 2,080 bei 21,7° (Clarke, *B.* 11, 1506). Löslich in 0,92 Thln. Wasser von 17° (M.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sm.\bar{A}_3 + 9H_2O$. Sehr leicht lösliche Krystalle; spec. Gew. = 1,88 (Clève, *Bl.* 43, 171). — $Yt.\bar{A}_3 + 18H_2O$. Lange Prismen (A.). — $La.\bar{A}_3 + 18H_2O$. Lange Prismen (A.). — $Ce.\bar{A}_2 + 18H_2O$ (A.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse rhombische Tafeln; — $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Amorph, löslich in 0,54 Thln. Wasser bei 17°. — $Di.\bar{A}_3 + 9H_2O$. Lichtrothe hexagonale (Morton, *Bl.* 43, 366) Krystalle (A.). Spec. Gew. = 1,863 (Clève, *Bl.* 43, 366). — $Er.\bar{A}_3 + 18H_2O$. Rosenrothe Krystalle (A.). — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Ueberführungszahl und elektrisches Leitvermögen: Loeb, Nernst, *Ph. Ch.* 2, 956.

Chlorid der Aethylschwefelsäure $C_2H_5O.SO_2.Cl$. *B.* Aus Aethylchlorid und SO_2 (neben isomeren Verbindungen) (S. 146). Beim Eintröpfeln von Alkohol in $SO_2.Cl_2$. (Giefst man umgekehrt SO_2Cl_2 in Alkohol, so entsteht Diäthylsulfat) (Behrend, *J. pr.* [2] 15, 28). Aus äthylschwefelsaurem Salz und PCl_5 (Purgold, *B.* 6, 505). Aus Chlorameisensäureäthylester mit rauchender Schwefelsäure (Wilm, *B.* 6, 505). Aus Aethylen und SO_3HCl (Müller, *B.* 6, 227), neben Aethionsäurechlorid $SO_4H.C_2H_4.SO_2Cl$. Beim Einleiten von SO_2 in Aethylhypochlorit (Sandmeyer, *B.* 19, 860).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 151—154° (kor.) (Claesson, *J. pr.* [2] 19, 248). Destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 100 mm (Müller). Riecht stechend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Schwerer als Wasser. Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in HCl, H_2SO_4 und Alkohol, ohne dabei Aethylschwefelsäure zu bilden. Giefst man das Chlorid in Holzgeist oder Weingeist, so entweicht Methylchlorid, resp. C_2H_5Cl, und es entsteht Aethylschwefelsäure. Mit Isoamylalkohol werden C_2H_5Cl und Isoamylschwefelsäure gebildet (M.). Fügt man, umgekehrt, absoluten Alkohol zum Chloride, so entsteht Diäthylsulfat (Cl.).

Amid der Aethylschwefelsäure (?) $C_2H_5.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (Baumstark, *Z.* 1867, 567). — Sehr zerfließliche, grofse Tafeln.

Bromäthylschwefelsäure $CH_2Br.CH_2.OSO_2.OH$ (?). *B.* Aus Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$ und SO_3 (Wroblewsky, *Z.* 1868, 563). — Das Baryumsalz ist wasserfrei. Es zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von $BaSO_4$, ohne dass dabei Glykol gebildet wird (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 1370). — Das Bleisalz $(C_2H_4BrSO_4)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in Schuppen und scheidet, beim Kochen seiner wässerigen Lösung, $PbSO_4$ ab.

Isobromäthylschwefelsäure (?) $CH_2Br.CH_2O.SO_2.OH$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Wasser (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 1369). — Das Baryumsalz krystallisirt und löst sich sehr leicht in Wasser. Es ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in $BaSO_4$, HBr und Glykol.

Schwefelsäurediäthylester (**Diäthylsulfat**) $C_4H_{10}SO_4 = SO_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_3 in absoluten Aether (Wetherill, *A.* 66, 117), neben Aethionsäureester und wenig Methionsäureester. Bei der Destillation von Aethylschwefelsäure entsteht nur wenig Diäthylsulfat. Dieses bildet sich auch beim Eintröpfeln von Alkohol in Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5O.SO_2Cl$ und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol (Claesson, *J. pr.* [2] 19, 257). (Siehe schweres Weinöl S. 125). Aus Silbersulfat und Aethyljodid (Stempnewsky, *B.* 11, 514). — *D.* Man destillirt möglichst langsam, im Vakuum, ein Gemisch von 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Vol. Vitriolöl (Villiers, *Bl.* 34, 26). — Man mischt absoluten Alkohol mit rauchender Schwefelsäure, zieht den gebildeten Aether mit $CHCl_3$ aus und destillirt das Produkt im Vakuum (Claesson, Lundvall, *B.* 13, 1699).

Krystallisirt und schmilzt gegen —24,5° (V.). Siedet nicht unzersetzt bei 208° (i. D. Siedep.: 113,5° bei 31 mm; 118° bei 40 mm; 120,5° bei 45 mm (V.). Spec. Gew. = 1,1837 bei 19° (Cl.). Riecht nach Pfefferminzöl. Unlöslich in Wasser. Wird von kaltem Wasser äufserst langsam zersetzt. Beim Kochen damit entstehen Alkohol und Aethylschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol werden Aether und Aethylschwefelsäure gebildet. Zerfällt

mit warmem Barytwasser sofort in Alkohol und äthylschwefelsaures Baryum (V.). Leitet man Ammoniakgas in eine Benzollösung des Esters, so entstehen äthylschwefelsaure Salze von NH_3, Aethylamin und Teträthyliumoxydhydrat (CLAESSON, LUNDVALL). $5(C_2H_5)_2SO_4 + 5NH_3 = N(C_2H_5)_4.SO_4.C_2H_5 + N(C_2H_5)H_3.SO_4.C_2H_5 + 3NH_4.SO_4.C_2H_5$. Mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Aethionsäureester und Methionsäureester (R. HÜBNER, *A.* 223, 208).

Dibromdiäthylsulfat $C_4H_8Br_2SO_4 = (CH_2Br.CH_2)_2.SO_4$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Benzol (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1369). — Schweres, nicht unzersetzt siedendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bromäthylschwefelsäure und endlich in HBr, H_2SO_4 und Glykol.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

Propylschwefelsäure $C_3H_8SO_4 = C_3H_7.HSO_4$ (CHANCEL, *J.* 1853, 504). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. — K.Ā. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā$_2$ + 3H_2O (C. SCHMIDT, *Z.* 1870, 576).

Dipropylsulfat $(C_3H_7)_2SO_4$ (?). Entsteht aus Propylalkohol und SO_3HCl (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 162). — Oel.

4. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

1. ***Butylschwefelsäure (normale)*** $C_4H_{10}SO_4 = C_4H_9.HSO_4$. — $(C_4H_9SO_4)_2Ba + H_2O$. Blättchen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 116).

2. ***Isobutylschwefelsäure*** $C_4H_9.HSO_4$. *B.* Aus Isobutylalkohol und H_2SO_4 (WÜRTZ, *A.* 85, 198). — Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. — NH_4.Ā. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 475). — K.Ā. Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). — Ca.Ā$_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser (WÜRTZ, *A.* 93, 123). — Ba.Ā$_2$ + 2H_2O. Rhombische Blätter (W., *A.* 93, 122). Spec. Gew. = 1,778 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506).

Isobutylschwefelsäurechlorid $C_4H_9SO_3Cl = C_4H_9O.SO_2Cl$. *B.* Aus Isobutylalkohol und SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 34). — Flüssig; giebt, bei der Einwirkung von Holzgeist, **schwefelsauren Methylisobutylester** $SO_2(OC_4H_9)(OCH_3)$ (?), der mit Wasser in Holzgeist und Isobutylschwefelsäure zerfällt. Ebenso erhält man mit Aethylalkohol **schwefelsauren Aethylisobutylester** $SO_2(OC_4H_9)(OC_2H_5)$ (?), der durch Wasser in Weingeist und Isobutylschwefelsäure zerlegt wird (BEHREND). Es bleibt demnach stets das kohlenstoffreichere Radikal bei der Schwefelsäure.

5. Derivate der Alkohole $C_5H_{12}O$.

Isoamylschwefelsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{11}.HSO_4$. Dünner Syrup (CAHOURS, *A.* 30, 291). Salze: KEKULÉ, *A.* 75, 275; CAHOURS. — $NH_4.C_5H_{11}SO_4$. — Na.Ā + 1½H_2O. — K.Ā + ½H_2O. Warzige Massen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Spec. Gew. = 1,144 bei 19,6° (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* 1884, 203). — Mg.Ā$_2$ + 4H_2O. — Ca.Ā$_2$ + 2H_2O. Warzen; hält 1H_2O (C.). — Sr.Ā$_2$ + 2H_2O. — Ba.Ā$_2$ + 2H_2O. Platte rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,623 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 9,7 Thle. Salz (BALBIANO, *B.* 9, 1437). — Zn.Ā$_2$ + 2H_2O. — Hg.Ā$_2$ + 2H_2O. — Pb.Ā$_2$ + H_2O. Kleine Krystalle. — Mn.Ā$_2$ + 4H_2O. — Ni.Ā$_2$ + 2H_2O — Cu.Ā$_2$ + 4H_2O. — Ag.Ā.

Diisoamylsulfat $C_{10}H_{22}SO_4 = SO_2(OC_5H_{11})_2$ entsteht beim Durchleiten von SO_2 durch erwärmtes Isoamylnitrit (CHAPMAN, *B.* 3, 920). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

6. Oktylschwefelsäuren $C_8H_{18}SO_4 = C_8H_{17}.HSO_4$.

1. ***Aus normalem Oktylalkohol*** (MÖSLINGER, *A.* 185, 62). — Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blätter, die selbst in heifsem Wasser schwer löslich sind.

2. ***Aus Methylhexylcarbinol*** (BOUIS, *A.* 92, 397). — $K.C_8H_{17}.SO_4$ + ½H_2O. — Ba.Ā + 3H_2O.

7. Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{34}SO_4 = C_{16}H_{33}.HSO_4$.

B. Aus Aethal und Vitriolöl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 19, 293). — *D.*: HEINTZ, *J.* 1857, 445; KÖHLER, *J.* 1856, 579. — $K.C_{16}H_{33}.SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

1. Allylschwefelsäure $C_3H_6SO_4 = CH_2:CH.CH_2.O.SO_2.OH$. *B.* Aus Allylalkohol und Vitriolöl (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 293). — *D.* Man giefst Allylalkohol in Schwefelsäure (gleiche Volume Vitriolöl und Wasser), lässt 5 Tage lang kalt stehen, erhitzt dann 12 Stunden lang auf 70°, verdünnt hierauf mit 5 Thln. Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (SZYMANSKI, *A.* 230, 44). — Bei der trocknen Destillation der Salze entweicht etwas Allylalkohol.

Salze: SZYMANSKI. — $NH_4.\bar{A}$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 78—80°. Zerfliefslich; unlöslich in Aether. — $Na.\bar{A}$. Dünne Tafeln. — $K.\bar{A}$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 75—80°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2$. Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, rhombische Säulen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + PbO + 6H_2O$. Lange, sechsseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Hexenylschwefelsäure $C_6H_{11}O.SO_2.OH$. Siehe Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$ S. 253.

c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$.

Glykolschwefelsäure $C_2H_6SO_5 = OH.CH_2.CH_2.O.SO_2.OH$. *B.* Aus Glykol (SIMPSON, *A.* 112, 146) oder Glykolchlorhydrin (OPPENHEIM, *B.* 3, 735) und koncentrirter Schwefelsäure bei 150°. — Das Baryumsalz $(C_2H_5SO_5)_2Ba$ krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas bei 100°.

Chlorid der Glykolschwefelsäure $C_2H_5SO_4Cl = OH.C_2H_4.O.SO_2Cl$. *B.* Aus Glykol und SO_2Cl_2 (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 342). — Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich in Aether. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heifsem Wasser leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

Glykoldischwefelsäure $C_2H_6S_2O_8 = \begin{matrix} CH_2.O.SO_2.HO \\ CH_2.O.SO_2.HO \end{matrix}$. *B.* Aus Glykol und $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 2). — Dicker Syrup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich; sie krystallisiren meistens nicht oder undeutlich.

$K_2.C_2H_4S_2O_8$. Prismen. — $Ba.C_2H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln.

2. Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

Chlorhydrinschwefelsäure (**Chlorpropylenglykolschwefelsäure**) $C_3H_7ClSO_5 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.O.SO_2.OH$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). — Dickes Oel.

Nitrochlorhydrinschwefelsäure $C_3H_6NClSO_7 = CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2.SO_4H$ (?). *B.* Durch Lösen von Chlorhydrinschwefelsäure in rauchender Salpetersäure; aus Epichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.

d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

1. Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$.

Glycerinschwefelsäure $C_3H_8SO_6 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2O.SO_2.OH$. *B.* Beim Lösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl (PELOUZE, *A.* 19, 211). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich, beim Koncentriren, in ihre Komponenten. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzbar. — $Ca(C_3H_7SO_6)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, *A.* 20, 48).

Glycerindischwefelsäure $C_3H_8S_2O_9 = OH.C_3H_5(HSO_4)_2$. *B.* Entsteht aus Glycerintrischwefelsäure und Wasser in der Wärme (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 6). — Die Säure und ihre Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischwefelsäure.

Glycerintrischwefelsäure $C_3H_8S_3O_{12}$ = $OH.SO_2.O.CH_2.CH(SO_4H).CH_2.O.SO_2.OH$. *B.* Aus Glycerin und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 4). — Sehr hygroskopische Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidung von freier Schwefelsäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, völlig in Glycerin und Schwefelsäure. — Die Salze sind amorph und werden aus der wässerigen Lösung durch Alkohol öl- oder terpentinartig gefällt. — $Ba_3(C_3H_5S_3O_{12})_2$. Wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol pulverig.

2. Hexenyltrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{12}$ = $C_6H_{11}(O.SO_3H)_3$ = $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)\langle^{CH(OSO_3H)_2}_{O.SO_3H}$ (?). *B.* Man tröpfelt 5 g Methyläthylakroleïn bei 0° in ein Gemisch aus (30 g) Vitriolöl und (20 g) Alkohol und gießt in Wasser (LUDWIG, *B.* 25, 1410). — $Ca_3(C_6H_{11}S_3O_{12})_2$ (über H_2SO_4). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$.

Erythritschwefelsäure $C_8H_{14}S_3O_{14}$ = $C_8H_{11}O_2(SO_4H)_3$. *B.* 1 Thl. Erythrit wird mit 20—30 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 60—70° erhitzt (HESSE, *A.* 117, 329). — $Ca_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Zerfließliches Pulver. Etwas löslich in Alkohol. Schmilzt bei 105° unter Abscheidung von Gyps. — $Ba_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht lösliches Pulver. — $Pb_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 12H_2O$. Zäher Syrup, erstarrt beim Uebergießen mit Alkohol krystallinisch. Die so gefällten Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure.

Erythrittetraschwefelsäure $C_4H_{10}S_4O_{16}$ = $C_4H_6(HSO_4)_4$. *B.* Aus Erythrit und $OH.SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 7). — Sehr zerfließliche, kleine Prismen. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $K_4.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Zersetzt sich nicht bei 100°. — $Ba_2.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser und Säuren.

f. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_5$.

Quercitschwefelsäure. *B.* Beim Erwärmen von Quercit mit koncentrirter Schwefelsäure im Wasserbade (SCHEIBLER, *B.* 5, 845). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Die Salze sind firnissartig und in der Wärme beständig. Erhitzt man das Baryumsalz mit Wasser im Rohr auf 120—125°, so fällt $BaSO_4$ aus, und aus der Lösung kann ein in Nadeln oder Prismen krystallisirender Zucker ($C_6H_{14}O_6$?) erhalten werden, der verschieden von Quercit ist.

g. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

I. Derivate des Mannits $C_6H_{14}O_6$.

Mannitdischwefelsäure $C_6H_{14}S_2O_{12}$ = $C_6H_{12}O_4(SO_4H)_2$. *B.* Beim Auflösen von Mannit in koncentrirter Schwefelsäure (FAVRE, *Berz. Jahresb.* 25, 560). — Die freie Säure fällt nicht Baryum oder Calciumsalze, giebt aber mit basischem Bleiacetat einen unlöslichen Niederschlag $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{12}.2PbO$.

Mannittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15}$ = $C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$. *B.* Beim Auflösen von Mannit in koncentrirter Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 51, 135). — Sehr unbeständig. — $Na_3.C_6H_{11}S_3O_{15}$. — $K_3.C_6H_{11}S_3O_{15}$. Zerfließliches Gummi. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein Krystallpulver gefällt. — $Pb_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Amorph, zerfließlich.

Mannittetraschwefelsäure $C_6H_{14}S_4O_{18}$ = $C_6H_{10}O_2(HSO_4)_4$. *B.* Bei 48 stündigem Stehen einer wässerigen Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure. Die Salze sind amorph. — $Ba_2.C_6H_{10}S_4O_{18}$. Fällt aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, ölig aus und wird, bei wiederholtem Behandeln, mit Alkohol pulverig.

Mannithexaschwefelsäure $C_6H_{14}S_6O_{24}$ = $C_6H_8(HSO_4)_6$. *B.* Aus Mannit und $OH.SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 10). — Flüssig. Stark rechtsdrehend. Die wässerige Lösung giebt, schon in der Kälte, einen Theil der Schwefelsäure ab und hält dann Mannittetraschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in Wasser äußerst leicht löslich. Sie

werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nur, bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol, feste Form an. — $Ca_3.C_6H_8S_6O_{24}$. — $Ba_3.C_6H_8S_6O_{24} + 5H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, ölig gefällt. Der Niederschlag wird bald krystallinisch und ist dann ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich bei 100°.

2. Derivate des Dulcits $C_6H_{14}O_6$.

Dulcittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$. *B.* Beim Auflösen von Dulcit in Vitriolöl (EICHLER, *J.* 1856, 666). — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ (bei 40—50°). Leicht löslich, gummiartig.

Dulcitanpentaschwefelsäure $C_6H_{12}S_5O_{20} = C_6H_7(HSO_4)_5$. *B.* Aus Dulcit und $OH.SO_2.Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 15). — Syrup. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Schwefelsäure und Dulcitan. — $Ba_5(C_6H_7S_5O_{20})_2 + 6H_2O$. Pulver.

4. Selenigsäureester $SeO(OR)_2$.

Diese Ester lassen sich darstellen aus Selenylchlorid $SeOCl_2$ und Natriumalkoholat oder aus Silberselenit und Alkyljodiden (MICHAELIS, LANDMANN, *A.* 241, 153). Die gebildeten Ester entsprechen den Schwefligsäureestern von der Form $SO(OR)_2$. Derivate von der Formel $R.SeO_2.OR$ fehlen. Aus Alkaliselenit und Alkyljodiden lassen sich keine Monoalkylester bereiten. Aethyljodid wirkt auf eine wässerige Lösung von H_2SeO_3 erst bei 210° ein und dann unter Abscheidung von Selen. Ebenso reagirt Benzylchlorid bei 200° nach der Gleichung: $2C_6H_5.CH_2Cl + K_2SeO_3 = 2KCl + 2C_6H_5.COH + Se + H_2O$ und $2C_6H_5.COH + K_2SeO_3 = 2C_6H_5.CO_2K + H_2O + Se$.

I. Aethoxylselenylchlorid $C_2H_5ClSeO_2 = C_2H_5O.SeO.Cl$.

B. Aus 1 Thl. $SeOCl_2$ und 10 Thln. absol. Alkohol (MICHAELIS, LANDMANN, *A.* 241, 156). Man digerirt 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol und fraktionnirt den Rückstand im CO_2-Strome. — Dicke Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt und dann bei +10° schmilzt. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 175°. Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 200°, in Selen, C_2H_5Cl, HCl u. s. w.

Selenigsäure-Diäthylester $C_4H_{10}SeO_3 = SeO(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus $SeOCl_2$, gelöst in trocknem Aether, und Natriumäthylat (bei 180—190° getrocknet); aus Ag_2SeO_3 und C_2H_5J bei 85°, im Rohr (M., L.). — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 183—185°; spec. Gew. = 1,49 bei 16,5°. Wird durch Wasser leicht und völlig zersetzt in Alkohol und selenige Säure. Zersetzt sich, beim Erhitzen im Rohr auf 200°, unter Abscheidung von Selen.

5. Selensäureester.

Aethylselensäure $C_2H_6SeO_4 = C_2H_5O.SeO.OH$. *B.* Aus Selensäure und Alkohol (FABIAN, *A. Spl.* 1, 244). — Sehr unbeständig; von den Salzen ist das Strontiansalz am beständigsten. Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammenkrystallisiren. — $K.C_2H_5.SeO_4$. Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen.

6. Phosphorigsäureester (Phosphite).

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

I. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Methylphosphorige Säure $CH_5PO_3 = CH_3O.P(OH)_2$. *B.* Aus Holzgeist und PCl_3 (SCHIFF, *A.* 103, 164). — Fadenziehender Syrup. Mischt sich schwer mit Aether. Die Salze zerfallen, beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem Stehen ihrer wässerigen Lösung, in Holzgeist und Phosphite. Sie sind meist amorph. — $Ca(CH_3.PHO_3)_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$.

Phosphorigsäuretrimethylester (Trimethylphosphit) $C_3H_9PO_3 = P(O.CH_3)_3$. *B.* Wie der Triäthylester (JÄHNE, *A.* 256, 281). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 185° (182—185° im Wasserstoffstrom). Spec. Gew. = 1,1785 bei 15°.

Trimethylphosphitplatinchlorür $C_3H_9PCl_2O_3Pt = (CH_3)_3PO_3.PtCl_2$. *B.* Aus Holzgeist und $PCl_3.PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Orangegelbe Nadeln. — $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$; — $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 157).

Trimethylphosphitgoldchlorür $(CH_3)_3PO_3.AuCl$. *B.* Beim Eintragen von $PCl_3.AuCl$ in absol. Holzgeist (LINDET, *A. ch.* [6] 11, 190). Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, unzersetzt löslich in Alkohol, Aether und Benzol. 100 Thle. Holzgeist lösen bei 20° 8,07 Thle. Löslich in wässerigem NH_3 und in Kalilauge. Beim Kochen mit Kalilauge wird Gold abgeschieden und KCl, sowie Kaliumphosphit gebildet.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Aethylphosphorige Säure $C_2H_7PO_3 = C_2H_5O.P(OH)_2$. *D.* Man giefst tropfenweise PCl_3 in überschüssigen Alkohol (von 36°), verdunstet die Lösung im Vakuum und sättigt mit $BaCO_3$ (WÜRTZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das Zinksalz $(C_2H_5)_2P_2O_5Zn$ entsteht aus Zinkäthyl und P_2O_5 bei 140° (DILLING, *Z.* 1867, 266). — $Ba(C_2H_5.PHO_3)_2$. Amorph. — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid der äthylphosphorigen Säure $C_2H_5OPCl_2$. *B.* Aus PCl_3 und absolutem Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus PCl_3 und Phosphorigsäuretriäthylester; durch überschüssigen Phosphorigsäureester tritt Zersetzung in C_2H_5Cl, P und $(C_2H_5)_3PO_4$ ein (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — Flüssig, siedet unter unbedeutender Zersetzung bei 117,5° (kor.); spec. Gew. = 1,30526 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 346. Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in C_2H_5Cl, P, PCl_3 und P_2O_5 (CHAMBON). Zerfällt mit Wasser in HCl, Alkohol und H_3PO_3. Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5OPCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$. PCl_5 bildet $POCl_3$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 206).

Diäthylphosphorige Säure $C_4H_{11}PO_3 = (C_2H_5O)_2.P.OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von absol. Alkohol auf stark abgekühltes P_2O_3 (THORPE, NORTH, *Soc.* 57, 634). — Flüssig. Siedep.: 184—185°; spec. Gew. = 1,0749 bei 15,5°/4°. Wird von Wasser rasch in Alkohol und phosphorige Säure zerlegt. Brom wirkt heftig ein und liefert C_2H_5Br und Metaphosphorsäure.

Das Chlorid der diäthylphosphorigen Säure $(C_2H_5O)_2PCl$ — eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit — soll bei der Einwirkung von 1 Mol. PCl_3 auf zwei Moleküle Alkohol entstehen. Es giebt mit Chlor Aethylchlorid und das Chlorid der Aethylphosphorsäure $C_2H_5O.POCl_2$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264).

Triäthylester (Triäthylphosphit) $C_6H_{15}PO_3 = P(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus PCl_3 und absolutem Alkohol oder Natriumalkoholat (RAILTON, *A.* 92, 348). — *D.* Bei 180—200° entwässertes Natriumalkoholat wird mit wasserfreiem Aether übergossen und tropfenweise mit PCl_3 versetzt. Man dekantirt, verjagt den Aether im Wasserbade und destillirt im Oelbade, indem fortwährend trockener Wasserstoff durch die Retorte geleitet wird (ZIMMERMANN, *A.* 175, 10; JÄHNE, *A.* 256, 272). — Eigenthümlich ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedet bei 191° (bei 188° im Wasserstoffstrome); spec. Gew. = 1,075 (R.). Siedep.: 192 bis 195° (189—192° im Wasserstoffstrom) (JÄHNE). Natriumäthylat erzeugt diäthylphosphorigsaures Natrium und Aethylen. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 190° oder mit Essigsäureanhydrid auf 240° entstehen Aethylacetat, C_2H_5Cl und wahrscheinlich Aethylmetaphosphit $PO_2.C_2H_5$ (JÄHNE). Absorbirt direkt Sauerstoff, dabei in Triäthylphosphat übergehend. PCl_5 bildet: $PO(OC_2H_5)Cl_2$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 207). Brom wirkt ein nach der Gleichung: $P(C_2H_5)_3O_3 + Br_2 = C_2H_5Br + (C_2H_5O)_2POBr$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269).

Verhalten des Triäthylphosphits: ZIMMERMANN. Beim Behandeln des Triäthylphosphits mit wenig Baryt entsteht das krystallisirte Barytsalz der diäthylphosphorigen Säure $[(C_2H_5)_2PO_3]_2Ba$, und durch mehr Baryt ein amorphes Salz, wahrscheinlich $(C_2H_5)PO_3Ba$ (RAILTON).

Triäthylphosphitplatinchlorür $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. *B.* Aus $PCl_3.PtCl_2$ (das beim Erhitzen von Platinschwamm mit PCl_5 gebildet wird) und absolutem Alkohol (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Gelbe Prismen, Schmelzp.: 83°. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silberlösung, erst beim Kochen, alles Chlor als AgCl gefällt. Zerfällt mit PCl_5 in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und $PCl_3.PtCl_2$ (POMEY, *Bl.* 35, 420). Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom. Die Lösung der Verbindung in Aether absorbirt C_2H_4, CO, wobei die öligen Körper $2[(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2].C_2H_4$ (s. S. 113) und $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.CO$ entstehen. Ebenso erhält man die ölige Verbindung $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.PCl_3$, welche sich mit absolutem Alkohol umsetzt in Salzsäure und $2(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. — Aus der ätherischen Lösung des Aethylphosphitplatinchlorürs fällt Ammoniakgas farblose Krystalle von $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$. — Verhalten von $(C_2H_5O)_3P.PtCl_2$ gegen Zink, Aetzkali: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101 u. 148.

$2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2$ Prismen. — $2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2.2NH_3$ (SCH., *Bl.* 18, 158). — $2P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.Br$. Dunkelgelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY).

$P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$. *B.* Aus $PCl_3.2PtCl_2$ und Alkohol (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Geht, beim Behandeln mit Anilin, in $2C_6H_7N.PtCl_2$ über.

Triäthylphosphitplatinchlorid $P(OC_2H_5)_3.PtCl_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2$ in CCl_4 (POMEY, *Bl.* 35, 421). — Gelber Niederschlag; wird durch Feuchtigkeit sofort zersetzt.

Bromid $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.Br_2$. *D.* Wie das Chlorid (POMEY). — Rother, pulveriger Niederschlag. — $2P(OC_2H_5)_3.PtCl_2Br_2$. Dunkelgelb. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY).

Triäthylphosphitgoldchlorür $(C_2H_5)_3.PO_3.AuCl$. *B.* Beim Eintragen von $AuCl.PCl_3$ in absoluten Alkohol; beim Eintröpfeln von PCl_3 in ein Gemisch von AuCl und absolutem Alkohol (LINDET, *A. ch.* [6] 11, 185). — Flüssig; erstarrt bei —10° krystallinisch. Spec. Gew. = 2,025. Unlöslich in Wasser; wird von Wasser nicht zersetzt. Mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Löst sich in Ammoniak; beim Verdunsten der Lösung bei 35—40° krystallisirt die Verbindung $(C_2H_5)_3.PO_3.AuCl + 2NH_3$. Dieselbe löst sich in Wasser; Säuren fällen aus dieser Lösung die Verbindung $(C_2H_5)_3PO_3.AuCl$.

Tri-Trichloräthylester $C_6H_6Cl_9PO_3 = P(O.CH_2.CCl_3)_3$. *B.* Aus $CCl_3.CH_2.OH$ und PCl_3 (DELACRE, *Bl.* 48, 787). — Flüssig. Siedep.: 263°. Geht an der Luft in den entsprechenden Phosphorsäureester über.

Perthiophosphorigsäuretriäthylester $C_6H_{15}PS_3 = P(S.C_2H_5)$. Entsteht, neben dem Chlorid der äthylthiophosphorigen Säure, aus PCl_3 und Mercaptan (MICHAELIS, *B.* 5, 7). — Flüssig. Siedep.: 240—280°; spec. Gew. = 1,24 bei 12° (M.). Zerfällt mit Wasser in H_3PO_3 und $C_2H_5.SH$. Nach CLAESSON (*Bl.* 25, 185) ist dieser Aether nicht flüchtig und spaltet sich beim Erhitzen in P und $(C_2H_5)_2S_2$.

Aethylthiophosphorigsäurechlorid $(C_2H_5)SPCl_2$. Flüssig. Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 1,30 bei 12°; zerfällt mit Wasser in HCl, H_3PO_3, $C_2H_5.SH$ (MICHAELIS, *B.* 5, 6).

3. Phosphorigsäuretripropylester (Tripropylphosphit) $C_9H_{21}PO_3 = P(O.C_3H_7)_3$.

Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung bei 240° (235—240° im Wasserstoffstrom) (JÄHNE, *A.* 256, 283).

Tripropylphosphitplatinchlorür $P(OC_3H_7)_3.PtCl_2$. Krystalle (aus Alkohol (POMEY, *J.* 1887, 612).

4. Isobutylphosphorigsäurechlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.OP.Cl_2$.

Siedep.: 154—156°; spec. Gew. = 1,191 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

Triisobutylester $C_{12}H_{27}O_3 = P(O.C_4H_9)_3$. Flüssig. Siedep.: 248—255° (246—248° im Wasserstoffstrom); spec. Gew. = 0,952 bei 15° (JÄHNE, *A.* 256, 283).

5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Diisoamylphosphorige Säure $C_{10}H_{23}PO_3 = [(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2O]_2P.OH$ entsteht, neben **isoamylphosphoriger Säure** $C_5H_{11}.OPH_2O_2$, bei der Einwirkung von PCl_3 auf Fuselöl (WÜRTZ, *A.* 58, 75). Erstere ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,967 bei 19,5°. Sie löst sich kaum in verdünnter Sodalösung und wird dadurch von der isoamylphosphorigen Säure getrennt. — Letztere ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Ihre Salze zersetzen sich leicht und krystallisiren nicht.

Chlorid der isoamylphosphorigen Säure $C_5H_{11}OPCl_2$. *B.* Aus PCl_3 und Fuselöl (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 348). — Siedep.: 173°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°.

Triisoamylester (**Triisoamylphosphit**) $C_{15}H_{33}PO_3 = P(O.C_5H_{11})_3$. *B.* Aus PCl_3 und $C_5H_{11}ONa$ (RAILTON, *A.* 92, 350). — Siedet bei 270—275° (265—270° im Wasserstoffstrome); spec. Gew. = 0,9005 bei 15° (JÄHNE, *A.* 256, 285).

Triisoamylphosphit und Platinchlorür. $(C_5H_{11})_3PO_3.PtCl_2$; — $(C_5H_{11})_2HPO_3Pt.N_2H_5Cl$ (RISLER, *Bl.* 18, 151).

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Tetrajoddiallylphosphit $C_6H_7J_4PO_3 = (CHJ:CJ.CH_2.O)_2.P.OH$. *B.* Beim Behandeln von Propargylalkohol $C_3H_3.OH$ mit Jod und rothem Phosphor (HENRY, *B.* 8, 398; 17, 1133). — Lange, feine, stechend riechende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48—49°. Nicht flüchtig.

7. Ester der Unterphosphorsäure.

1. Derivate des Methylalkohols.

Monomethylester (**Methylunterphosphorsäure**) $CH_6P_2O_6 = CH_3O.P_2O_2(OH)_3$. *B.* Bei 8 tägigem Stehen bei 40° des Trimethylesters mit H_2O und $CaCO_3$ (SÄNGER, *A.* 232, 13). — $Ca.CH_4P_2O_6 + 5H_2O$. Kleine Nadeln.

Tetramethylester $C_4H_{12}P_2O_6 = P_2O_6(CH_3)_4$. *B.* Bei 40 tägigem Stehen von Silberhypophosphat mit (8 Mol.) Methyljodid, in der Kälte (SÄNGER). — Dickflüssig; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Zerfallt, bei der Destillation, in die Ester der phosphorigen Säure und Phosphorsäure. Wird durch kaltes Wasser langsam in Holzgeist und den Monomethylester zerlegt. Beim Kochen mit Wasser werden Holzgeist, phosphorige Säure und Phosphorsäure gebildet.

2. Derivate des Aethylalkohols.

Monoäthylester $C_2H_8P_2O_6 = C_2H_5O.P_2O_2(OH)_3$. *B.* Wie bei dem Monomethylester (SÄNGER, *A.* 232, 14). — $Ca.C_2H_6P_2O_6 + 5H_2O$. Kleine Nadeln.

Teträthylester $C_8H_{20}P_2O_6 = P_2O_2(OC_2H_5)_4$. Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,1170 bei 15°.

3. Derivate des Propylalkohols.

Monopropylester $C_3H_{10}P_2O_6 = C_3H_7O.P_2O_2(OH)_3$. — $Ba.C_3H_8P_2O_6 + 6H_2O$. Lange Nadeln (SÄNGER, *A.* 232, 14).

Tetrapropylester $C_{12}H_{28}P_2O_6 = P_2O_2(OC_3H_7)_4$. Sehr dickflüssig; spec. Gew. = 1,134 bei 15°. Unlöslich in kaltem Wasser (SÄNGER).

4. Derivate des Isobutylalkohols.

Monoisobutylester. — $Ba.C_4H_{10}P_2O_6 + 5H_2O$. Lange Nadeln (SÄNGER, *A.* 232, 14).

Tetraisobutylester $C_{16}H_{36}P_2O_6 = P_2O_2(OC_4H_9)_4$. Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,125 bei 15° (SÄNGER).

5. Tetraisoamylester $C_{20}H_{44}P_2O_6 = P_2O_2(OC_5H_{11})_4$ (SÄNGER, *A.* 232, 13).

8. Phosphorsäureester (Phosphate).

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Monomethylester (**Methylphosphorsäure**) $CH_5PO_4 = CH_3O.PO(OH)_2$ entsteht, neben wenig Dimethylphosphorsäure, beim Eintröpfeln von Holzgeist in $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 102, 337). Aus Holzgeist und P_2O_5 (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 210). — $CH_3.PO_4.Ca + 2H_2O$. Blätter. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester (**Dimethylphosphorsäure**) $C_2H_7PO_4 = (CH_3O)_2PO.OH$ bildet sich in vorwiegender Menge, wenn man $POCl_3$ in Holzgeist gieſst (SCHIFF, *A.* 102, 334). — Die freie Säure ist ein Syrup; ihre Salze sind viel löslicher als jene der Methylphosphorsäure (Trennung). — $Ca[(CH_3)_2PO_4]_2$ (bei 100°) Drusen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°) Blättchen, fast unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°). — $Ag.\bar{A}$. Blätter; leicht löslich in Wasser (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 211).

Trimethylester (**Trimethylphosphat**) $C_3H_9PO_4 = PO(OCH_3)_3$. Siedep.: 197,2° (kor.); spec. Gew. = 1,2378 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_210516.t - 0,0_519105.t^2 + 0,0_713351.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 89).

Dithiophosphorsäuredimethylester $C_2H_7PO_2S_2 = (CH_3)_2PHO_2S_2$. *B.* Siehe Dithiophosphorsäuretrimethylester. — Zähe Flüssigkeit, die sich schon unter 100° zersetzt (KOWALEWSKY, *A.* 119, 306). Die Salze krystallisiren. — $Pb[PO_2S_2(CH_3)_2]_2$ Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°.

Dithiophosphorsäuretrimethylester $C_3H_9PO_2S_2 = (CH_3)_3PO_2S_2$ entsteht, neben $(CH_3)_2PHO_2S_2$, beim Uebergieſsen von 1 Thl. P_2S_5 mit 5 Thln. Holzgeist (KOWALEWSKY, *A.* 119, 303). Wasser zieht die zweite Verbindung aus und hinterlässt den Dithiophosphorsäuretrimethylester als in Wasser wenig lösliches Oel. Er giebt mit PCl_5 die Verbindung $(CH_3)_2POS_2Cl$ (?).

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Monoäthylester (**Aethylphosphorsäure**) $C_2H_7PO_4 = C_2H_5O.PO(OH)_2$. *B.* Man erwärmt einige Minuten lang ein Gemisch gleicher Theile Alkohol (von 95%) und syrupdicker Phosphorsäure auf 60—80°, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, 149). Entsteht auch bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aether oder absoluten Alkohol und auch von syrupdicker Phosphorsäure auf Aether (VÖGELI, *J.* 1847/48, 694). — *D.:* LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 209. — Aeufserst zerfliefsliche, faserige Krystallmasse. Zerfällt beim Erhitzen in Aether, Alkohol, C_2H_4 u. s. w.

Salze: CHURCH, *J.* 1865, 472. — $Ca.C_2H_5PO_4 + 2H_2O$ Blättchen (P.). — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Kurze rhombische Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,72 Thle.; bei 40° 9,36 Thle.; bei 50° 7,96 Thle.; bei 60° 8,08 Thle.; bei 80° 4,49 Thle.; bei 100° 2,80 Thle. Salz (PELOUZE). Krystallisirt bei 100° mit $1H_2O$, bei 50—60° mit $7H_2O$ (CH.). — $Hg_2.\bar{A} + H_2O$ (CH.). — $Pb.\bar{A}$ wenig löslich in Wasser (P.). — $3C_2H_5PO_3.As_2O_3$. — $Fe_2.\bar{A}_3 + 3H_2O$; — $FeAl.\bar{A}_3 + 3H_2O$. — $(UrO_2).\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$.

Aethylphosphorsäurechlorid $C_2H_5O.PO.Cl_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen $POCl_3$ und Alkohol; durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 1 Mol. PCl_3 und 2 Mol. Alkohol, nach den Gleichungen: $PCl_3 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5O)_2PCl + 2HCl$ und $(C_2H_5O)_2PCl + Cl_2 = (C_2H_5O)POCl_2 + C_2H_5Cl$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). Aus $POCl_3$ und Triäthylphosphat bei 11° (CHAMBON, *J.* 1876, 205). $(C_2H_5)_3PO_4 + 2POCl_3 = 3(C_2H_5.O)PO.Cl_2$. — In Wasser unlösliches Oel, siedet im Wasserstoffstrome bei 167°; zersetzt sich mit Wasser in HCl und Aethylphosphorsäure (WICHELHAUS). Zerfällt bei 160° in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und P_2O_5 (CH.).

Diäthylester (**Diäthylphosphorsäure**) $C_4H_{11}PO_4 = PO(OC_2H_5)_2.OH$ bildet sich bei der Einwirkung von P_2O_5 auf absolutem Alkohol, neben $PO_4(C_2H_5)_3$ (VÖGELI, *A.* 69, 183). — Die freie Säure zersetzt sich beim Abdampfen. — $Ca.[PO_4(C_2H_5)_2]_2$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln; schmilzt bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Das **Chlorid** $C_4H_{10}PO_3Cl = (C_2H_5O)_2PO.Cl$ entsteht aus 1 Mol. $POCl_3$ und 2 Mol. C_2H_6O. Es ist nicht unzersetzt flüchtig (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Triäthylphosphat.

Bromid $C_4H_{10}PO_3Br = (C_2H_5O)_2PO.Br$. *B.* Aus Phosphorigsäuretriäthylester und Brom (WICHELEAUS, *A. Spl.* 6, 269). — Nicht flüchtig.

Triäthylester (**Triäthylphosphat**) $C_6H_{15}PO_4 = PO(OC_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von diäthylphosphorsaurem Blei (VÖGELI, *A.* 69, 190). Aus C_2H_5J und Ag_3PO_4 (CLERMONT, *A.* 91, 376). Aus $POCl_3$ und $C_2H_5.ONa$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 347). Aus P_2O_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 137, 121). — Flüssig, Siedep.: 215° (203° im Wasserstoffstrome, WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265); spec. Gew. = 1,072 bei 12°. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Diäthylphosphorsäure.

Verbindung mit Triäthylphosphit und Alkohol $C_{14}H_{36}P_2O_8 = PO(OC_2H_5)_3 + P(OC_2H_5)_3 + C_2H_6O$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. PCl_3 (vermischt mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers) in 6 Thle. (bei 180—200°) getrocknetes Natriumalkoholat, das mit absolutem Aether übergossen ist (GEUTHER, *A.* 224, 275). Sobald alles PCl_3 eingetragen ist, digerirt man das Gemisch ½ Stunde lang auf dem Wasserbade, destillirt dann — stets im Wasserstoffstrome — erst den Aether und dann die gebildete Verbindung ab. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 157,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,960 bei 14°. Zerfällt beim Destilliren allmählich in seine Komponenten. Wird von Wasser langsam zerlegt. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, im Rohr, auf 100° wird die Verbindung verseift; die Lösung hält phosphorige Säure, aber fast gar keine Phosphorsäure. Beim Verseifen mit festem Natron entsteht sofort Phosphorsäure. PCl_3 wirkt nach der Gleichung: $3C_{14}H_{36}P_2O_8 + PCl_3 = 3PO(O.C_2H_5)_3 + 3P(OC_2H_5)_3 + 3C_2H_5Cl + P(OH)_3$ (JÄHNE, *A.* 256, 275).

Tri-Trichloräthylester $C_6H_6Cl_9PO_4 = PO(O.CH_2.CCl_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von $CCl_3.CH_2.OH$ mit PCl_5, erst in der Kälte, dann bei 140°. Man giefst den flüssigen Antheil in Wasser und erhitzt die gebildeten Krystalle im Dampfstrome (DELACRE, *Bl.* 48, 787). — Krystalle. Schmelzp.: 73—74°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether, wenig in Ligroïn.

Methyldiäthylester $C_5H_{13}PO_4 = PO_4(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus $PO_4(CH_3)Ag_2$ und C_2H_5J oder aus $PO_4(C_2H_5)_2Ag + CH_3J$ (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 217). — Flüssig. Siedep.: 208,2°; spec. Gew. = 1,1228 bei 0°. Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Methyläthylphosphorsäure.

Dimethyläthylester $C_4H_{11}PO_4 = PO_4(CH_3)_2(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dimethylesters und Aethyljodid (WEGER, *A.* 221, 90). — Flüssig. Siedep.: 203,3° (kor.);

spec. Gew. = 1,1752 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 8681.t + 0,0_6 98786.t^2 + 0,0_8 77127.t^3$. Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Methyläthylphosphorsäure (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 214).

Aethylthiophosphorsäure $C_2H_7PO_3S = C_2H_5O.PS(OH)_2$ entsteht aus $PSCl_3$ und Alkohol (CLOËZ, *J.* 1847/48, 695; CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — In Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel; lässt sich nur im Dampfstrome destilliren. — $Ba.C_2H_5PSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (CL.).

Diäthylthiophosphorsäure $C_4H_{11}PO_3S = (C_2H_5O)_2.PS.OH$ entsteht, neben dithiophosphorsaurem Triäthylester, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Alkohol (CARIUS, *A.* 112, 196). $5C_2H_5.OH + P_2S_5 = (C_2H_5)_2PHO_3S + (C_2H_5)_3PO_2S_2 + 2H_2S$. Sie ist ein stark sauer reagirendes, zähes Oel. Ihre Salze sind sehr beständig.

Thiophosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PO_3S = (C_2H_5)_3PO_3S$. *B.* Aus $PSCl_3$ und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 119, 291): aus $PSCl_3$ und $C_2H_5.ONa$ (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413); aus $PSBr_3$ und Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 4). — Flüssig; riecht nach Terpentinöl. In Wasser unlöslich; nur mit Wasserdampf destillirbar. Koncentrirte Schwefelsäure bildet Thioderivate der Meta- und Pyrophosphorsäure (CARIUS).

Dithiophosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PO_2S_2 = PO_2S_2(C_2H_5)_3$. *B.* Aus P_2S_5 und Alkohol (CARIUS, *A.* 112, 197). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Durch Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht daraus das Kalisalz der

Diäthyldithiophosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$. Die freie Säure bildet eine zähe, stark saure Flüssigkeit.

Perthiophosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PS_4 = PS(S.C_2H_5)_3$ erhält man aus Mercaptan (oder besser Quecksilbermercaptid) und P_2S_5 (CARIUS, *A.* 112, 199). Beim Behandeln mit alkoholischem KHS entsteht daraus das Kalisalz der

Diäthylperthiophosphorsäure $(C_2H_5)_2PHS_4$. Die freie Säure krystallisirt in gelben Prismen (CARIUS, *J.* 1861, 583).

Diselenphosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PO_2Se_2 = (C_2H_5)_3PO_2Se_2$ entsteht aus P_2Se_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 124, 57). — Dickflüssiges, schweres Oel, das allmählich durch Wasser zersetzt wird.

Pyrophosphorsäuretetäthylester $C_8H_{20}P_2O_7 = P_2O_7(C_2H_5)_4$. *B.* Aus C_2H_5J und pyrophosphorsaurem Silber (CLERMONT, *A.* 91, 375). — Nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,172 bei 17°.

Dithiopyrophosphorsäuretetäthylester $(C_2H_5)_4P_2O_5S_2$ entsteht bei der Einwirkung von koncentrirter H_2SO_4 auf Thiophosphorsäuretriäthylester (CARIUS, *J.* 1861, 585). $2(C_2H_5)_3PO_3S + 2H_2SO_4 = (C_2H_5)_4P_2O_5S_2 + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser ziemlich löslich. Giebt mit alkoholischem Kali $(C_2H_5)_3KP_2O_5S_2$.

Trithiopyrophosphorsäuretetäthylester $C_8H_{20}P_2O_4S_3 = (C_2H_5)_4P_2O_4S_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf 40° von 1 Vol. des Bromides $P_2S_3(OC_2H_5)_3Br$ (s. u.) mit 3 Vol. absol. Alkohol (MICHAELIS, *A.* 164, 32). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbe, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Verflüchtigt sich theilweise unzersetzt mit Wasserdämpfen. Spec. Gew. = 1,1892 bei 17°.

Bromid $C_6H_{15}P_2S_3O_3Br = P_2S_3(OC_2H_5)_3Br$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln und unter Abkühlen von 100 g $P_2S_3Br_4$ in 70 g absol. Alkohol (MICHAELIS, *A.* 164, 30). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 1,3567 bei 19°. Siedet nicht unzersetzt.

Pentathiopyrophosphorsäuretetäthylester $C_8H_{20}P_2O_2S_5 = (C_2H_5)_4P_2O_2S_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dithiophosphorsäureester (CARIUS, *Beitrag z. Theorie d. mehrbasischen Säuren*, S. 68). Aus dem Bromid $P_2S_3Br_4$ und wässerigem Alkohol oder besser aus dem unreinen Bromide PS_2Br und Alkohol (MICHAELIS, *A.* 164, 33). — Bei 71,2° schmelzende, monokline Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ übergehen. Spec. Gew. = 1,3175 bei 25°.

Metaphosphorsäureäthylester $C_2H_5.PO_3$ erhielt CARIUS (*J.* 1861, 586), als unter 100° siedende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Bleimetaphosphat. — Er geht, durch Wasser, in Aethylphosphorsäure über.

Thiometaphosphorsäureäthylester $C_2H_5.PO_2S$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von $(C_2H_5)_3PO_3S$ mit koncentrirter H_2SO_4 (CARIUS, *J.* 1861, 586).

3. Derivate des Propylalkohols C_3H_8O.

Monopropylester $C_3H_9PO_4 = C_3H_7.OPO(OH)_2$. — $Ba.C_3H_7PO_4$ (bei 100°). Wird aus der kalten, wässerigen Lösung, beim Kochen, gefällt (WINSSINGER, *Bl.* 48, 111).

Tripropylester $C_9H_{21}PO_4 = PO(OC_3H_7)_3$. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (WINSSINGER). Das Maximum der Löslichkeit in Wasser liegt bei 70—80°.

4. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Monoäthylester (Isoamylphosphorsäure) $C_5H_{13}PO_4 = (C_5H_{11}O)PO(OH)_2$. *B.* Aus Fuselöl und syrupdicker H_3PO_4 (GUTHRIE, *A.* 99, 57). — Die Säure krystallisirt; ihre Salze sind meist schwer löslich. — $Ba.C_5H_{11}PO_4$ Schuppen. — Pb.Ā. Pulveriger Niederschlag. — Cu.Ā (bei 100°). — Ag_2.Ā. Niederschlag.

Diisoamylphosphorsäure $C_{10}H_{23}PO_4 = (C_5H_{11}O)_2PO.OH$. *B.* Aus Fuselöl und Bromphosphor (KRAUT, *A.* 118, 102). — $Ca.[PO_4(C_5H_{11})_2]_2$. Lange Nadeln. 100 Thle. H_2O lösen bei 18°, 1,605 Thle. und bei 100° nur 0,873 Thle. des Salzes. — $AgPO_4(C_5H_{11})_2$. Nadeln. — $AgPO_4(C_5H_{11})_2.HPO_4(C_5H_{11})_2$.

Isoamylthiophosphorsäure $(C_5H_{11})PH_2O_3S$ entsteht aus Isoamylalkohol und $PSCl_3$ (CHEVRIER, *J.* 1869, 344). — $Na_2.C_5H_{11}POS_3$. — $Ba.C_5H_{11}POS_3 + H_2O$.

Thiophosphorsäuretriisoamylester $C_{15}H_{33}PO_3S = (C_5H_{11})_3PO_3S$. *B.* Aus $PSCl_3$ und Natriumisoamylat (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — Flüssig, destillirt unzersetzt im Dampfstrome; spec. Gew. = 0,849 bei 12°.

Diisoamyldithiophosphorsäure $C_{10}H_{23}PO_2S_2 = (C_5H_{11})_2PHO_2S_2$ entsteht, neben perthiophosphorsaurem Triisoamylester, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Isoamylalkohol (KOWALEWSKY, *A.* 119, 311). — Die Säure ist ein Syrup. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser löslich. Die Salze der schweren Metalle bilden käsige Niederschläge, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol, Aether und Benzol, besonders in der Wärme leicht lösen und meist unter 100° schmelzen. — $Pb[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2$. Monokline Prismen oder Täfelchen. Schmelzp.: 70°.

Perthiophosphorsäuretriisoamylester $C_{15}H_{33}PS_4 = (C_5H_{11})_3PS_4$. *B.* Siehe Diisoamyldithiophosphorsäure. — Gelb, dickflüssig. Zersetzt sich oberhalb 100° unter Bildung von Isoamylsulfid (KOWALEWSKY, *A.* 119, 310).

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$.

Glycerinphosphorsäure $C_3H_9PO_6 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2O.PO(OH)_2$. *V.* In kleiner Menge im normalen Menschenharn (SOTNITSCHEWSKY, *H.* 4, 214). — *B.* Aus Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PELOUZE, *J. pr.* 36, 257). Beim Kochen von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser. — Die freie Säure zersetzt sich, beim Koncentriren, unter Abgabe von Phosphorsäure. Zweibasisch.

Salze: THUDICHUM, KINGZETT, *J.* 1876, 557. — $Ca.C_3H_7PO_6$. Blättchen. Löst sich viel reichlicher in kaltem als in kochendem Wasser (P.). — $Ca(C_3H_8PO_6)_2$. — $Ba.C_3H_7PO_6$. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — $Pb.C_3H_7PO_6$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Diäthylglycerinphosphorsäure (?): HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 253.

Lecithin (Protagon) $C_3H_5\left\langle{(C_nH_{2n-1}O_2)_2 \atop O.PO(OH).O}\right\rangle C_2H_4.N(CH_3)_3.OH$. *V.* Sehr verbreitet in Thieren und Pflanzen. Im Eidotter (GOBLEY, *J.* 1851, 589), in der Schweinsgalle (STRECKER, *A.* 123, 359), im Gehirn (LIEBREICH, *A.* 134, 29), in der Retina des Ochsenauges (zu 2—3%) (CAHN, *H.* 5, 215), in der Bierhefe (HOPPE-SEYLER, *H.* 2, 427; 3, 378), im Blut (HERMANN, *J.* 1866, 743), in den Maiskörnern, Erbsen, Weizenkleber, Weinhefe (HOPPE, *J.* 1866, 698, 744), im Caviar u. s. w. In der Milch und daher auch in der Butter (BOUCHARDAT, QUEVENNE; TOLMATSCHOW, *Hoppe, med.-chem. Unters.* 2, 272). SCHMIDT-MÜLHEIM (*J. Th.* 1883, 166) fand in der Milch 0,004% und in der Butter 0,15—0,17% Lecithin. Lecithingehalt der Pflanzensamen: E. SCHULZE, STEIGER, *H.* 13, 365. — *D.* Aus Gehirn. Von Blut und Häuten befreites, fein zerriebenes Gehirn wird mit Aether erschöpft, das Ungelöste mit absolutem Alkohol bei 40° ausgezogen und der Auszug auf 0° abgekühlt. Man filtrirt den Niederschlag von Lecithin und Cerebrin ab, wäscht mit wenig kaltem, absolutem Alkohol und zieht, mit Aether, Lecithin aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand bei 40° getrocknet, in wenig absolutem Weingeist gelöst und auf —7° bis —10° abgekühlt, wobei Distearinlecithin sich ausscheidet, während Dioleïnlecithin gelöst bleibt (DIAKONOW). Darstellung nach BAUMSTARK: *H.* 9, 168. — Aus Eidotter. Eidotter wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und dann mit absolutem Weingeist bei 40—50° behandelt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung durch Kochsalz und Eis abgekühlt (DIAKONOW, *J.* 1868, 730; vgl. GILSON, *H.* 12, 587). — Aus Wicken, Lupinen: SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* 15, 407.

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig quellend, in Alkohol, Aether, Chloroform oder Oelen leicht löslich. Sie zerfallen, beim Kochen mit Barytwasser, in Glycerinphosphorsäure, Cholin und Stearinsäure (resp. Oelsäure oder Palmitinsäure).

$$\underset{\text{Distearinlecithin}}{C_{44}H_{90}NPO_9} + 3H_2O = \underset{\text{Stearinsäure}}{2C_{18}H_{36}O_2} + \underset{\text{Glycerinphosphorsäure}}{C_3H_9PO_6} + \underset{\text{Cholin.}}{C_5H_{15}NO_2}$$

$$\underset{\text{Dioleïnlecithin}}{C_{44}H_{86}NPO_9} + 3H_2O = \underset{\text{Oelsäure.}}{2C_{18}H_{34}O_2} + C_3H_9PO_6 + C_5H_{15}NO_2$$

Beim Schütteln einer ätherischen Lecithinlösung mit schwefelsaurem Wasser geht schwefelsaures Cholin in die wässerige Schicht, während im Aether freie Distearinglycerinphosphorsäure $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2(PO_4H_2)$ (u. s. w.) gelöst bleibt, deren Kaliumsalz krystallisirt. Verdünnte Mineralsäuren greifen das Lecithin sehr langsam an, dabei freie Phosphorsäure abspaltend; Alkalien wirken viel schneller ein und erzeugen Glycerinphosphorsäure (Gilson, *H.* 12, 601).

Strecker (*A.* 148, 80) behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol, destillirte den Aether ab, gab zum Rückstand Weingeist und fällte die, vom ausgeschiedenen Oele abfiltrirte, Lösung mit alkoholischem, salzsaurem Platinchlorid. Es fiel gelbliches Lecithinchloroplatinat nieder, das durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Durch Zerlegen des Platinsalzes mit H_2S wurde salzsaures Lecithin gewonnen, das beim Verdunsten als eine wachsartige Masse zurückblieb. Silberoxyd setzte aus dem salzsauren Salze das Lecithin in Freiheit, das sich als sehr unbeständig erwies (ebenso seine Verbindungen) und beim Kochen mit Barytwasser in Oelsäure, Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfiel. Zusammensetzung: $C_{42}H_{84}PNO_9$.

$(C_{42}H_{83}PNO_8.Cl)_2.PtCl_4$, gelber, flockiger Niederschlag; leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; daraus durch Weingeist fällbar. Die ätherische Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. — Lecithin wird aus ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoholische Chlorcadmiumlösung gefällt. Der Niederschlag ist in Aether und Alkohol wenig löslich, löst sich aber in salzsäurehaltigem Weingeist.

Protagon $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$. Gamgee und Blankenhorn (*B.* 12, 1229) stellen Protagon dar durch anhaltendes und wiederholtes Digeriren von frischem (von Blut und Häuten möglichst befreitem) und zerkleinertem Gehirn mit Alkohol (von 85%) bei. Die alkoholischen Auszüge werden auf 0° abgekühlt und dem Ausgeschiedenen, durch kalten Aether, Cholesterin u. a. Körper entzogen. Man reinigt das Produkt durch Lösen in Alkohol bei 45° und Abkühlen. — Scheidet sich, bei langsamem Abkühlen, nadelförmig ab; bei raschem Abkühlen amorph, granulirt. Bräunt sich, nach dem Trocknen über P_2O_5, bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Wird bei längerem Kochen mit Aether zersetzt. Löst sich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem; die Lösung gelatinirt nicht (Baumstark, *H.* 9, 169). Schwer löslich in kaltem Aether, leicht in heifsem. Ist, nach dem Trocknen über H_2SO_4, nicht hygroskopisch.

Cephalin $C_{42}H_{79}PNO_{13}$. *V.* Im Gehirn (Thudichum, *B.* 9, 950). — Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Glycerinphosphorsäure und Basen.

9. Arsenigsäureester (Arsenite).

1. Trimethylester (Trimethylarsenit) $C_3H_9AsO_3 = As(OCH_3)_3$. *B.* Wie der Triäthylster (Crafts, *Bl.* 14, 104). — Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = 1,428 bei 9,6°/4°.

2. Triäthylester $C_6H_{15}AsO_3 = As(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus C_2H_5J und Silberarsenit; aus $AsCl_3$ (aber nicht AsJ_3) und $C_2H_5.ONa$; durch Erhitzen von Kieselsäureester mit As_2O_3 auf 200°. Entsteht nicht aus $AsCl_3$ oder As_2O_3 und Alkohol (Crafts, *Bl.* 14, 99). — Siedet bei 165—166°; spec. Gew. = 1,224 bei 0°/4°. Wird durch Wasser sofort gespalten; eine Aethersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit $AsCl_3$ und $AsBr_3$.

3. Triisoamylester $C_{15}H_{33}AsO_3 = As(OC_5H_{11})_3$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288° (Crafts, *Bl.* 14, 105). Siedet unzersetzt bei 193—194° bei 60 mm.

4. Glycerinester $C_3H_5.AsO_3$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) As_2O_3 mit (2 Mol.) Glycerin auf 250° (Jackson, *J.* 1884, 931). — Glasig, sehr zerfliefslich. Zersetzt sich oberhalb 290°. Leicht löslich in Glycerin, löslich in Alkohol. Wird durch Wasser leicht verseift.

10. Arsensäureester (Arseniate).

1. Trimethylester (Trimethylarseniat) $C_3H_9AsO_4 = AsO(OCH_3)_3$. *B.* Aus CH_3J und Ag_3AsO_4 (CRAFTS, *Bl.* 14, 101. — Siedep.: 213—215°, spec. Gew. = 1,5591 bei 14,5°.

2. Triäthylester $C_6H_{15}AsO_4 = AsO(OC_2H_5)_3$. Siedep.: 235—238°; spec. Gew. = 1,3264 bei 0°. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure (CRAFTS, *Bl.* 14, 99).

Eine Aethylarsensäure wird nicht gebildet (CRAFTS; SCHIFF, *A.* 111, 370).

3. Triisoamylester $C_{15}H_{33}AsO_4 = AsO(OC_5H_{11})_3$. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt (CRAFTS, *Bl.* 14, 101).

11. Borsäureester (Borate).

(SCHIFF, *A. Spl.* 5, 154).

Die Borsäureester entstehen bei der Einwirkung von Chlorbor auf die Alkohole (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251); bei der Destillation von Borax mit ätherschwefelsaurem Salz (ROSE, *J.* 1865, 574); beim Erhitzen von Kieselsäureestern mit B_2O_3 (EBELMEN, *A.* 57, 319). Man stellt sie dar durch Erhitzen der Alkohole mit B_2O_3 im Digestor. Der gebildete Ester wird abdestillirt, durch koncentrirte H_2SO_4 von freiem Alkohol befreit und rektificirt (SCHIFF).

Die Ester sind flüssig, brennen mit grüner Flamme und werden durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohol zerlegt. Mit B_2O_3 erhitzt, gehen sie in Estersäuren über, welche aber, beim Erhitzen mit Alkoholen, wieder neutrale (dreibasische) Ester bilden. Wendet man in letzterem Falle verschiedene Alkohole an, so entstehen gemischte Ester.

Borsaures Silber und Aethyljodid geben keinen Borsäureester (NASON, *A.* 104, 125).

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Trimethylester (Trimethylborat) $C_3H_9BO_3 = B(OCH_3)_3$. (Vgl. EBELMEN, BOUQUET.) Siedep.: 65°; spec. Gew. = 0,940 bei 0° (SCHIFF). Giebt beim Erhitzen mit B_2O_3:

Monomethylborat $BO_2.CH_3$. Dickflüssig, zersetzt sich bei 160° unter Abscheidung von $(CH_3)_3BO_3$. Beim Erhitzen bis auf 250° bleibt $(CH_3)B_3O_5$, eine zähe Masse, die beim Erkalten glasig erstarrt.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Triäthylester (Triäthylborat) $C_6H_{15}BO_3 = B(OC_2H_5)_3$. Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 0,861 bei 26,5°. Liefert mit PCl_5: $POCl_3$, C_2H_5Cl und B_2O_3 (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 216). Giebt, mit B_2O_3 erhitzt:

Monäthylborat $BO_2.C_2H_5$ eine syrupöse Flüssigkeit, die auch beim Erhitzen von B_2O_3 mit Alkohol entsteht. Sie siedet nicht unzersetzt, zieht begierig Wasser an und verbindet sich mit Alkohol sofort zu Triäthylborat: $3C_2H_5.BO_2 + 3C_2H_5.OH = 2(C_2H_5)_3BO_3 + B(HO)_3$. Bei 200° zerfällt Monoäthylborat in Triäthylborat und **Aethyltriborat**: $4C_2H_5.BO_2 = (C_2H_5)_3BO_3 + C_2H_5.B_3O_5$. Dieses ist eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, die sich bei 300° nicht zersetzt; sie zerfällt mit Wasser in Alkohol und Borsäure und giebt, mit absolutem Alkohol gekocht, Triäthylborat.

Methyldiäthylborat $C_5H_{13}BO_3 = BO_3(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus $BO_2.CH_3$ und absolutem Alkohol bei 100°. — Siedep.: 100—105°; spec. Gew. = 0,904 bei 0°.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

Tripropylester $C_9H_{21}BO_3 = B(O.C_3H_7)_3$. Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 0,867 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1874, 498).

Triisopropylester $BO_3(C_3H_7)_3$. Siedep.: 140° (kor.) (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 389).

4. Derivat der Alkohole $C_4H_{10}O$.

Triisobutylester $C_{12}H_{27}BO_3 = B(O.C_4H_9)_3$. *B.* Aus Isobutylalkohol und B_2O_3 bei 160—170° (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 382). — Siedep.: 212°. Wird von NH_3 nicht ange-

griffen, auch nicht von Anilin bei 200°. P_2S_5 wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und liefert ein nicht flüchtiges Oel $(C_4H_9S)_3B$ (?), das mit Wasser in Borsäure und Isobutylmercaptan zerfällt.

5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Triisoamylester $C_{15}H_{33}BO_3 = B(OC_5H_{11})_3$. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,872 bei 0° (SCHIFF).

Monoisoamylborat $BO_2(C_5H_{11})$. Dickes Oel; spec. Gew. = 0,971 bei 0° (SCH.).

Diäthylisoamylborat $C_9H_{21}BO_3 = BO_3(C_5H_{11})(C_2H_5)_2$. Siedep.: 173—175°; spec. Gew. = 0,858 bei 26° (SCH.).

Aethyldiisoamylborat $C_{12}H_{27}BO_3 = BO_3(C_5H_{11})_2(C_2H_5)$. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 0,876 bei 0° (SCH.).

6. Tri- (sek.-) Oktylborat $BO_3(C_8H_{17})_3$ (?). (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 390).

7. Monocetylborat $BO_2(C_{16}H_{33})$. Schmilzt bei 58° (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 198).

b. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Triallylborat $C_9H_{15}BO_3 = B(OC_3H_5)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Theil B_2O_3 mit 3 bis 4 Thln. Allylalkohol auf 130° (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 376). — Siedep.: 168—175°. Nimmt (in CCl_4 gelöst) direkt sechs Atome Brom auf. Die Verbindung $(C_3H_5Br_2)_3BO_3$ ist dickflüssig, zersetzt sich bei 120° und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol $C_3H_5Br_2.OH$. — Aus Allylborat und Zinkäthyl entsteht Borglyceryl C_3H_5B (unreines Boräthyl?) (COUNCLER).

c. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Triäthylenmonoborat $C_6H_{15}BO_6 = B(O.CH_2.CH_2.OH)_3$. *B.* Aus Glykol und BCl_3 (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 392). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 161,7°. Fast unlöslich in absolutem Aether; löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

d. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Borsäureglycerinester (Glycerinborat) $C_3H_5BO_3 = \begin{matrix} CH_2.O \diagdown \\ CH.O - B \\ CH_2O \diagup \end{matrix}$. Beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid (SCHIFF, BECHI, *Z.* 1866, 147; vgl. COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 380). — Glasige, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. Alkohol ist bei 100° ohne Wirkung.

e. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

Mannitborsäure $C_6H_{14}O_6.B_2O_3$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 3 Thln. Borsäure mit 4 Thln. Mannit auf 140—150° (KLEIN, *Bl.* 29, 363). Man löst das Produkt in Wasser und lässt mit $BaCO_3$ kalt stehen. Beim Verdunsten des Filtrates scheidet sich erst Baryumborat aus, dann wird durch Alkohol mannitborsaurer Baryt gefällt. — $(C_6H_{13}B_2O_9)_2Ba$ (bei 100°). Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt man zur wässerigen Lösung Mannit und dann $CaCO_3$, so fällt, auf Zusatz von Alkohol, ein Salz $(C_6H_{14}O_6.B_2O_3)_2.(C_6H_{12}O_6)_2Ca.Ba$ aus.

12. Kieselsäureester (Silikate).

(FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5.)

Man erhält dieselben durch Sättigen der Alkohole mit Chlorsilicium (EBELMEN, *A.* 57, 331). Sie entstehen ferner beim Behandeln der Natriumalkoholate mit Fluorsilicium (KLIPPERT, *B.* 8, 713). Jodsilicium verbindet sich bei 100° mit Aether $(C_2H_5)_2O$ — aber nicht mit Alkohol — zu Teträthylsilikat (FRIEDEL, *B.* 5, 327).

Bei der Einwirkung von Wasser auf neutrale Kieselsäureester entstehen saure Ester. Durch Chlorsilicium werden Aetherchloride gebildet, die sich mit Alkoholen in HCl und vierbasische Kieselsäureester umsetzen. Durch Zinkäthyl und Natrium wird den Kieselsäureestern Sauerstoff entzogen (s. Siliciumalkyle).

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Tetramethylester (Tetramethylsilikat) $C_4H_{12}SiO_4 = Si(OCH_3)_4$. Siedep.: 120 bis 122°; spec. Gew. = 1,0589 bei 0° (Fr., Cr.).

Hexamethyldisilikat $C_6H_{18}Si_2O_7 = Si_2O(OCH_3)_6$. Entsteht, neben dem vierbasischen Ester, aus $SiCl_4$ und Holzgeist (Fr., Cr.). — Siedep.: 201—202,5°; spec. Gew. = 1,1441 bei 0°.

Monochlorhydrin $C_3H_9ClSiO_3 = ClSi(OCH_3)_3$. *B.* Entsteht nach der Gleichung: $3SiO_4(CH_3)_4 + SiCl_4 = 4(CH_3)_3SiO_3Cl$, beim Erhitzen von (3 Mol.) Tetramethylsilikat mit (1 Mol.) $SiCl_4$ auf 150° (Fr., Cr.). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 115,5°; spec. Gew. = 1,1954 bei 0°.

Dichlorhydrin $C_2H_6Cl_2SiO_2 = Cl_2Si(OCH_3)_2$. *B.* Aus $(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 2(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ (Fr., Cr.). — Siedep.: 98—103°; spec. Gew. = 1,2595.

Trichlorhydrin $Cl_3.Si.OCH_3$. *B.* Drei Moleküle $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ werden mit einem Molekül $SiCl_4$ auf 220° erhitzt (Fr., Cr.). — Siedep.: 82—86°.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Teträthylsilikat $C_8H_{20}SiO_4 = Si(OC_2H_5)_4$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,933 bei 20° (Fr., Cr.). Bildungswärme: Ogier, *Bl.* 32, 118. Molekularbrechungsvermögen = 84,38 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 359). Wird durch Wasser langsam zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 180° entsteht das Chlorid $SiO_4(POCl)_2$ (Stokes, *Am.* 13, 244).

Diäthylsilikat $C_4H_{10}SiO_3 = OSi(OC_2H_5)_2$. Flüssig, siedet bei 360°; spec. Gew. = 1,079 bei 24°, und

Hexaäthyldisilikat $C_{12}H_{30}Si_2O_7 = Si_2O(OC_2H_5)_6$ (Siedep.: 235—237°) entstehen, neben dem vierbasischen Ester, aus $SiCl_4$ und Alkohol (Fr., Cr.). Der Hexaäthylester entsteht auch aus Si_2OCl_6 und Alkohol (Friedel, Ladenburg, *A.* 147, 362). Wird seine ätherische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen: $(C_2H_5)_5Si_2O_6(NH_2)$, ein im Vakuum bei 280° siedendes Oel, und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (Troost, Hautefeuille, *A. ch.* [5] 7, 472).

Ein mit dem Diäthylsilikat polymerer Körper $[(C_2H_5)_2SiO_3]_4$ entsteht aus dem Oxychlorid $Si_4O_4Cl_8$ und absolutem Alkohol (Troost, Hautefeuille). Es ist eine bei 270—290° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; Dampfdichte = 19,54 bei 350°. Mit Ammoniakgas, in ätherischer Lösung, erhält man daraus $(C_2H_5)_7Si_4O_{11}(NH_2)$ und $(C_2H_5)_6Si_4O_{10}(NH_2)_2$.

Chlorhydrine. 1. $C_6H_{15}ClSiO_3 = Cl.Si(OC_2H_5)_3$. Entsteht aus dem neutralen Ester — aufser durch Erhitzen mit $SiCl_4$ — auch bei der Einwirkung von Salzsäure oder Acetylchlorid (Fr., Cr.). — Siedep.: 155—157°.

2. $C_4H_{10}Cl_2SiO_2 = Cl_2Si(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°.

3. $Cl_3Si.OC_2H_5$. Siedep.: 104°; spec. Gew. = 1,241 bei 0°.

Gemischte Ester. *B.* Aus den Chlorhydrinen und Alkoholen (Friedel, Crafts).

Methyltriäthylsilikat $C_7H_{18}SiO_4 = CH_3O.Si(OC_2H_5)_3$. Siedep.: 155—157°; spec. Gew. = 0,989 bei 0°.

Dimethyldiäthylsilikat $C_6H_{16}SiO_4 = (CH_3O)_2.Si(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 143—147°.

Trimethyläthylsilikat $C_5H_{14}SiO_4 = (CH_3O)_3.Si.OC_2H_5$. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°.

3. Tetrapropylsilikat $C_{12}H_{28}SiO_4 = Si(OC_3H_7)_4$.

Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,915 bei 18° (Cahours, *J.* 1874, 497). Beim Erhitzen des Esters mit Chlorsilicium auf 160° entstehen: $ClSi(OC_3H_7)_3$ — Siedep.: 208—210°; spec. Gew. = 0,980; — $Cl_2Si(OC_3H_7)_2$ — Siedep.: 185—188°; spec. Gew. = 1,028.

4. Tetraisobutylsilikat $C_{16}H_{36}SiO_4 = Si(OC_4H_9)_4$.

Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0,953 bei 15° (Cahours, *J.* 1874, 349).

5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Tetraisoamylsilikat $C_{20}H_{44}SiO_4 = Si(OC_5H_{11})_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0,868 bei 20° (EBELMEN).

Dimethyldiisoamylsilikat $C_{12}H_{28}SiO_4 = (CH_3O)_2.Si(OC_5H_{11})_2$. Siedep.: 225—235° (FRIEDEL, CRAFTS).

Aethyltriisoamylsilikat $C_{17}H_{38}SiO_4 = C_2H_5O.Si(OC_5H_{11})_3$. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 0,913 bei 0° (FRIEDEL, CRAFTS).

Diäthyldiisoamylsilikat $C_{14}H_{32}SiO_4 = (C_2H_5O)_2.Si(OC_5H_{11})_2$. Siedep.: 245—250°; spec. Gew. = 0,915 bei 0° (FRIEDEL, CRAFTS).

Triäthylisoamylsilikat $C_{11}H_{26}SiO_4 = (C_2H_5O)_3.Si.OC_5H_{11}$. Siedep.: 216—225° (FRIEDEL, CRAFTS).

11. Titansäureester.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_6O$ entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül $TiCl_4$ auf vier Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzende Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkoholat, so erhält man den unbeständigen Titansäuretetráthylester $C_8H_{20}TiO_4 = Ti(OC_2H_5)_4$, welcher in langen Nadeln krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $C_2H_5O.TiCl_3$ erhält man beim Destilliren von $TiCl_4$ mit Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, schmilzt bei 76—78° und siedet bei 186—188° (kor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_9$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen die **Verbindungen** $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3.TiCl.PH_3O_4$. Es sind gummiartige Massen, die durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, GIRAUD, *Bl.* 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Aethylchlorid und Zirkonerde (HORNBERGER, *A.* 181, 235).

12. Wolframsäureester.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WoOCl_4$ auf absoluten Alkohol erhält man ein weifses, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes **Pulver** $2WoO_3.C_2H_6O$ (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber liefert mit Aethyljodid AgJ, $(C_2H_5)_2O$ und WoO_3 (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

A. Merkaptane (Thioalkohole, Thiole).

Die Merkaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr sauren Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO: *corpus mercurio aptum*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die Merkaptane sieden niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr Verhalten gegen koncentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern die Merkaptane werden oxydirt. $2C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). Salpetersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, wodurch Sulfonsäuren entstehen: $C_2H_5.SH + O_3 = C_2H_5.SO_2.OH$. Die Chloride dieser Sulfonsäuren werden durch Zink und Salzsäure zu Merkaptanen reducirt (VOGT, *A.* 119, 152).

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

Man erhält die Merkaptane durch Behandeln der Alkohole mit P_2S_5 (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Zu ihrer Darstellung lässt man ein Alkyljodid auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von ätherschwefelsaurem Salz mit einer Lösung von überschüssigem KSH. Bei nicht überschüssigem KHS entsteht nebenbei sehr viel Sulfid, da während der Destillation das KHS in H_2S und K_2S zerfällt (KLASON, *B.* 20, 3408). — Die Metallverbindungen der Merkaptane erhält man direkt aus den Merkaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindungen lassen sich meistens durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Merkaptan mit einer alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hierbei zuweilen ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit $HgCl_2$). Die Metallsalze der Merkaptane (die Merkaptide) zersetzen sich theilweise beim Waschen mit Wasser. Sie werden meist von HCl zersetzt. Beim Erhitzen zerfallen sie in Metallsulfide und Alkylsulfide. $Pb(SCH_3)_2 = PbS + (CH_3)_2S$. Chlorschwefel wirkt lebhaft auf Merkaptane ein und erzeugt zunächst Tetrasulfide. $2C_2H_5.SH + 2ClS = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. In Gegenwart von Salzsäuregas verbinden sich die Merkaptane mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, unter Wasseraustritt. — Verhalten der Natriummerkaptide gegen Ester der Phenole: siehe Phenol C_6H_6O.

I. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methanthiol, Methylmerkaptan $CH_4S = CH_3.SH$. *B.* Bei der Fäulniss von Eiweifs durch anaërobe Mikroben (NENCKI, SIEBER, *M.* 10, 530). — *D.* Man destillirt eine wässerige Lösung von methylschwefelsaurem Natrium mit einem Ueberschuss von KHS (500 g Kali auf $^1/_2$ l Holzgeist), wäscht das Gas durch konc. Kalilauge und leitet es dann in eine Lösung von 1 Thl. KHO in 2 Thln. H_2O. Diese Lösung wird, durch Verdunsten, von Methylmerkaptan und durch Bleizucker von H_2S befreit und hierauf in konc. HCl eingetropft. Das entweichende Gas wird über K_2CO_3 entwässert (KLASON, *B.* 20, 3409; vgl. OBERMAYER, *B.* 20, 2918). — Widerlich, nach faulem Kohl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 5,8° bei 752 mm (KL.). Bildet mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat. Wird von Chlorschwefel lebhaft zersetzt, unter Bildung von Methyltetrasulfid (?) (s. Methyltrisulfid). — Salze: KLASON, *B.* 20, 3410. — $Hg(SCH_3)_2$. Fällt in mikroskopischen Prismen nieder, beim Einleiten von $CH_3.SH$ in eine wässerige Lösung von $Hg(CN)_2$. Schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Fast unlöslich in Alkohol und Holzgeist u. s. w. — $CH_3.SHgCl$. Feinkörniger Niederschlag, erhalten aus $HgCl_2$ und $CH_3.SH$. — Verbindung mit Quecksilberacetat $(CH_3S)_2Hg + 2Hg(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle (aus Wasser) (WERNER, *B.* 25, 64). — $Pb(SCH_3)_2$. Niederschlag, aus gelben mikroskopischen Tafeln bestehend. — $Bi(SCH_3)_3$. Mikroskopische gelbe Nadeln. — $Ag.SCH_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Perchlormethylmerkaptan (Thiocarbonyltetrachlorid, Trichlormethylschwefelchlorid) $CCl_4S = CCl_3.SCl = CS.Cl_4$. *B.* Man leitet Chlor in, mit wenig ($^1/_{500}$) Jod versetzten, Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser und destillirt (RATHKE, *A.* 167, 195). Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid oder in $CSCl_2$ (JAMES, *Soc.* 51, 272). Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ absorbirt, schon in der Kälte, Chlor unter Bildung von CCl_4S (KLASON, *B.* 20, 2381). — *D.*: KLASON, *B.* 20, 2377.

Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146,5—148° (kor.); spec. Gew. = 1,712 bei 12,8°/0° (R.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 149°; spec. Gew. = 1,722 bei 0°; = 1,7049 bei 11°; = 1,6953 bei 17,5° (KL.). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr auf 200°, in CCl_4 und Chlorschwefel. Schwefel wirkt bei 150—160° ein unter Bildung von CCl_4, $CSCl_2$, $C_2Cl_6S_2$, $C_2Cl_6S_3$; bei 220° entstehen fast nur CS_2 und Chlorschwefel (KLASON). Dieselben Produkte erhält man beim Erhitzen von CCl_4S oberhalb des Siedepunktes; wahrscheinlich also erfolgt zunächst Spaltung von CCl_4S in $CCl_4 + S$. Silberstaub erzeugt, in der Kälte, Perchlormethyldisulfid $C_2Cl_6S_2$. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Wird von Sn + HCl zu $CSCl_2$ reducirt. Mit Wasser auf 160° erhitzt, zerfällt es in CO_2, HCl und Schwefel; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. Mit NH_3 entsteht aufserdem Rhodanammonium. Durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethansulfonsäurechlorid übergeführt. Bei der Einwirkung von Kaliumsulfit entsteht ein trisulfonsaures Salz $C(SH)(SO_3K)_3$. Liefert mit Anilin das Anilid $CCl_3S.NH.C_6H_5$ (s. Anilin). Analog wirken o- und p-Toluidin ein, während mit Dimethylanilin Leukoviolett $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3Cl$, $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ u. a. Körper entstehen. Wird durch Chlor, bei 100°, zerlegt in CCl_4 und SCl_2.

3. Aethanthiol, Aethylmerkaptan $C_2H_6S = C_2H_5.SH$. *B.* Aus äthylschwefelsaurem Baryum und $Ba(SH)_2$ (ZEISE, *A.* 11, 1). Aus KHS und C_2H_5Cl (REGNAULT, *A.* 34, 25). Beim

Erhitzen von, mit SO_2 gesättigtem, absolutem Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, *A.* 140, 336) und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt, so scheidet sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, *B.* 11, 155). — *D.* Man giefst allmählich 1 l absol. Alkohol in ein Gemisch aus 500 ccm Vitriolöl und 500 ccm rauchender Schwefelsäure, verdünnt, nach dem Erkalten, mit Eis und giefst die Flüssigkeit in eine kalte Lösung von 4 kg krystallisirter Soda. Die schwach alkalische Lösung wird durch Eindampfen vom meisten Glaubersalz befreit und dann aus dem Wasserbade mit KHS (dargestellt durch Sättigen der Lösung von 800 g KOH in 1600 g H_2O mit H_2S) destillirt. Das überdestillirte Oel wird durch HgO vom H_2S befreit, dann in konc. Kalilauge gelöst, das ungelöste Aethylsulfid abgehoben und die Lösung durch HCl oder H_2S gefällt (KLASON, *B.* 20, 3411; vgl. LIEBIG, *A.* 11, 14).

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 36,2°; spec. Gew. = 0,83907 bei 20°/4° (NASINI, *B.* 15, 2882). Molekularrefraktion: NASINI. Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5.SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (RATHKE, *A.* 161, 148). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu Aethanthiosulfonsäureäthylester; stärkere Salpetersäure erzeugt Aethansulfonsäure. Natriummercaptid wird von Thionylchlorid zum Theil verkohlt; zugleich entsteht Aethyldisulfid (PRINZ, *A.* 223, 377). Beim Eintragen von $C_2H_5.SO_2Cl$ in eine alkalische Lösung von Mercaptan entsteht Aethyldisulfid (OTTO, *B.* 24, 713) $C_2H_5.SO_2Cl + 2C_2H_5.SK = (C_2H_5S)_2 + KCl + C_2H_5.SO_2K$.

Verbindungen: CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 193. — $C_2H_6S + 18H_2O$ entsteht bei niederer Temperatur. In H_2O und $C_2H_5.SH$ unlösliche Krystalle. — $C_2H_5.SNa$ erhält man durch Lösen von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus $C_2H_5.SH$ und $C_2H_5.ONa$. — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert beim Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockner Luft zu äthansulfinsaurem Natrium. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77° (OTTO, *B.* 13, 1290; 15, 125). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. kochendem Alkohol (LIEBIG, *A.* 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2Hg.HgO$ übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf 190°, glatt in Quecksilber und Aethyldisulfid (OTTO, *B.* 13, 1289). — $C_2H_5S.HgCl$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBUS, *A.* 72, 18); — Verbindung mit Jodoform $2Hg(C_2H_5S)_2 + CHJ_3$. Nadeln. Schmelzp.: 85,5° (JACKSON, OPPENHEIM, *B.* 8, 1033). — $C_2H_5S.Tl$. Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_6S.TiCl_4$; — $2C_2H_6S.TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel; scheidet beim Kochen mit Wasser Zinnoxyd ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf 190°, in PbS und Aethylsulfid (OTTO). — $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäuretriäthylester (S. 338). — $As(C_2H_5S)_3$. [*D.* Aus $AsCl_3$ und C_2H_5SNa. — Widrig riechendes Oel. Zerfällt, bei der Destillation, in Arsen und $(C_2H_5)_2S_2$. — $SbCl_3.C_2H_6S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. — $Fe(C_2H_5S)_2$. Eisenoxydsalze werden durch Mercaptan leicht und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Niederschlag (ZEISE). — $(C_2H_5S)_2Cu_2$. Hellgelbes, amorphes Pulver, erhalten durch Fällen von Aethylmercaptan mit Natriumacetat und $CuSO_4$ (KLASON, *B.* 20, 3412). — $C_2H_5S.Au$ (Z.).

Aethyleisennitrososulfid $C_2H_5S.Fe(NO)_2$. *B.* Man übergiefst die alkoholische Lösung des Salzes $Fe(NO)_2SK$ mit viel C_2H_5J, destillirt das überschüssige Aethyljodid rasch ab, wäscht den Rückstand nach einander mit Wasser und wässerigem Alkohol und krystallisirt ihn dann aus Benzol um (PAVEL, *B.* 15, 2607). — Schwarze, glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 78°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, leicht mit rothgelber Farbe in CS_2, $CHCl_3$, C_2H_5J und Benzol. Wird von Kalilauge, Salz- oder Schwefelsäure nicht angegriffen. Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend ein und erzeugt Aethansulfonsäure, Diäthylsulfon u. s. w.

Dichlormerkaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl.CH_2.SCl$ (?). *B.* Aus Aethylen und SCl_2 (GUTHRIE, *A.* 113, 275). — Senfölartig riechendes Oel, unlöslich in H_2O, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. Gew. = 1,408 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen.

4. Propanthiol $C_3H_8S = C_3H_7.SH$. 1. ***Normalpropylmerkaptan*** $CH_3.CH_2.CH_2.SH$. Siedep.: 67—68° (ROEMER, *B.* 6, 784). — $Hg(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68°.

2. ***Isopropylmerkaptan, Propan-2-Thiol*** $CH_3.CH(SH).CH_3$. Siedep.: 57—60° (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532). Giebt mit Chromsäure C_3H_6S und, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Isopropansulfonsäure $C_3H_7.SO_3H$.

5. Butanthiol $C_4H_{10}S = C_4H_9.SH$. 1. ***Normalbutylmerkaptan, Butan-1-Thiol*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.SH$. Siedep.: 97—98°; spec. Gew. = 0,858 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 171, 251; 175, 351).

2. ***Butan-2-Thiol*** $C_2H_5.CH(CH_3).SH$. Siedep.: 84—85°; spec. Gew. = 0,8299 bei 17°. — $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMANN, *B.* 7, 1287).

3. ***2-Methylpropan-1-Thiol, Isobutylmerkaptan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.SH$. Siedep.: 88°; spec. Gew. = 0,848 bei 11,5° (HUMANN, *A.* 95, 256). Spec. Gew. = 0,83573 bei 20°/4° (NASINI, *B.* 15, 2882). Molekularbrechungsvermögen: NASINI.

4. ***2-Methylpropan-2-Thiol*** $(CH_3)_3.C.SH$. *D.* Aus tertiärem Butyljodid, ZnS und Alkohol (DOBBIN, *Soc.* 57, 641). — Flüssig. Siedep.: 65—67°. Erstarrt im Kältegemisch.

6. Isoamylmerkaptan $C_5H_{12}S = C_5H_{11}.SH$. *B.* Aus $C_5H_{11}.SO_4.K$ und KHS (KRUTZSCH, *A.* 52, 317). Aus $C_5H_{11}Cl$ und KHS (BALARD, *A.* 52, 313). — Siedep.: 120,1° (kor.); spec. Gew. = 0,8548 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 346). Siedep.: 116,6—118° (kor.) bei 763 mm; spec. Gew. = 0,83475 bei 20°/4°; Molekularbrechungsvermögen: NASINI, *B.* 15, 2883.

7. Hexylmerkaptane $C_6H_{14}S = C_6H_{13}.SH$. 1. ***Normalhexylmerkaptan*** (?). *B.* Aus gechlortem (Steinöl)-Hexan und KHS (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — Siedep.: 145 bis 148°.

2. ***Sekundärhexylmerkaptan*** $C_4H_9.CH(CH_3).SH$. Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit KHS (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150). — Siedep.: 142° (kor.); spec. Gew. = 0,8856 bei 0°. — $(C_6H_{13}S)_2Hg$. Flüssig; spec. Gew. = 1,6502 bei 0°.

8. Heptylmerkaptan $C_7H_{16}S = C_7H_{15}.SH$. Flüssig. Siedep.: 174—175° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1280).

9. Cetylmerkaptan $C_{16}H_{33}.SH$. Krystallisirt; schmilzt bei 50,5° (FRIDAU, *A.* 83, 18).

10. Myricylmerkaptan $C_{30}H_{62}S = C_{30}H_{61}.SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp.: 94,5° (PIEVERLING, *A.* 183, 349).

2. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylmerkaptan $C_3H_6S = CH_2:CH.CH_2.SH$. Flüssig. Siedep.: 90° (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 102, 292). — $C_3H_5.SHgCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus kochendem, absolutem Alkohol (GERLICH, *A.* 178, 88). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Fängt bei 100° an sich zu zersetzen.

3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (Thioglykole, Dithiole).

Der Sauerstoff in den Glykolen kann theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt werden. Man erhält die Monothioglykole aus den Chlorhydrinen $C_nH_{2n+1}ClO$ und KHS und die Dithioglykole aus den Bromiden $C_nH_{2n}Br_2$ und KHS. I. $OH.CH_2.CH_2Cl + KHS = OH.CH_2.CH_2.SH + KCl$. — II. $Br.CH_2.CH_2.Br + 2KHS = SH.CH_2.CH_2.SH + 2KBr$. Diese Körper haben vieles mit den Mercaptanen der einatomigen Alkohole gemein. Sie verbinden sich, wie diese, leicht mit den Oxyden der schweren Metalle und nehmen, bei der Oxydation mit Salpetersäure, auf jede SH-Gruppe drei Atome Sauerstoff auf. $OH.CH_2.CH_2.SH + O_3 = OH.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. — $SH.CH_2.CH_2.SH + O_6 = SO_3H.CH_2.CH_2.SO_3H$.

In den Monothioglykolen kann natürlich nur ein Atom Wasserstoff leicht durch (schwere) Metalle vertreten werden, in den Thioglykolen alle beide.

$$2OH.CH_2.CH_2.SH + HgO = (OH.CH_2.CH_2.S)_2Hg + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2.SH \\ \dot{C}H_2.SH \end{matrix} + HgO = \begin{matrix} CH_2.S \\ \dot{C}H_2.S \end{matrix}\!\!>\!Hg + H_2O.$$

Durch Natrium (oder Kalium) werden in den Mono- oder Dithioglykolen alle beide Wasserstoffatome leicht ausgetrieben.

1. Dithiomethylenglykol $CH_4S_2 = CH_2(SH)_2$. Existirt nicht im freien Zustande.

Den **Diäthyläther** $C_5H_{12}S_2 = CH_2.(SC_2H_5)_2$ gewinnt man beim Behandeln von Natriummercaptid mit Methylenjodid (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176). Beim Kochen von Chloroform mit einer alkalischen Lösung von Mercaptan (BAUMANN, *B.* 19, 2813). $CHCl_3 + 4C_2H_5.SK + H_2O = CH_2(S.C_2H_5)_2 + 3KCl + (C_2H_5)_2S_2 + KHO$. — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,987 bei 20°. Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure $C_2H_5.SO_2.OH$ oxydirt. Mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht das Sulfon $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$.

Dimethylsulfonmethan $C_3H_8S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.CH_2$. *B.* Bei der Oxydation von $CH_2(SCH_3)_2$ durch $KMnO_4$ (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 55). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Dimethyl-Dimethylentrisulfons (s. d. bei Formaldehyd) (BAUMANN, *B.* 23, 1875). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Diäthylsulfonmethan $C_5H_{12}S_2O_4 = CH_2.(C_2H_5.SO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des Diäthyläthers $CH_2(SC_2H_5)_2$ mit einer fünfprocentigen Lösung von $KMnO_4$, unter Zusatz von etwas H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* 19, 2811; FROMM, *A.* 253, 156). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Diäthyl-Dimethylentrisulfons (s. d. bei Thioformaldehyd) (BAUMANN, *B.* 23, 1875). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Brom erzeugt ein Dibromderivat.

Diäthylsulfondichlormethan $C_5H_{10}Cl_2S_2O_4 = CCl_2(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine wässerige Lösung von Diäthylsulfonmethan (FROMM, *A.* 253, 159). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 98—99°.

Diäthylsulfondibrommethan $C_5H_{10}Br_2S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.CBr_2$. *B.* Beim Versetzen von Diäthylsulfonmethan mit Bromwasser (BAUMANN, *B.* 19, 2812). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Verflüchtigt sich nicht unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge; beim Erwärmen entstehen Diäthylsulfonmethan und H_2SO_4 (FROMM, *A.* 253, 159). Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht verändert. Mit Natriumthiophenol C_6H_5SNa entsteht das Sulfon $C_6H_5S.CNa(SO_2.C_2H_5)_2$.

Diäthylsulfondijodmethan $C_5H_{10}J_2S_2O_4 = CJ_2(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Aussetzen an die Sonne eines Gemenges von Diäthylsulfonmethan und Jodkaliumlösung (FROMM, *A.* 253, 161). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176—177°.

Diisobutylsulfonmethan $C_9H_{20}S_2O_4 = CH_2(SO_2.C_4H_9)_2$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus (1 Mol.) Formaldehyd und (2 Mol.) Isobutylmercaptan und Behandeln des entstandenen Produktes mit angesäuerter Chamäleonlösung (STUFFER, *B.* 23, 3231). — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bromwasser erzeugt ein bei 77—78° schmelzendes **Dibromderivat** $CBr_2(SO_2.C_4H_9)_2$.

2. Thioäthylenglykole.

Thioäthylenglykol (Aethylenmonosulfhydrat, Aethanol-2-Thiol) $C_2H_6OS = OH.CH_2.CH_2.SH$. *B.* Aethylenchlorhydrin $OH.CH_2.CH_2.Cl$ wird ¼ Stunde lang mit alkoholischem KHS gekocht. Man filtrirt vom KCl ab, übersättigt das Filtrat mit verdünnter HCl und verdunstet bei 30—40° (CARIUS, *A.* 124, 258). — Flüssig; in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Wird von Salpetersäure zu Isäthionsäure oxydirt. Wird von Brom, H_2SO_4, SO_2Cl, NH_3O zu dem Diäthylentetrasulfid $(C_2H_4.S_2)_2$ oxydirt. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. — $Hg(C_2H_5O.S)_2$. Krystallisirt aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Nadeln.

Aethanolthioäthan $C_4H_{10}SO = OH.C_2H_4.S.C_2H_5$. *B.* Man versetzt 40 g Mercaptan $C_2H_5.SH$ mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von 36 g KOH und dann, unter guter Kühlung, mit 52 g $Cl.CH_2.CH_2.OH$ (DEMUTH, MEYER, *A.* 240, 310). — Flüssig. Siedep.: 184° (kor.).

Aethylsulfonäthanol $C_4H_{10}SO_3 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei achttägigem Digeriren auf dem Wasserbade einer wässerigen Lösung von Aethylendiäthylsulfon mit überschüssiger Kalilauge (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 443). $(C_2H_5.SO_2)_2.C_2H_4 + KOH = C_4H_{10}SO_3 + C_2H_5.SO_2K$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Dickes Oel, das im Exsiccator allmählich fest wird. Schmeckt intensiv bitter.

Oxyäthylsulfid (Thiodiglykol, Aethanolthioäthanol) $C_4H_{10}O_2S = S(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Wird das Produkt der Einwirkung von KHS auf $CH_2Cl.CH_2.OH$, nach dem

Ansäuern mit HCl, zur Entfernung des Alkohols gekocht, so zersetzt sich das Monosulfhydrat unter Abgabe von H_2S und hinterlässt Oxyäthylsulfid. $2C_2H_4(OH)(SH) = C_4H_{10}O_2S + H_2S$ (CARIUS, *A.* 124, 262; *V.* MEYER, *B.* 29, 3259). — Syrup. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu $C_4H_{10}SO_5$ (?), eine zweibasische Säure, deren Ba- und Pb-Salz undeutlich krystallisiren.

5. **Dithioäthylenglykol (1, 2-Aethandithiol, Aethylendisulfhydrat, Aethylenmercaptan)** $C_2H_6S_2 = C_2H_4(SH)_2$. *B.* Aus Aethylenchlorid (oder -bromid, WERNER, *J.* 1862, 424) und alkoholischem KHS (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 36, 322). — *D.* Man sättigt die Lösung von 45 g NaOH in möglichst wenig Alkohol, mit H_2S, setzt 50 g $C_2H_4.Br_2$ hinzu, kocht, nach beendeter Einwirkung, noch kurze Zeit, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt sofort mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird destillirt (V. MEYER, *B.* 19, 3264; vgl. FASBENDER, *B.* 20, 461). — Flüssig. Siedep.: 146°; spec. Gew. = 1,123 bei 23,5°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Wird von HNO_3 zu Aethandisulfonsäure oxydirt. — $Pb(C_2H_4.S_2)$. Hellgelb. — $Cu(C_2H_4.S_2)$. Chromgrün.

Dimethyläther (Aethylendimethylsulfid) $C_4H_{10}S_2 = C_2H_4(S.CH_3)_2$. *B.* Aus $C_2H_4.Br_2 + CH_3S.Na$ (EWERLÖF, *B.* 4, 716). — Siedep.: 183°.

Dimethyläthylensulfon $C_4H_{10}S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Aus äthandisulfinsaurem Natrium und CH_3Br (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 445). — Perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Aethanditbiolätbyläther $C_6H_{10}S_2 = SH.C_2H_4.S.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von 30 g $CH_2Cl.CH_2.S.C_2H_5$ in dem gleichen Vol. Alkohol mit KHS (dargestellt durch Sättigen der Lösung von 30 g KOH in 120 g Alkohol mit H_2S) (DEMUTH, MEYER, *A.* 240, 311). Man verjagt den Alkohol, übergiefst den Rückstand mit Wasser, säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Siedep.: 188° (kor.). Riecht intensiv nach Mercaptan.

Diäthyläther (Aethylendiäthylsulfid) $C_6H_{14}S_2 = C_2H_4(S.C_2H_5)_2$. Siedep.: 210—213° (EWERLÖF, *B.* 4, 717). Spec. Gew. = 0,98705 bei 15,5° (V. MEYER, *B.* 19, 3266). Geht bei der Oxydation zunächst in das Oxyd $C_6H_{14}S_2O_2$ und dann in das Sulfon $C_6H_{14}S_2O_4$ über. Bei längerem Einwirken von Aethyljodid bei 100° entsteht Triäthylsulfinjodid.

Chlordiäthyläther $C_6H_{13}ClS_2 = C_2H_5S.C_2H_4.S.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim allmählichen Uebergiefsen, unter Abkühlen, von 20 g $C_2H_5S.C_2H_4.S.CH_2.CH_2.OH$ (s. u.) mit 10 g PCl_3 (DEMUTH, MEYER, *A.* 240, 312). — Erstarrt bei 0°. Zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung: $C_6H_{13}ClS_2 = C_2H_5Cl + C_2H_4S.S.C_2H_4$. Wird von alkoholischem Kali in HCl und den Vinyläther $C_2H_5S.C_2H_4.SC_2H_3$ zerlegt.

Oxydiäthyläther $C_6H_{14}S_2O = C_2H_5S.C_2H_4.S.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Versetzen von 18 g $C_2H_5S.C_2H_4.SH$ mit der konc. wässerigen Lösung von 9 g KOH und dann mit 12 g $OH.CH_2.CH_2Cl$ (DEMUTH, MEYER, *A.* 240, 311). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 278°.

Aethylendiäthylsulfoxyd $C_6H_{14}S_2O_2 = (C_2H_5.SO)_2.C_2H_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylendiäthylsulfid (EWERLÖF, *B.* 4, 717; BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469). — Krystallschuppen; Schmelzp.: 170°; wird von Reduktionsmitteln leicht zu Aethylendiäthylsulfid reducirt. — $(C_2H_5.SO)_2.C_2H_4.HNO_3$. Syrup. Verliert, bei langem Stehen über Kalk, alle Salpetersäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 474).

Aethylendiäthylsulfon $C_6H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Beim Behandeln von Aethylendiäthylsulfid mit kalter Chamäleonlösung (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469). Aus äthansulfinsaurem Natrium und Aethylenbromid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 437). Aus äthandisulfinsaurem Natrium und Aethylbromid bei 100° (OTTO). — Krystallisirt (aus Alkohol) in kleinen diamantglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 136,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem. PCl_5 ist ohne Wirkung auf das Sulfon. Wird von Natriumamalgam zu Aethansulfinsäure und Alkohol (?) reducirt. Wird durch Erhitzen mit Kalilauge langsam zerlegt in Aethansulfinsäure und Aethylsulfonäthylalkohol $C_2H_5.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. Wässeriges NH_3 wirkt leicht ein und erzeugt Aethansulfinsäure.

Ein Bromid $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Br_2$ entsteht in sehr kleiner Menge, neben anderen Salzen, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylsulfid (DEHN, *A. Spl.* 4, 102). Das entsprechende Nitrat bildet mit $AgNO_3$ ein in Blättchen krystallisirendes, in H_2O schwer lösliches Doppelsalz. — $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Cl_2.PtCl_4$. Gelber, unlöslicher Niederschlag.

Aethylendipropyldisulfon $C_8H_{18}S_2O_4 = (C_3H_7.SO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Aus äthandisulfinsaurem Natrium und Propylbromid (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 446). — Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 155°.

Diisoamyläther (Aethylendiisoamylsulfid) $C_{12}H_{26}S_2 = (C_5H_{11}S)_2.C_2H_4$. Siedep.: 245—255° (EWERLÖF, *B.* 4, 716). Giebt mit Salpetersäure Aethylendiisoamylsulfoxyd $(C_5H_{11}SO)_2.C_2H_4$ — Tafeln; in H_2O schwer löslich; Schmelzp.: 145—150°.

Vinyläthyläther (Aethylsulfuron) $C_6H_{12}S_2 = C_2H_5S.C_2H_4.S.C_2H_3$. *B.* Beim Kochen von Diäthylendisulfid-Jodäthylat mit Natronlauge (V. MEYER, *B.* 19, 3266). $C_2H_4S.S.C_2H_4.C_2H_5J = C_6H_{12}S_2 + HJ$. Beim Kochen von 6 g $C_2H_5S.C_2H_4.CH_2.CH_2Cl$ mit der konc. alkoholischen Lösung von 3,6 g KOH (DEMUTH, MEYER, *A.* 240, 313). — Flüssig. Siedep.: 215° (kor.); spec. Gew. = 1,0254 bei 7,5°; = 1,0197 bei 15°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aethyljodid wirkt bei 100° langsam ein und erzeugt Triäthylsulfinjodid (?) und Diäthylendisulfid (BRAUN, *B.* 20, 2968). — $2C_6H_{12}S_2 + 2HgCl_2 + Hg_2Cl_2$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von $C_6H_{12}S_2$ und $HgCl_2$. Erweicht bei 60° und ist bei 70° geschmolzen.

Diäthylendisulfon $C_2H_4\left\langle\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. Siehe S. 365.

4. Thioglykole $C_3H_8S_2$. a. ***Trimethylenmerkaptan*** $CH_2(CH_2.SH)_2$. Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 169° (HAGELBERG, *B.* 23, 1085).

Trimethylenäthylsulfon $C_7H_{16}S_2O_4 = CH_2(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Trimethylenbromid mit Aethylmerkaptan und Natriumäthylat und oxydirt das Produkt mit angesäuerter Chamäleonlösung (STUFFER, *B.* 23, 3234). — Glänzende, fettige Blättchen. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 183°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unverändert löslich in heifser Natronlauge.

b. ***Propylenmerkaptan*** $CH_3.CH(SH).CH_2.SH$. Oel. Siedep.: 162° (HAGELBERG).

4. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Thioäthylaceton $C_5H_{10}SO = C_2H_5.S.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Natriumäthylmercaptan und Monochloraceton (AUTENRIETH, *B.* 24, 165). — Oel. Siedep.: 170—172°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 55—57°.

Thioäthylacetonäthylenmercaptol $C_9H_{20}S_3 = C_2H_5S.CH_2.C(CH_3)(S.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus (1 Mol.) Thioäthylaceton und (2 Mol.) Aethylmercaptan (AUTENRIETH, *B.* 24, 167). — Oel. Destillirt auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung. $KMnO_4$ oxydirt zu Aethylsulfonsulfonal $C_9H_{20}S_3O_6$.

Aethylsulfonsulfonal $C_9H_{20}S_3O_6 = C_2H_5.SO_2.CH_2.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man schüttelt Monochloraceton heftig mit überschüssigem Aethylmercaptan und konc. Salzsäure und oxydirt das gebildete Produkt mit angesäuerter Chamäleonlösung (STUFFER, *B.* 23, 3239; AUTENRIETH, *B.* 24, 168). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Unlöslich in kalter Kalilauge; beim Erwärmen wird Aethansulfinsäure abgespalten.

5. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Thioglycerine: CARIUS, *A.* 124, 221.

Monothioglycerin $C_3H_8O_2S = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.SH$. *B.* Monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.) Kaliumsulfhydrat in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht. Man fällt mit Salzsäure und verdunstet bei höchstens 50°. — Sehr zähflüssig. Spec. Gew. = 1,295 bei 14,4°. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Glycerinsulfonsäure. Zersetzt sich vollständig bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von $C_6H_{12}O_3S$ (?). — Ein Atom Wasserstoff wird leicht durch (schwere) Metalle vertreten. — $Hg(C_3H_7O_2S)_2$. Weifses Pulver. Schmilzt bei 50—60°. — $Pb(C_3H_7O_2S)_2$. Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80°.

Dithioglycerin $C_3H_8OS_2 = CH_2(SH).CH(OH).CH_2.SH$. *B.* Aus Dichlorhydrin und (4 Mol.) KHS (CARIUS). — Zähflüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 14,4°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und $C_6H_{12}OS_3$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. — $Hg.C_3H_6OS_2$. Weifs, schmilzt gegen 90°. — $Pb.C_3H_6OS_2$. Gelbes Pulver.

Trithioglycerin $C_3H_8S_3 = C_3H_5(SH)_3$. *B.* Aus Trichlorhydrin und alkoholischem KHS (CARIUS). — Spec. Gew. = 1,391 bei 14,4°. Ziemlich leicht löslich in absolutem

Alkohol, daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid $C_3H_6S_2$. — $Pb_3(C_3H_5S_3)_2$. Gelb. — $Cu_3(C_3H_5S_3)_2$. Schmutzig blaugrün. — $Ag_3.C_3H_5S_3$. Gelblich.

B. Sulfide.

Die Alkylsulfide sind Verbindungen von Alkoholradikalen mit Schwefel. Sie gehen hervor durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern durch Schwefel. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkyljodide u. s. w. oder der ätherschwefelsauren Salze mit Schwefelkaliumlösung. I. $2CH_3J + K_2S = (CH_3)_2S + 2KJ$. — II. $2C_2H_5.KSO_4 + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2K_2SO_4$. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, und zwar um so mehr, je gröfser die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des Alkalisulfids, durch Wasser, in freies Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen Grunde werden bei der Darstellung von Merkaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, namentlich bei Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der Destillation H_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Merkaptan entzogen. $C_2H_5.SH + KHO = C_2H_5.SK + H_2O$ und $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 218).

Die Sulfide sind flüssig, flüchtig, indifferent. Da sie keinen freien Wasserstoff (in der Form von SH) enthalten, so verbinden sie sich nicht mit Metalloxyden, und Natrium ist ohne Wirkung auf sie. Sie verbinden sich aber mit einigen Metallchloriden, wie $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und dann in Sulfone übergeführt, indem ein und hierauf zwei Atome Sauerstoff sich an ein Atom Schwefel anlagern. Durch Reduktionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) wieder in Sulfide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäuresalzen mit Alkyljodiden. $C_2H_5.SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, *B.* 13, 1274). Sie entstehen ferner bei der trockenen Destillation von Sulfonsäuren $(C_nH_{2n-1}O_2)_2SO_2$. Aus Sulfodiessigsäure entsteht Dimethylsulfon. $(CO_2H.CH_2)_2.SO_2 = (CH_3)_2SO_2 + 2CO_2$. Alkyljodide lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodide starker Basen (OEFELE, *A.* 132, 82). Solche Jodide lassen sich auch sehr einfach direkt darstellen durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Metallsulfiden (Na_2S, CdS, SnS, AsS_3) (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 257). $3CH_3J + Na_2S = (CH_3)_3SJ + 2NaJ$. Diese Jodide liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze, sind nicht unzersetzt flüchtig. — Chlor wirkt auf die niederen Glieder der Reihe substituirend ein. Auf Propylsulfid und die höheren Homologen wirkt Chlor unter Abtrennung des Schwefels ein; es resultiren α-Chlorderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe. $(CH_3.CH_2.CH_2)_2S + 12Cl = 2CH_3.CH_2.CCl_3 + SCl_2 + 4HCl$. Brom (2 Atome) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

Disulfide $(C_nH_{2n+1})_2S_2$. Siehe S. 367.

Nomenklatur der Sulfide. Aehnlich wie die Aether benennt man die Sulfide nach den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, unter Einschiebung von „Thio". $CH_3.S.C_2H_5$ = Methanthio-Aethan.

I. Sulfide $C_nH_{2n+2}S = (C_nH_{2n+1})_2S$.

Die Sulfide $(CH_3)_2S$ bis $(C_6H_{13})_2S$ finden sich im amerikanischen Petroleum (von Ohio) (MABERY, SMITH, *Am.* 13, 233).

1. Methanthio-Methan, Methylsulfid $C_2H_6S = (CH_3)_2S$. *B.* Aus K_2S und CH_3Cl (REGNAULT, *A.* 34, 26). — Siedep.: 37,1—37,5 bei 754,7 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 453); spec. Gew. = 0,845 bei 21° (REGNAULT). — Chlor bildet die öligen Substitutionsprodukte $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$, von denen nur das letzte unzersetzt bei 156 bis 160° siedet (RICHE, *A. ch.* [3] 43. 283). — Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$: CAHOURS, *A.* 135, 355; PATEIN, *Bl.* 50, 202. — Jodid $(CH_3)_2S.J_2$. Jodfarbene Krystalle: PATEIN, *Bl.* 50, 205. Liefert mit Ag(CN): Methylsulfid. — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. — $C_2H_6S.ZnBr_2$. Krystalle (PATEIN, *Bl.* [3] 3, 168). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 67° schmelzen (LOIR, *A.* 107, 234).

Platomethylsulfinsalze: ENEBUSKE, *J. pr.* [2] 38, 358. — Chloride $2S(CH_3)_2.PtCl_2$. *B.* Beim Schütteln von (2 Mol.) Methylsulfid mit (1 Mol.) K_2PtCl_4 bilden sich drei isomere Chloride. In der Kälte scheidet sich zunächst das γ-Chlorid aus; bei 50° bilden sich sofort das α- und β-Chlorid.

α-Chlorid. Citronengelbe, durchsichtige, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 159°, dabei theilweise in das β-Chlorid übergehend.

β-Chlorid. Krystallisirt aus Chloroform mit $1CHCl_3$ in hellgelben, quadratischen Tafeln. Schmilzt bei 159°, dabei theilweise in das α-Chlorid übergehend.

γ-Chlorid. Amorph. Unlöslich in $CHCl_3$. Geht beim Stehen, schneller beim Erwärmen auf 50°, in das α- und β-Chlorid über.

$2S(CH_3)_2.PtBr_2$. Hochgelbe, monokline Krystalle. — $2S(CH_3)_2.PtJ_2$. Monokline, rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich bei 172°. — $2S(CH_3)_2.Pt(NO_2)_2$. Kleine Tafeln. Löslich in $CHCl_3$. — $2S(CH_3)_2.Pt(NO_3)_2$. Krystallkrusten. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°. — $2S(CH_3)_2.PtSO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Krystallkrusten. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Wasser. — $2S(CH_3)_2.PtCrO_4$. Rothbrauner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Plato-semimethylsulfinchlorid $3S(CH_3)_2.2PtCl_2 = Pt\langle{S(CH_3)_2Cl \quad . \quad Cl \atop S(CH_3)_2ClCl(CH_3)_2S}\rangle Pt$. *B.* Beim Kochen von (3 Mol.) $2S(CH_3)_2.PtCl_2$ mit (1 Mol.) K_2PtCl_4 (Enebuske *J. pr.* [2] 38, 363). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$.

Platinmethylsulfinsalze: Enebuske, *J. pr.* [2] 38, 364. Scheiden sich beim Behandeln der entsprechenden Platomethylsulfinsalze, gelöst in $CHCl_3$, mit Haloïden aus. — $2S(CH_3)_2Cl.PtCl_2$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 218°, ohne zu schmelzen (vgl. Loir, *A.* 87, 371). — $2S(CH_3)_2Cl.PtBr_2$. Orangegelb. — $2S(CH_3)_2Cl.PtJ_2$. Grünlich schwarzes, glänzendes Krystallpulver. — $2S(CH_3)_2Br.PtBr_2$. Rothbraune, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). — $2S(CH_3)_2Br.PtJ_2$. — $2S(CH_3)_2J.PtJ_2$. Glänzendes, fast schwarzes Krystallpulver.

Koncentrirte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu **salpetersaurem Methylsulfoxyd** $(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerfließliche Nadeln), aus denen, durch Baryumcarbonat, das freie Oxyd als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen erstarrt (Saytzew, *A.* 144, 148). Dieses Oxyd wird durch Zn (und H_2SO_4) zu Methylsulfid reducirt.

Dimethylsulfon $C_2H_6SO_2 = (CH_3)_2SO_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methylsulfid mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre (Saytzew, *A.* 144, 148). Sulfodiessigsäure $(CO_2H.CH_2)_2SO_2$ zerfällt bei 200° in CO_2 und Dimethylsulfon (Lovén, *B.* 17, 2819). — Prismen, schmilzt bei 109° und siedet bei 238° ohne Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen = 32,55 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 347).

Trimethylsulfinverbindungen $(CH_3)_3S.R$. Methylsulfid verbindet sich, schon in der Kälte, mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt (Cahours, *A.* 135, 355). Entsteht auch beim Erhitzen von Methyldisulfid oder Methyltrisulfid mit CH_3J auf 100° (Davies, *B.* 24, 3548). Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalische, ölige Base $(CH_3)_3S.OH$ erhalten. Auch beim Erhitzen von Methylsulfid mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trimethylsulfinsalze (Cahours, *A.* 135, 355; Salze: *A. ch.* [5] 10, 13). $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3Br + C_2H_4.S$. Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel auf 160—190° (Klinger, *B.* 10, 1880) und von frisch gefälltem, trocknem Arsentrisulfid mit CH_3J auf 100° (Klinger, *B.* 15, 881). Lässt sich am einfachsten darstellen durch Kochen von Na_2S mit CH_3J (und Holzgeist) (Klinger, Maassen, *A.* 252, 257). Beim Erhitzen des Jodids mit Aethylalkohol auf 140° entsteht etwas Triäthylsulfinjodid (Klinger, Maassen, *A.* 252, 254). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind ungemein zerfließlich. — $[(CH_3)_3SCl]_2.PtCl_4$. Kombinationen von Würfel und Oktaëder (Klinger). — $(CH_3)_3SCl.AuCl_3$. Dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — Dichlorojodid $(CH_3)_3S.Cl_2J$. *B.* Man leitet Chlorgas über das Dibromojodid; entsteht auch beim Uebergießen von Trimethylsulfinchlorid mit Chlorjod (Dobbin, Masson, *J. pr.* [2] 31, 41). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 103—104°. In der alkoholischen Lösung bewirkt $PtCl_4$ einen Niederschlag von $[(CH_3)_3S.Cl]_2.PtCl_4$. Liefert mit wässerigem Ammoniak Jodstickstoff, während mit trocknem Ammoniakgas eine Verbindung $(CH_3)_3S.Cl_2J.2NH_3$ entsteht. — Dibromojodid $(CH_3)_3S.Br_2J$. *D.* Man lässt Bromdämpfe, in der Kälte, auf Trimethylsulfinjodid einwirken (Dobbin und Masson, *J. pr.* [2] 31, 37). — Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 94—95°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird durch $PtCl_4$ das Trimethylsulfinsalz $[(CH_3)_3S.Cl]_2.PtCl_4$ gefällt. Chlor erzeugt das Dichlorojodid $(CH_3)_3S.Cl_2J$. Mit wässerigem Ammoniak entsteht ein explosiver Körper (Jodstickstoff). Leitet man trocknes Ammoniakgas über die Krystalle, so entsteht die Verbindung $(CH_3)_3S.Br_2J.2NH_3$. Dieselbe ist apfelgrün, amorph, nicht explosiv. Schmelzp.: 75—80°. Verliert an trockner Luft rasch Ammoniak. — Chlorbromojodid $(CH_3)_3S.ClBrJ$. *B.* Aus Trimethylsulfinbromid und Chlorjod (Dobbin, Masson, *J. pr.* [2] 31, 42). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 87°. — $2(CH_3)_3S.J + CdJ_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 185—195° (Klinger, Maassen, *A.* 252, 253). Schwer löslich in Wasser. —

$(CH_3)_3SJ + CdJ_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 167—168° (KL., M.). — $(CH_3)_3SJ + SnJ_2$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (KL., M.). — $3(CH_3)_3SJ + 2AsJ_3$ (KL., M.). — $(CH_3)_3SJ + HgJ_2$. Hellgelbe Nadeln (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 161). — Trimethylsulfinsulfhydrat $(CH_3)_3S.HS + H_2O$. *B.* Aus dem Oxyd und H_2S (BROWN, BLAIKIE, *J. pr.* [2] 23, 395). — Verhält sich wie die Alkalisulfhydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das Sulfid $[(CH_3)_3S]_2S$, das sich, beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung, in Methylsulfid umsetzt. $[S(CH_3)_3]_2S = 3(CH_3)_2S$. — Trimethylsulfinsulfid löst Schwefelantimon und Schwefel; Letzteren unter Bildung von $[S(CH_3)_3]_2S_5$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfit $[(CH_3)_3S]_2.S_2O_3 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation der wässerigen Lösung von Trimethylsulfinpolysulfid an der Luft (BROWN, BLAIKIE). — Rechtwinkelige Prismen. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; liefert bei 135° $(CH_3)_2S$ und Methylhyposulfit: $[(CH_3)_3S]_2S_2O_3 = (CH_3)_2S + (CH_3)_3.S.O.SO_2.SCH_3$ (BL., BR.). Das letztere Salz oxydirt sich allmählich zu Sulfat; es entfärbt nicht Jodlösung. — Das Sulfit krystallisirt gut; es entwickelt bei 175° Methylsulfid und hinterlässt eine krystallinische Masse $(CH_3)_2S.SO_3.CH_3$ (?). — $[(CH_3)_3S]_2S_2O_6 + H_2O$. Würfel, unlöslich in Alkohol. Zerfällt gegen 220° nach der Gleichung: $[(CH_3)_3S]_2.S_2O_6 = (CH_3)_3S.SO_4.CH_3 + (CH_3)_2S + SO_2$ (BL., BR.). — Trimethylsulfinchromat und jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAIKIE). — Trimethylsulfinnitril $(CH_3)_3S.CN$. *B.* Aus dem Oxydhydrat $S(CH_3)_3.OH$ und CNH (PATEIN, *Bl.* [3] 3, 167). — Zerfließliche Würfel. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(CH_3)_3S.CN + AgCN$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von Trimethylsulfinjodid in Alkohol (von 90%) mit überschüssigem AgCN (PATEIN, *Bl.* 49, 680; [3] 3, 4). — Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung entweicht Methylsulfid.

Das Acetat ist nicht krystallisirbar und zerfällt bei 100° in Methylsulfid und Methylacetat; ebenso verhält sich das Benzoat (BL., BR.). — Das Oxalat $[S(CH_3)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$ bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Methylsulfid und Oxalsäuredimethylester: $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 = 2(CH_3)_2S + (CH_3)_2.C_2O_4$.

Methyldisulfid $C_2H_6S_2 = (CH_3)_2S_2$. *B.* Ganz wie bei Aethyldisulfid. — Siedep.: 116—118° (CAHOURS, *A.* 61, 92); bei 112,1° bei 743,8 mm (PIERRE, *A.* 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0°; = 1,046 bei 18°. Verbindet sich mit Chlor zu $(CH_3)_2S_2Cl_2$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. Durch überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 356). Verdünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in Methanthiosulfonsäuremethylester $(CH_3)_2S_2O_2$ über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyldisulfid $C_2Cl_6S_2$. *B.* Beim Stehen von (überschüssigem) CCl_4S mit Silberstaub (KLASON, *B.* 20, 2379). — Gelbes, dickflüssiges Oel. Siedet im Vakuum unzersetzt bei 135°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in CCl_2S und CCl_4S.

Methyltrisulfid $C_2H_6S_3 = (CH_3)_2S_3$. *B.* Beim Einleiten von $CH_3.SH$ in Chlorschwefel entsteht wahrscheinlich Methyltetrasulfid (KLASON, *B.* 20, 3414). $2CH_3.SH + 2ClS = (CH_3)_2S_4 + 2HCl$. Beim Destilliren des Produktes, im Vakuum, entweicht Methyltrisulfid. Entsteht auch aus $(CH_3.SO_4)_2Ca$ und K_2S_3 (?) (CAHOURS, *A.* 61, 92). — Sehr unangenehm riechendes Oel. Siedet im Vakuum unzersetzt bei 62°; siedet an der Luft, unter geringer Zersetzung, bei 170°. Spec. Gew. = 1,2162 bei 0°; 1,2059 bei 10°/0°; 1,199 bei 17°/0° (KL.).

Perchlormethyltrisulfid $C_2Cl_6S_3 = (CCl_3)_2S_3$. *B.* Bei der Destillation von Perchlormethylmercaptan $CCl_3.SCl$ (RATHKE, *A.* 167, 209) oder beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefel auf 170° (KLASON, *B.* 20, 2380). — Platte Prismen, schmilzt bei 57,4°. Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 190°.

Perbrommethyltrisulfid $C_2Br_6S_3 = (CBr_3)_2S_3$. *B.* Bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf Schwefelkohlenstoff (HELL, URECH, *B.* 15, 275; 16, 1147). $CS_2 + 4Br = CS_2Br_4$ und $2CS_2Br_4 = C_2Br_6S_3 + SBr_2$. — *D.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.) CS_2 und (4 Atomen) trocknen Broms 6—7 Tage lang stehen, destillirt das Produkt in gelinder Wärme und löst den öligen Rückstand in Alkohol (H., U., *B.* 15, 987). — Kleine, wasserhelle, stark glänzende, flache Prismen oder Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 125° unter Rothfärbung; verkohlt in höherer Temperatur. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. 100 Thle. siedender Alkohol lösen 5,5 Thle. 100 Thle. Aether lösen bei 0° 2,35 Thle. und beim Kochen 4,95 Thle.; etwas leichter löslich in Benzol, $CHCl_3$, Ligroïn und besonders leicht in CS_2 und Brom. Löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Alkohol, wirkt aber auf Phenole leicht ein. Verdünnte Alkalien sind, in der Kälte, ohne Einwirkung. Beim Erwärmen mit koncentrirter Natronlauge wird Natriumpolysulfid ge-

bildet: $C_2Br_6S_3 + 12NaOH = Na_2S_3 + 6NaBr + 2Na_2CO_3 + 6H_2O$. Ebenso wirkt Aetzbaryt. Auch bei längerem Kochen mit PbO und Wasser entstehen PbS, $PbBr_2$ u. s. w. Bei längerem Erhitzen mit Brom und Wasser, im Rohr, werden CO_2, COS, HBr und H_2SO_4 gebildet.

Perbrommethyltrisulfid zerfällt beim Erhitzen theilweise in CBr_4, CS_2Br_4, Bromschwefel und kleine Mengen eines indifferenten, blauen Körpers $C_9Br_4S_4 + 2H_2O$. Dieser blaue Körper ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löst sich aber mit blauer Farbe in Vitriolöl und Phenol (H., U., *B.* 16, 1144). $10C_2Br_6S_3 = CBr_4 + 10CS_2Br_4 + 6SBr_2 + C_9Br_4S_4$.

2. Aethanthioäthan, Aethylsulfid $C_4H_{10}S = (C_2H_5)_2S$. *B.* Aus K_2S und C_2H_5Cl (Regnault, *A.* 34, 24; vgl. Döbereiner, *A.* 4, 172). Aus Zinkäthyl und $SOCl_2$ (Gauhe, *A.* 143, 266). Bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(C_2H_5S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS$. — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 91,9° bei 754,7 mm (Beckmann, *J. pr.* [2] 17, 451). Siedep.: 92,2—93° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,83676 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: Nasini, *B.* 15, 2882. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Thiophen. Wird von SCl, $SOCl_2$, SO_3HCl und SO_2Cl_2 total verkohlt (Böttger). — Aus einer alkoholischen Sublimatlösung wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ krystallinisch gefällt. Sie krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90°. — $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$. Gelbe, bei 110° schmelzende Krystalle (Loir, *A.* 107, 234). — $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$; — $2(C_2H_5)_2S.TiCl_4$ (Demarçay, *Bl.* 20, 132).

Platosäthylsulfinsalze (Blomstrand, *J. pr.* [2] 27, 190; 38, 352). — α-Chlorid $2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2 = Cl.Pt.S(C_2H_5)_2.S(C_2H_5)_2Cl$. Wird durch Schütteln von (2 Mol.) Aethylsulfid mit (1 Mol.) Kaliumplatinchlorür erhalten. — Hochgelbe, kurze, monokline (Weibull, *J. pr.* [2] 38, 352) Prismen. Schmelzp.: 81°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, leicht in CS_2, äufserst leicht in $CHCl_3$. Schüttelt man das Salz mit Wasser und Aethylsulfid, so scheidet sich, beim Stehen der wässerigen Flüssigkeit, ein isomeres (β-) Salz, $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$ ab, das in grünlichgelben, grofsen, dünnen Tafeln krystallisirt und bei 106° schmilzt. — Chloroplatinit $Pt\langle{}^{S(C_2H_5)_2Cl_2}_{S(C_2H_5)_2Cl_2}\rangle Pt$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) $(C_2H_5)_2S$ mit K_2PtCl_4 (Bl., *J. pr.* [2] 38, 353). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol. — $2(C_2H_5)_2S.PtBr_2$. *B.* Aus Platosäthylsulfinsulfat und KBr (Bl., *J. pr.* [2] 38, 353). — Grofse, rothgelbe, monokline (Weibull, *J. pr.* [2] 38, 353) Krystalle. Schmelzp.: 118°. — $2S(C_2H_5)_2S.PtJ_2$. Dunkelrothe, monokline (Weibull) Krystalle. Schmelzp.: 136°. — $2S(C_2H_5)_2.Pt(NO_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat und KNO_2 (Bl., *J. pr.* [2] 38, 355). — Rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Kaum löslich in Wasser. — $2(C_2H_5)_2S + PtSO_4 + 7H_2O$. *B.* Aus $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$ und Ag_2SO_4. — Grofse Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser; löslich in $CHCl_3$. — $[2S(C_2H_5)_2Pt]_3(PO_4)_2 + 4H_2O$. Syrup (Bl.). — Platomethyläthylsulfinchlorid $Cl(CH_3)_2S.Pt.S(C_2H_5)_2Cl$ (Bl., *J. pr.* [2] 38, 354). Weiche Masse.

Platinäthylsulfinsalze: Blomstrand, *J. pr.* [2] 38, 357. — Chlorid $2S(C_2H_5)_2Cl.PtCl_2$. Hochgelbe, kleine, trikline Tafeln oder Nadeln. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Identisch (?) damit ist die Verbindung $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$ — gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 108° (Loir, *A. ch.* [3] 39, 441). — $2S(C_2H_5)_2Br.PtBr_2$. Rothe, monokline (Weibull) Prismen. — $2S(C_2H_5)_2Cl.PtBr_2$. Gelbrothe Krystalle. — $2S(C_2H_5)_2J.PtJ_2$. Dunkelrothe, im reflektirten Licht schwarzblaue Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 104°.

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: 1. $(C_2H_3Cl_2)_2S$ hellgelbe Flüssigkeit, Siedep.: 167—172°; spec. Gew. = 1,547 bei 12°; — 2. $(C_2H_2Cl_3)_2S$, flüssig; Siedep.: 189—192°; spec. Gew. = 1,219 bei 13,5°; — 3. $(C_2HCl_4)_2S$, flüssig, Siedep.: 217—222°. — Durch weiteres Chloriren, im direkten Sonnenlicht, entstehen C_2Cl_6 und wahrscheinlich $(C_2Cl_5)_2S$ (Riche, *A.* 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthylsulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$, welches man aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (Guthrie, *A.* 116, 241).

Brom verbindet sich mit Aethylsulfid zu $(C_2H_5)_2SBr_2$, das gelbroth, krystallinisch ist und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(C_2H_5)_2SJ_2$ als schwarze Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (Rathke, *A.* 152, 214).

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid zu **Aethylsulfoxyd** $(C_2H_5)_2SO$. Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 wird das Oxyd zu Aethylsulfid reducirt (Saytzew, *A.* 144, 153). Liefert mit trocknem Chlor Aethylchlorid und gechlorte Aethansulfinsäuren. Leitet man Chlor in eine wässerige Lösung des Oxydes, so entstehen sofort HCl, Aethylchlorid und Aethansulfonsäurechlorid

(SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 447). — $(C_2H_5)_2SO.HNO_3$. Syrup (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Diäthylsulfon** $C_4H_{10}SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2$ über. Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, 846) und bei der trockenen Destillation der α-Sulfodipropionsäure $[CO_2H.CH(CH_3)]_2.SO_2$ (LOVÉN, *B.* 17, 2823). — Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. Löst sich in 6,4 Thln. Wasser bei 16°. Molekularbrechungsvermögen = 47,64 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es nicht angegriffen (OEFELE, *A.* 132, 88). Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf 150° entstehen Chloräthylsulfon $C_4H_9Cl.SO_2$, Trichloräthan, Tetrachloräthan und, bei überschüssigem Jodtrichlorid, C_2Cl_6 und $SO_2.Cl_2$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). Freies Chlor ist ohne Wirkung auf Aethylsulfon.

2-Chloräthylsulfid $C_2H_5.S.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Bei allmählichem Versetzen, unter Kühlung, von 50 g $OH.CH_2.CH_2.SC_2H_5$ mit 40 g PCl_3 (DEMUTH, V. MEYER, *A.* 240, 310). — Nicht unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 157° (kor.). Weniger giftig als 2, 2[1]-Dichlor äthyl sulfid $(CH_2Cl.CH_2)_2S$; Aethylsulfid ist nicht giftig (V. MEYER, *B.* 19, 1729).

2, 2[1]-Dichloräthylsulfid $C_4H_8Cl_2S = (CH_2Cl.CH_2)_2S$. *B.* Aus Thiodiglykol $S(CH_2.CH_2.OH)$ und PCl_3 (V. MEYER, *B.* 19, 3260). — Schwach süfslich riechendes Oel, das bei 0° zu langen Prismen erstarrt. Siedet unter geringer Zersetzung bei 217°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. Liefert, beim Kochen mit Schwefelkaliumlösung, „nicht spaltbares" Diäthylendisulfid $(C_2H_4.S)_2$. Sehr giftig.

Triäthylsulfinjodid $C_6H_{15}SJ = S(C_2H_5)_3J$ entsteht leicht beim Kochen von $(C_2H_5)_2S$ mit Aethyljodid und Wasser (OEFELE, *A.* 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von HJ auf Aethylsulfid $[(2C_2H_5)_2S + HJ = S(C_2H_5)_3J + C_2H_5.SH]$, oder von HJ auf Mercaptan $[3C_2H_5.SH + HJ = S(C_2H_5)_3J + 2H_2S]$, und von Aethyljodid auf Mercaptan $[C_2H_5.SH + 2C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J + HJ]$ (CAHOURS, *A.* 135, 352; 136, 151). Bei 22-stündigem Erhitzen auf 180—185° von 1 Thl. Schwefel mit 15 Thln. Aethyljodid (KLINGER, *B.* 10, 1880) entsteht ein Superjodid des Triäthylsulfins (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 135). Man übergiefst das Produkt mit Wasser, leitet H_2S ein und versetzt dann mit überschüssigem Silberoxyd.

Das Jodid krystallisirt in rhombischen Blättern. Spec. Gew. = 1,561 51 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, COSTA, *G.* 21, 191. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Destilliren in $(C_2H_5)_2S$ und C_2H_5J. Zinkäthyl ist ohne Wirkung auf das Jodid. Bei mehrstündigem Erhitzen des Jodids mit Holzgeist auf 130—150° entsteht Trimethylsulfinjodid (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 252). Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodid das freie Triäthylsulfinoxydhydrat $C_6H_{16}SO = S(C_2H_5)_3.OH$ in sehr zerfliefslichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lackmus, zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Elektrisches Leitungsvermögen von $S(C_2H_5)_3.OH$: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 366. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfliefslich.

Salze: DEHN, *A. Spl.* 4, 90. Brechungsvermögen der Salze: NASINI, COSTA, *G.* 21, 191. — Das salzsaure Salz giebt mit $PtCl_4$ die Verbindung $(SC_6H_{15}Cl)_2.PtCl_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei 20,7° in 30 Thln. Wasser lösen. — $S(C_2H_5)_3Cl.4HgCl_2$. Löslich in 65,8 Thln. Wasser bei 20°, in 8 Thln. bei 80°. — $S(C_2H_5)_3Br$. Aethylsulfid und C_2H_5Br vereinigen sich langsam in der Kälte (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1839). Trimetrische, sehr zerfliefsliche Krystalle. Aeufserst löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. — $2(C_2H_5)_3SJ + CdJ_2$. Schmelzp.: 145° (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 259). — $S(C_2H_5)_3J.HgJ_2$ (D.); Schmelzp.: 106—107° (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 161). — $S(C_2H_5)_3J.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 82). — $3S(C_2H_5)_3.J + 2BiJ_3$. Orangegelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Verliert Triäthylsulfinjodid beim Waschen mit Weingeist (KRAUT, *A.* 210, 321). — $S(C_2H_5)_3J + BiJ_3$. Rothe Nadeln; unzersetzt löslich in kochendem Weingeist (KRAUT); — $2S(C_2H_5)_3J + 3BiJ_3 + 9H_2O$. Karminrother, mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in kaltem Alkohol. Beständig (KRAUT). — $S(C_2H_5)_3.NO_3.AgNO_3$. — Das Cyanid $S(C_2H_5)_3.CN$ erhält man aus dem Jodid und Ag(CN). Es krystallisirt in Nadeln und zerfällt, beim Kochen mit Natron, in $(C_2H_5)_2S$, NH_3 und Propionsäure (GAUHE, *Z.* 1868, 622). — $(C_2H_5)_3S.CN + Ag(CN)$. Krystalle. Schmelzp.: 25—26° (PATEIN, *Bl.* 49, 680; [3] 3, 165).

Aethyldisulfid $C_4H_{10}S_2 = (C_2H_5)_2S_2$. *B.* Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumdisulfid und Wasser (ZEISE, *A.* 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOURS, *A.* 61, 98). Durch Versetzen einer wässerigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). Entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriummercaptid (H. BÖTTGER, *A.* 223, 348). $2C_2H_5.SNa + S_2 = (C_2H_5.S)_2 + Na_2S$. Aus Mercaptan und

koncentrirter H_2SO_4 (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). $2C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$. Aus Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$ und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206).

Knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.: 152,8—153,4° (kor.) bei 730 mm; spec. Gew. = 0,992 67 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2882. In Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verdünnter HNO_3 Aethanthiosulfonsäureäthylester $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$. Aethyljodid liefert Triäthylsulfinjodid. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel auf 150 bis 180°, höhere Sulfide.

Dichloräthyldisulfid $C_4H_8Cl_2S_2 = (CH_2Cl.CH_2)_2S_2$. *B.* Aus Aethylen und SCl bei 100° (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew. = 1,346 bei 19°, dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem $[CH_2(OH).CH_2]_2S_2$ entsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichloräthyldisulfid in Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ über. Wird von Salpetersäure zu β-Chloräthansulfonsäure oxydirt.

Tetrachloräthyldisulfid $C_4H_6Cl_4S_2 = (C_2H_3Cl_2)_2S_2$ erhält man beim Durchleiten von Aethylen durch siedenden Chlorschwefel (SCl) (GUTHRIE, *A.* 116, 234). — Blassgelbes Oel, spec. Gew. = 1,599 bei 11°; nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser unlöslich. Giebt mit Chlor: $(C_2H_2Cl_3)_2S$.

Aethyltetrasulfid $C_4H_{10}S_4 = (C_2H_5)_2S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercaptan, beide in CS_2 gelöst (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 214). $2C_2H_5.SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig riechendes Oel, das bei der Destillation, im Dampfstrome, in Trisulfid und Schwefel zerfällt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in **Aethylpentasulfid** $(C_2H_5)_2S_5$ über, das eine zähe Masse bildet.

Methyläthylsulfid $C_3H_8S = CH_3.S.C_2H_5$. Siedep.: 65—66° (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206). Siedep.: 66,9°; spec. Gew. = 0,837 bei 20° (KL., *B.* 20, 3413). Giebt, bei der Oxydation, öliges $(CH_3)(C_2H_5)SO$. — $(CH_3.S.C_2H_5)_2.HgJ_2$. Gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64). — Platomethyläthylsulfinchlorid $Cl(CH_3)_2S.Pt.S(C_2H_5)_2Cl$. Weiche Masse (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 354).

Methyläthylsulfon $C_3H_8SO_2 = CH_3.SO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Oxydiren von $CH_3.S.C_2H_5$ mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 455). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 36°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether, äufserst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

Dibrommethyläthylsulfon $C_3H_6Br_2SO_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Aethysulfonessigsäure $C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ mit Brom (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 993). — Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°.

Methyldiäthylsulfinjodid $C_5H_{13}SJ = (C_2H_5)_2(CH_3)SJ$. *B.* Bei 2—3tägigem Stehen aus Aethylsulfid mit Methyljodid oder langsamer aus Methyläthylsulfid und Aethyljodid in trocknem Zustande (KLINGER, MAASSEN, *A.* 243, 193; vgl. KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 207). — Syrup; erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 104° und zerfällt bei der Destillation in Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfinjodid (KL., M., *A.* 252, 247). Die gleiche Spaltung erfolgt schon bei mehrstündigem Kochen des Jodids mit Wasser oder Alkohol. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, zerfliefst an der Luft. — $2C_5H_{13}SJ + CdJ_2$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 159—162°. — $C_5H_{13}SJ + CdJ_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. Löslich in CdJ_2. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in das Salz $2C_5H_{13}SJ.CdJ_2$ über. — $C_5H_{13}SCl + 2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{13}SCl + 6HgCl_2$. Kurze Krystalle. Schmelzp.: 203—204°. — $(C_2H_5)_2(CH_3)SCl.HgJ_2$ (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164). — $[(C_2H_5)_2(CH_3)SCl]_2 + PtCl_4$. Monokline (LAIRD, *A.* 243, 209) orangerothe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 210°. — $(C_2H_5)_2(CH_3)SCl + AuCl_3$. Lange, gelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 190—191°. — $C_5H_{13}SJ + HgCl_2 + HgJ_2$. Schmelzp.: 55—56° (PATEIN). — $C_5H_{13}S.CN + Ag.(CN)$. Aeufserst zerfliefslich. Schmelzp.: 45—46° (P., *Bl.* [3] 3, 165).

Erhitzt man CH_3J mit $(C_2H_5)_2S$ auf 120°, so entsteht kein Methyldiäthylsulfinjodid, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodid. $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5J$. Aethyljodid wirkt selbst bei 150° auf $(CH_3)_3SJ$ nicht ein, aber Methyljodid und $(C_2H_5)_3SJ$ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_3SJ + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + 3C_2H_5J$ (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 205). NASINI und SCALA (*G.* 18, 67) haben die Angaben von KRÜGER bestätigt: aus $(C_2H_5)_2S$ und CH_3J einerseits, sowie aus $CH_3S.C_2H_5$ und C_2H_5J andererseits, entstehen zwei isomere Jodide $(C_2H_5)_2S(CH_3)J$. Das Platinsalz $[(C_2H_5)_2S.CH_3Cl]_2.PtCl_4$ schmilzt unter Zersetzung bei 205° und krystallisirt monometrisch (LA VALLE, *G.* 18, 68).

Das Salz $(C_2H_5.S.CH_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$ schmilzt unter Zersetzung bei 211—212° und krystallisirt monoklin (LA VALLE).

Dimethyläthylsulfinjodid $C_4H_{11}SJ = (CH_3)_2(C_2H_5)SJ$. *B.* Aus Methyläthylsulfid und Methyljodid oder viel langsamer aus Methylsulfid und Aethyljodid (KLINGER, MAASSEN, *A.*, 243, 212). — Schmilzt bei 108—110° unter Zersetzung. Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, wird daraus, durch Aether, in Nadeln oder Tafeln gefällt. Zerfällt bei der Destillation in Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfinjodid (Kl., M., *A.* 252, 246). Die gleiche Spaltung erfolgt schon bei mehrstündigem Kochen des Jodids mit Wasser oder Alkohol. — $C_4H_{11}SCl + 2HgCl_2$. Niederschlag aus feinen Nädelchen bestehend. Schmelzp.: 118—119°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_4H_{11}SCl + 6HgCl_2$. Schmelzp.: 199—200°. — $(C_4H_{11}SCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, reguläre Krystalle. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 212—215° bei raschem Erhitzen bei 217—218° unter Schäumen. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_4H_{11}SCl + AuCl_3$. Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, krystallisirt daraus in feinen, langen, gelben Nadeln. Langsam erhitzt, schmilzt es unter Schäumen bei 240°, rasch erhitzt bei 243—244°. — $2C_4H_{11}SJ + CdJ_2$. Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $C_4H_{11}SJ + CdJ_2$. Schmelzp.: 98—99°. Feine, sehr lange Nadeln (aus konz. CdJ_2-Lösung. Wird durch Wasser in $2C_4H_{11}SJ.CdJ_2$ übergeführt. — $C_4H_{11}SJ + HgJ_2$. Schmelzp.: 65—66° (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 162). — $C_4H_{11}S.CN + Ag(CN)$. Sehr zerfliefslich. Schmelzp.: 78—79° (P., *Bl.* [3] 3, 165).

3. Propylsulfide $C_6H_{14}S = (C_3H_7)_2S$. 1. ***Normalpropylsulfid*** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2S$. Siedep.: 141,5—142,5° bei 772 mm (WINSSINGER, *Bl.* 48, 109). Spec. Gew. = 0,814 bei 17° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). Leitet man Chlor in, mit etwas Jod versetztes, Propylsulfid, so entstehen Chlorschwefel, $C_2H_5.CCl_3$ und $C_3H_3Cl_5$. — $S(C_3H_7)_3J$ (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 47).

Platopropylsulfinsalze: RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 497. — α-Chlorid $Cl.Pt[S(C_3H_7)_2]_2Cl$. *B.* Aus (1 Mol.) $PtCl_2.2KCl$ und (2 Mol.) Normalpropylsulfid. — Grofse, rothgelbe, trikline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Löst sich bei 15° in 6,5 Thln. absol. Alkohol. Leicht löslich in Aether, äufserst leicht in $CHCl_3$. Die Lösung in wasserhaltigem Alkohol liefert, beim Abdampfen, das γ-Chlorid. — β-Chlorid $Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat und KCl. — Hellgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol. — γ-Chlorid $Pt[Cl_2.S(C_3H_7)_2.S(C_3H_7)_2Cl_2]Pt$. *B.* Durch Abdampfen einer Lösung des β-Chlorides $Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2$ in verdünntem Alkohol (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 501). — Hellgelbe, dünne, rhombische Blätter. Schmelzp.: 63°. Sehr leicht löslich. — $Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2.HgCl_2$. Hellgelbe, rhombische (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 508) Krystalle. Schmelzp.: 82°. — $Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2.PtCl_2$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Alkohol. — $Cl.Pt[S(C_3H_7)_2]_2.OH$. *B.* Aus (1 Mol.) α-Chlorid und (1 Mol.) alkoholischem Kali. — Krystallinisch. — $Pt[S(C_3H_7)_2Br]_2$. Lange, braungelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwieriger in Alkohol. — $Pt[S(C_3H_7)_2J]_2$. Lange, rothe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 133°. — $Pt[S(C_3H_7)_2J]_2.PtJ_2$. Dunkelrothe Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 161°. — $ClPt[S(C_3H_7)_2]_2J$. *B.* Aus dem α-Chloride und (1 Mol.) KJ, in wässeriger Lösung. — Lange Prismen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. — α-Nitrit $NO_2.Pt[S(C_3H_7)_2]_2.NO_2$. *B.* Aus $K_2Pt(NO_2)_4$ und $(C_3H_7)_2S$ (R.). — Sechsseitige Prismen. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. — β-Nitrit $Pt[S(C_3H_7)_2.NO_2]_2$. *B.* Aus dem β-Sulfat und KNO_2 oder mit rauchender Salpetersäure. — Grofse, monokline Tafeln. Schmilzt gegen 195°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. — α-Nitrat $NO_3.Pt[S(C_3H_7)_2]_2NO_3$. Schmilzt gegen 70°. — $OH.Pt[S(C_3H_7)_2]_2.NO_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen des α-Nitrats auf 100° (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 505). — Blassgelbe, trikline, Krystalle. Schmelzp.: 145°. — β-$Pt[S(C_3H_7)_2]_2.SO_4$. Leicht lösliche, hellgelbe Prismen. — β-$Pt[S(C_3H_7)_2]_2.CrO_4$. Kurze, rothe, Prismen (aus $CHCl_3$). — β-Oxalat $Pt[S(C_3H_7)_2]_2.C_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — β-Rhodanid $Pt[S(C_3H_7)_2CNS]_2$. Undeutliche Krystalle (aus $CHCl_3$).

Platinpropylsulfinsalze: RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 508. — $Cl_2Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2$. *B.* Aus α- oder β-Platopropylsulfinchlorid und Chlorwasser. — Hochgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 139°. Löslich in siedendem Alkohol, leichter in $CHCl_3$. — $Br_2Pt[S(C_3H_7)_2Br]_2$. Lange, dunkelrothe, monokline Prismen. Schmelzp.: 141°. — $Br_2Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2$ oder $Cl_2Pt[S(C_3H_7)_2Br]_2$. Rothgelbe, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 129°. — $(OH)_2.Pt[S(C_3H_7)_2.NO_3]_2$. *B.* Entsteht, neben $OH.Pt[S(C_3H_7)_2]_2NO_3$, beim Erwärmen des α-Nitrats $NO_3.Pt[S(C_3H_7)_2]_2NO_3$ auf 100° und findet sich in der Mutterlauge von $OH.Pt[S(C_3H_7)_2]_2NO_3$. — Zähes Oel. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Platosäthylpropylsulfinchlorid $Cl(C_2H_5)_2S.Pt.S(C_3H_7)_2Cl$. Syrup (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 354). — Platosäthylpropylsulfinjodid $J(C_2H_5)S.Pt.S(C_3H_7)_2J$. *D.* Man

behandelt das unter Wasser befindliche α-Chlorid $Cl.Pt[S(C_3H_7)_2]_2Cl$ mit (2 Mol.) Aethylsulfid, führt das nach längerem Stehen entstandene Chlorid in das Sulfat über und fällt dieses mit KJ (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 499). — Rothe, rhombische (WEIBULL, *J. pr.* [2] 38, 500) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 115°.

Propylsulfoxyd $C_6H_{14}SO = (C_3H_7)_2SO$. *B.* Aus Propylsulfid und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (WINSSINGER, *Bl.* 48, 110). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 14,5—15°. Nicht destillirbar. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Propylsulfoxyd entstehen: Propansulfonsäure, Chlorpropansulfonsäure, Dipropylsulfon und die Chloride $C_3H_5Cl_3$ und $C_3H_4Cl_4$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 329). — $[2C_6H_{14}SO + Ca(NO_3)_2]_4 + Ca(NO_3)_2$. Schmilzt gegen 80° (W.).

Dipropylsulfon $C_6H_{14}SO_2 = (C_3H_7)_2SO_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung des Oxyds $(C_3H_7)_2SO$ (SPRING, WINSSINGER). Aus dem Oxyd $(C_3H_7)_2SO$ und $KMnO_4$ WINSSINGER, *Bl.* 48, 111). — Schuppen. Schmelzp.: 29—30°.

Propyldisulfid $C_6H_{14}S_2 = (C_3H_7)_2S_2$. Siedep.: 192,5° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

2. ***Isopropylsulfid*** $[(CH_3)_2.CH]_2S$. Siedep.: 120,5° bei 763,1 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 459). Wird von Salpetersäure zu Isopropansulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man **Isopropylsulfon** $(C_3H_7)_2SO_2$, das krystallinisch ist, bei 36° schmilzt und sich in Wasser äufserst leicht löst (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 460).

Platoisopropylsulfinsalze: RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 510. — $Pt[S(C_3H_7)_2Cl]_2$. Zolllange, gelbe, trikline Krystalle. Schmelzp.: 163°. 1 Thl. Salz löst sich in 264 Thln. Alkohol bei 15°. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$. — $Pt(SC_6H_{14}Br)_2$. Rothgelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 174°. — $Pt(SC_6H_{14}J)_2$. Kurze, rothe Krystalle. Schmelzp.: 176°. — $Pt(SC_6H_{14}.NO_2)_2$. Kurze, trikline Prismen. Zersetzt sich bei 210°, ohne zu schmelzen. — $Pt(SC_6H_{14}.SCN)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Platinisopropylsulfinjodid $J_2Pt[S(C_3H_7)_2J]_2$. Violette, im durchfallenden Licht dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 139° (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 512). Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Aethylderivat $J(C_2H_5)_2S.Pt.S(C_3H_7)_2J$. Kurze, dicke Krystalle (aus $CHCl_3$) (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 500).

Platopropylisopropylsulfinjodid $J(C_3H_7)_2S.Pt.S(C_3H_7)_2J$. Dünne, lange Prismen. Schmelzp.: 131° (RUDELIUS).

Isopropyldisulfid $C_6H_{14}S_2 = (C_3H_7)_2S_2$. Siedep.: 174,5° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

Methylisopropylsulfid $C_4H_{10}S = CH_3.S.C_3H_7$. *B.* Aus Isopropylmerkaptan, gelöst in Aether, mit Natrium und CH_3J (OBERMEYER, *B.* 20, 2923). — Flüssig. Siedep.: 93—95°.

4. Butylsulfide $C_8H_{18}S = (C_4H_9)_2S$. 1. ***Normalbutylsulfid*** $[CH_3(CH_2)_3]_2S$. Siedep.: 182°; spec. Gew. = 0,8523 bei 0° (SAYTZEW, *A.* 171, 253). Beim Einleiten von Chlor, in Gegenwart von etwas Jod, entstehen Chlorschwefel, $C_3H_7.CHCl_2$, $C_3H_7.CCl_3$ und ein Körper $C_4H_6Cl_4$. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das **Oxyd** $(C_4H_9)_2SO$ über, welches in Nadeln krystallisirt und bei 32° schmilzt. Rauchende Salpetersäure erzeugt das **Sulfon** $(C_4H_9)_2SO_2$ — Krystallplatten; Schmelzp.: 43,5° (GRABOWSKY, *A.* 175, 348).

Platobutylsulfinsalze: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 512. — Bei der Einwirkung von (2 Mol.) $(C_4H_9)_2S$ auf (1 Mol.) K_2PtCl_4, in Gegenwart von Alkohol, entstehen drei isomere Chloride. α-Chlorid (Platobutylsemidisulfinchlorid) $Cl.Pt[S(C_4H_9)_2]_2Cl$. Grofse, orangegelbe, trikline Krystalle. Schmelzp.: 40°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — β-Chlorid (Platobutylsulfinchlorid) $Cl.(C_4H_9)_2S.Pt.S(C_4H_9)_2Cl$. Hellgelbe, trikline Tafeln. Schmelzp.: 77°. — γ-Chlorid $Pt[S(C_4H_9)_2.S(C_4H_9)_2Cl_2]_2Pt$. Schmelzp.: 17 bis 20°. Leicht löslich in Wasser u. s. w. — Platinbutylsulfinchlorid $Cl_2Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2$. Kleine, gelbe Krystalle (LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 515). — $Pt[S(C_4H_9)_2Br]_2$. Braungelbe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 65°. — $Pt(SC_8H_{18}J)_2$. Dunkelrothe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 67°. — $Pt(SC_8H_{18}.NO_2)_2$. Dicke, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 193°. — $NO_3.Pt[S(C_4H_9)_2.S(C_4H_9)_2].NO_3$. Syrup.

2. ***Isobutylsulfid*** $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2S$. Siedep.: 172—173° bei 747 mm (GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 171, 254); Siedep.: 170,5° bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 445).

Platoisobutylsulfinhydrat $Pt[S(C_4H_9)_2.OH]_2$. *B.* Aus β-Platoisobutylsulfinsulfat und $Ba(OH)_2$ (LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 519). — Klebrige Masse. Reagirt alkalisch. — Platoisobutylsulfinsalze: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 515. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Isobutylsulfid auf (1 Mol.) K_2PtCl_4, in Gegenwart von Alkohol, entstehen zwei

isomere Chloride. — α-Chlorid (Platoisobutylsemidisulfinchlorid) $Cl.Pt[S(C_4H_9)_2.S(C_4H_9)_2]Cl$. Dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 83°. — β-Chlorid (Platoisobutylsulfinchlorid) $Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2$. Grünlichgelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 139°. Schwerer löslich in Alkohol und Aether als das α-Chlorid. Aus der Lösung in Chloroform krystallisirt es mit 1 Mol. und mit 2 Mol. $CHCl_3$, aus CS_2 mit 1 Mol. CS_2. — $Pt[S(C_4H_9)_2Br]_2$. Dünne sechseitige Tafeln. Schmelzp.: 143—144°. — $Pt(SC_8H_{18}J)_2$. Rothe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 187°. — α-Nitrit $NO_2.Pt[S(C_4H_9)_2]_2NO_2$. Sehr kleine, vierseitige Tafeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung. — β-Nitrit $Pt[S(C_4H_9)_2NO_2]_2$. Rhombische Tafeln. Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. — α-Chloronitrat $ClPt[S(C_4H_9)_2]_2NO_3$. *B.* Aus dem α-Chlorid und alkoholischem $AgNO_3$. — Kleine Tafeln. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. — β-Nitrat $Pt[S(C_4H_9)_2NO_3]_2$. *B.* Aus dem β-Chlorid und alkoholischem $AgNO_3$. — Rhombische (WEIBULL, *J. pr.* [2] 38, 518) Prismen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $Pt[S(C_4H_9)_2]_2SO_4 + 2H_2O$ Prismen (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $Pt[S(C_4H_9)_2]_2CrO_4$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Platinisobutylsulfinsalze: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 519. — $Cl_2Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2$. Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 162°. — $Cl_2Pt(SC_8H_{18}Br)_2$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 164°. — $Br_2Pt(SC_8H_{18}Br)_2$. Rubinrothe, monokline Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 184°. — $Br_2Pt(SC_8H_{18}Cl)_2J_2$. Rothgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 170°. — $J_2Pt(SC_8H_{18}J)_2J_2$. Grofse, dunkle Prismen (aus $CHCl_3$). Unbeständig. — $J_2Pt(SC_8H_{18}Cl)_2J_2$. Grofse, dunkle Prismen. Unbeständig. — $\begin{matrix} J.Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2 \\ J.Pt[S(C_4H_9)_2Cl]_2 \end{matrix}$. Grofse, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol und $CHCl_3$). Beständig. Unlöslich in Aether.

Isobutylsulfoxyd $C_8H_{18}SO = (C_4H_9)_2SO$ entsteht durch Oxydation des Isobutylsulfids mit koncentrirter HNO_3 (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 446). — Schmelzp.: 68,5°. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $(C_4H_9)_2SO.HNO_3$. Syrup. - Chamäleonlösung oxydirt das Sulfoxyd zu

Isobutylsulfon $C_8H_{18}SO_2 = (C_4H_9)_2SO_2$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 17°. Spec. Gew. = 1,0056 bei 18°. Siedet unzersetzt bei 265°. Sehr beständig (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 448).

Disulfid $C_8H_{18}S_2 = (C_4H_9)_2S_2$. Siedep.: 220° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

3. ***Sekundärbutylsulfid*** $(CH_3.CH.C_2H_5)_2S$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8317 bei 23°. Verbindet sich mit CH_3J zu $(C_4H_9)_2.CH_3.SJ$ (REYMANN, *B.* 7, 1288).

5. Isoamylsulfid $C_{10}H_{22}S = (C_5H_{11})_2S$. Siedep.: 216° (BALARD, *A.* 52, 312). Siedep.: 214,2—215° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,843 14 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2883. Beim Einleiten von Chlor, in Gegenwart von etwas Jod, entstehen Isoamylchlorid, $C_4H_9.CHCl_2$, $C_4H_9.CCl_3$, $C_5H_8Cl_4$, $C_5H_7Cl_5$, $C_5H_6Cl_6$ (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626). — $Pt(S.C_5H_{11})_2$. *B.* Durch Einwirkung von Isoamylmerkaptan auf α-Platosäthylsulfinchlorid oder auf K_2PtCl_4 (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 523). — $ClPt[S(C_5H_{11})_2]_2Cl$. *B.* Bei mehrtägiger Einwirkung von Isoamylsulfid auf K_2PtCl_4 (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 525). — Rothgelbe Krystalle (aus Alkohol). — $Pt[S(C_5H_{11})_2J]_2$. Rothe Krystalle (BL.). Schwer löslich in Alkohol leicht in $CHCl_3$.

Sulfoxyd $C_{10}H_{22}SO = (C_5H_{11})_2SO$. *B.* Aus Isoamylsulfid und rauchender Salpetersäure (SAYTZEW, *A.* 139, 354). — Nadeln. Schmelzp.: 37—38°; in H_2O unlöslich. Liefert, beim Behandeln mit Chlor, in Gegenwart von Wasser: Isopentansulfonsäure und deren Chlorid, Chlorisopentansulfonsäure, Isoamylsulfon, Isovaleriansäure, sowie deren Chlorid und Anhydrid, Chlorisovaleriansäure, sowie $C_5H_9Cl_3$, $C_5H_8Cl_4$ u. a. (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 539).

Isoamylsulfon $C_{10}H_{22}SO_2 = (C_5H_{11})_2SO_2$. *B.* Beim Oxydiren des Isoamylsulfoxydes $(C_5H_{11})_2SO$ mit Chamäleonlösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Sulfoxyd, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, direkt zu Isopentansulfonsäure, ohne das Sulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$ zu bilden (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 441). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 31°. Siedet unzersetzt bei 295°. Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. PCl_5, sowie Reduktionsmittel (HJ, Zn und H_2SO_4 u. s. w.) sind ohne Wirkung. Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf 130° entstehen Chlorisoamylsulfon $C_5H_{11}.SO_2.C_5H_{10}Cl$ (bei 330° siedende Flüssigkeit), Dichlorisoamylsulfon $C_{10}H_{20}Cl_2SO_2$ (nicht destillirbar), gechlortes Pentan und $SO_2.Cl_2$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 538).

Isoamyldisulfid $C_{10}H_{22}S_2 = (C_5H_{11})_2S_2$. Siedep.: 250° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940). Destillirt nicht unzersetzt bei 245—248° (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3134). Spec. Gew. = 0,918 bei 19° (HENRY, *J.* 1847/48, 699).

$(C_5H_{10}Cl)_2.S_2$. Siehe Amylen S. 118.

Methylisoamylsulfid $C_6H_{14}S = CH_3.SC_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylmerkaptan, gelöst in Aether, Na und CH_3J (OBERMEYER, *B.* 20, 2925). — Flüssig. Siedep.: 136—138°.

Aethylisoamylsulfid $C_7H_{16}S = C_2H_5.S.C_5H_{11}$. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,852 bei 0° (SAYTZEW, *A.* 139, 361; 144, 145). Giebt mit rauchender HNO_3 das **Sulfoxyd** $(C_5H_{11}, C_2H_5)SO$, ein dickes, nicht unzersetzt siedendes Oel; erstarrt im Kältegemisch (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 449). — Mit CH_3J auf 100° erhitzt, liefert das Aethylisoamylsulfid nur Trimethylsulfinjodid. $(C_2H_5SC_5H_{11}) + 3CH_3J = S(CH_3)_3J + C_2H_5J + C_5H_{11}J$.

Aethylisoamylsulfon $C_7H_{16}SO_2 = C_5H_{11}.SO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Sulfoxyd $(C_5H_{11}.SO)C_2H_5$ und $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 450). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +13,5°; spec. Gew. = 1,0315 bei 18°. Siedep.: 270°.

Aethylisoamyldisulfid $C_7H_{16}S_2 = C_2H_5S_2.C_5H_{11}$. *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von (1 Mol.) Aethylmerkaptan und (1 Mol.) Isoamylmerkaptan mit Brom (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3134). — Zwiebelartig riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Aether mischbar.

6. Hexylsulfid $C_{12}H_{26}S = (C_6H_{13})_2S$. Aus $C_6H_{13}.Cl$ (aus Petroleum) und K_2S (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — Flüssig, Siedep.: 230°.

7. Normalheptylsulfid $C_{14}H_{30}S = (C_7H_{15})_2S$. Flüssig. Siedep.: 298° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1280).

Heptylsulfoxyd $(C_7H_{15})_2SO$. Schmelzp.: 70° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1280). Liefert, beim Behandeln mit Chlor in Gegenwart von Wasser, die Säuren $C_7H_{15}.SO_3H$, $C_7H_{14}Cl.SO_3H$, $C_7H_{13}Cl_2.SO_3H$ und die Verbindungen $C_7H_{13}Cl_3$ und $C_7H_{12}Cl_4$ (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72). Die Verbindungen $C_7H_{13}Cl_3$ und $C_7H_{12}Cl_4$ liefern, beim Erhitzen mit Wasser und Ag_2O auf 160°, Oenanthol und Oenanthsäure.

Diheptylsulfon $(C_7H_{15})_2.SO_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1281). Sehr wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$.

8. Oktylsulfid $C_{16}H_{34}S = (C_8H_{17})_2S$. Aus Heracleumalkohol (MÖSLINGER, *A.* 185, 59). — Siedet nicht unzersetzt über 310°; spec. Gew. = 0,8419 bei 17°.

9. Cetylsulfid $C_{32}H_{66}S = (C_{16}H_{32})_2S$. Blättchen, Schmelzp.: 57,5° (FRIDAU, *A.* 83, 16).

2. Sulfide $C_nH_{2n}S$.

1. Methylensulfid $(CH_2.S)_3$. Siehe Ameisensäurealdehyd.

2. Aethylensulfid $C_2H_4.S$.

Versetzt man Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser, amorpher, bromhaltiger (?) Niederschlag aus. Derselbe ist in Alkohol, Aether, CS_2 fast unlöslich und geht beim Erhitzen, für sich oder mit CS_2, auf 160°, auch bei mehrstündigem Kochen mit Phenol, über in Diäthylendisulfid $(C_2H_4.S)_2$ (CRAFTS, *A.* 124, 110; 128, 220). Nach MANSFELD (*B.* 19, 697) ist der aus $C_2H_4.Br_2$ und K_2S zunächst entstehende amorphe Körper $(C_2H_4.S)_3$ bromfrei und isomer mit Diäthylendisulfid; Schmelzp.: 145°. Nach MASSON (*Soc.* 49, 238) entstehen hierbei amorphes Aethylensulfid und Diäthylendisulfid (Schmelzp.: 112°).

Kocht man Aethylenbromid längere Zeit mit einer konc. wässerigen Lösung von K_2S, so entsteht nicht spaltbares Diäthylendisulfid (V. MEYER, *B.* 19, 3262). Dieses bildet sich auch beim Kochen von Dichloräthylsulfid $(CH_2Cl.CH_2)_2S$ mit Schwefelkaliumlösung. Es ist ein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w., das, durch Kochen mit Phenol, nicht in krystallisirtes Diäthylendisulfid übergeht. Wenn man das Natriumsalz des Dithioglykols $C_2H_4(SH)_2$ mit wenig Alkohol und dann, ohne abzukühlen, mit 1 Mol. Aethylenbromid übergiefst, so entsteht amorphes, spaltbares Diäthylendisulfid. Wendet man aber das 50-fache Gewicht Alkohol an und setzt das Aethylenbromid tropfenweise und unter Kühlung hinzu, so resultirt das krystallisirte Diäthylendisulfid (V. MEYER, *B.* 20, 3263).

Diäthylendisulfid $C_4H_8S_2 = \begin{matrix} CH_2.S.CH_2 \\ CH_2.S.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe oben. Entsteht auch durch Erhitzen von Aethylentrithiocarbonat $C_2H_4.CS_3$ oder von Aethylenquecksilbermercaptid $C_2H_4.S_2Hg$

mit Aethylenbromid auf 150° (HUSEMANN, *A.* 126, 208). — *D.* Man kocht das Rohprodukt aus $C_2H_4.Br_2$ und Na_2S mehrere Stunden lang mit Phenol, entfernt dann das Phenol durch Natron und fraktionnirt den Rückstand (MANSFELD, *B.* 19, 699).

Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Blättchen; aus Aether in dicken, monoklinen Prismen. Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 199—200°; Dampfdichte = 4,28 (ber. = 4,16) (H.). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol, Aether und besonders in CS_2. Verbindet sich direkt mit Brom und einigen Salzen, aber nicht mit NH_3. Von HNO_3 wird es zu Diäthylensulfoxyd $C_4H_8S_2O_2$ oxydirt.

Verbindungen: HUSEMANN. — $C_4H_8S_2.HgCl_2$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von $HgCl_2$ und Diäthylendisulfid als krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser unlöslich. — $C_4H_8S_2.HgJ_2$. Mikroskopische Tafeln des rhombischen Systems. — $C_4H_8S_2.PtCl_4$. Hellorangefarbenes, amorphes Pulver. — $C_4H_8S_2.2AuCl_3$. Zinnoberrother, amorpher Niederschlag. — $3C_4H_8S_2.4AgNO_3$. Kleine, monokline Krystalle.

Bromid $C_4H_8S_2.Br_4$. *D.* Die Lösung des Diäthylendisulfids in CS_2 wird mit trockenem Brom gefällt (HUSEMANN, *A.* 126, 287). — Citronengelber, amorpher Körper. Sehr unbeständig. Zersetzt sich an feuchter Luft und sogar mit absolutem Alkohol beim Kochen. Schmilzt bei 96° unter Zersetzung.

Jodid $C_4H_8S_2.J_4$. Eisenschwarze, monokline Nadeln; Schmelzp.: 132—133° (HUSEMANN, *A.* 126, 289). Unlöslich in H_2O. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Jodmethylat $C_5H_{11}S_2J = C_4H_8S_2.CH_3J$. Trimetrische (RINNE, *B.* 19, 701) Krystalle (aus Wasser) (MANSFELD, *B.* 19, 701). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimirt, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung (MASSON, *Soc.* 49, 238).

Durch Behandeln des Jodmethylats mit Ag_2O oder Kochen mit Kali erhält man die freie, stark alkalische **Base** $C_4H_8S_2.CH_3(OH)$, die aber, beim Kochen mit Wasser, ein übelriechendes Oel $C_5H_{10}S_2$ abspaltet.

Salze: MASSON. — $C_5H_{11}S_2Cl$. Wird aus dem Sulfat mit $BaCl_2$ erhalten. Nadeln (aus heifsem Wasser), grofse durchsichtige Tafeln (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 225° (MANSFELD, *B.* 19, 2658). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_5H_{11}S_2Cl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $(C_5H_{11}S_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt in einer wässerigen Lösung von $C_5H_{11}S_2Cl$. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, nach der Gleichung: $2(C_5H_{11}S_2Cl)_2.PtCl_4 = C_{10}H_{21}S_4.Pt_2Cl_9 + HCl + 2C_5H_{11}S_2Cl$. Das Salz $C_{10}H_{21}S_4Pt_2Cl_9$ ist ein gelbes, amorphes, unlösliches Pulver. — Eine heifse wässerige Lösung von $C_5H_{11}S_2Cl$ giebt mit $PtCl_4$ zunächst einen Niederschlag von $C_5H_{11}S_2Cl.PtCl_4$ und dann von $4C_5H_{11}S_2Cl.3PtCl_4$. Diese beiden Salze sind amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_5H_{11}S_2Cl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Amorph (MASSON), krystallinisch (MANSFELD). Schwer löslich in heifsem Wasser. — Trijodid $C_5H_{11}S_2J_3$. Entsteht aus $C_5H_{11}S_2J$ und Jod oder auch direkt beim Erhitzen von Diäthylendisulfid mit CH_3J im Rohr, auf 100°. Sehr dünne, granatrothe Tafeln. Monokline Krystalle (RINNE, *B.* 19, 2660). Schmelzp.: 92—93° (MANSFELD). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert Jod beim Erhitzen mit Wasser. — $C_5H_{11}S_2.NO_3$. Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol. — $C_5H_{11}S_2.NO_3 + AgNO_3$. Krystalle. Aeufserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $(C_5H_{11}S_2)_2SO_4 + 7H_2O$. Zerfliefsliche Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 127°. — Pikrat $C_5H_{11}S_2.C_6H_2(NO_2)_3O$. *B.* Aus dem Jodid $C_5H_{11}S_2J$ und Ammoniumpikrat (MANSFELD). — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192—193°.

Dijodmethylat $C_4H_8S_2.2CH_3J$. Nadeln (aus Wasser) (MANSFELD). Schmelzp.: 207 bis 208° (MANSFELD, *B.* 19, 2659). — $C_4H_8S_2.(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — Das Pikrat schmilzt bei 182—184°.

Jodäthylat $C_4H_8S_2.C_2H_5J$. *B.* Bei längerem Kochen von Diäthylendisulfid mit überschüssigem C_2H_5J (MANSFELD, *B.* 19, 700). — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht der Vinyläther $C_2H_5S.C_2H_4.S.C_2H_3$ (S. 353). — $C_4H_8S_2.C_2H_5Cl.2HgCl_2$. Krystallinisch.

Verbindung $C_5H_{10}S_2$. *B.* Verflüchtigt sich beim Kochen der Basen $C_4H_8S_2.CH_3(OH)$ mit Wasserdämpfen (MANSFELD, *B.* 19, 2661; vgl. MASSON, *Soc.* 49, 233). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 1,037 bei 22°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nimmt direkt Brom auf.

Jodmethylat $C_5H_{10}S_2.2CH_3J$. *B.* Aus der Verbindung $C_5H_{10}S_2$ und CH_3J bei 100° (MANSFELD). — Rothbraune Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 155°, ohne zu schmelzen.

Oxyd $C_4H_8S_2.O_2$. *B.* Bei der Zersetzung des Chlorids $C_4H_8S_2.Cl_4$ oder Bromids mit H_2O; aus Diäthylendisulfid und rauchender Salpetersäure (CRAFTS, *A.* 125, 123; HUSEMANN, *A.* 126, 290). — Rhomboëder. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung fällt das zweifach gechlorte Oxyd $C_4H_6Cl_2S_2O_2$ aus. Es ist ein Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Weingeist, etwas besser in Wasser.

Dioxyd (Diäthylendisulfon) $C_4H_8S_2O_4 = \begin{matrix} CH_2.SO_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.SO_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Diäthylendisulfid wird $^1/_2$ Stunde lang mit rauchender HNO_3 auf 150° erhitzt (CRAFTS, *A.* 125, 124). Wird leichter dargestellt durch Eintragen einer Lösung von 9 Thln. $KMnO_4$ in die erwärmte, eisessigsaure Lösung von 2,5 Thln. Diäthylendisulfid (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 448). Entsteht auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von äthandisulfinsaurem Natrium mit Aethylenbromid (OTTO). — Krystallisirt aus sehr koncentrirter Salpetersäure in kleinen Krystallen. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in gewöhnlicher Salpetersäure. Löslich in Kalilauge.

Diäthylensulfobromid $C_4H_8Br_2S = C_2H_4S.C_2H_4Br_2$. *B.* Gleiche Moleküle Aethylsulfid und Aethylenbromid werden mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser auf 124—130° erhitzt. Es bildet sich Aethylbromid, das man abdestillirt. Wird die rückständige wässerige Flüssigkeit filtrirt, so bleibt Diäthylendisulfid $C_4H_8.S_2$ auf dem Filter. Das Filtrat hält Bromide, welche durch Ag_2O und HCl in Chloride übergeführt werden. Die heifse Lösung derselben versetzt man mit $PtCl_4$; es fällt zunächst $(C_2H_4.S)(C_2H_4.Cl_2)(PtCl_4)$ nieder und hierauf Aethylendiäthylsulfinplatinchlorid $C_2H_4.(C_2H_5)_2SCl_2.PtCl_4$. Diese beiden Salzen werden nur in geringer Menge erhalten. Das Hauptprodukt, Triäthylsulfinchlorid, wird durch $PtCl_4$ erst beim Erkalten ausgeschieden (DEHN, *A. Spl.* 4, 83). Es finden demnach hauptsächlich folgende Reaktionen statt: I. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_4.Br_2 = C_2H_4.S + 2C_2H_5Br$ und II. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = S(C_2H_5)_3Br$. — Daneben entstehen Additionsprodukte: $C_2H_4S.C_2H_4.Br_2$ und $C_2H_4S.(C_2H_5.Br)_2 = C_2H_4Br_2.(C_2H_5)_2S$ (S. 352). Nach MASSON (*Soc.* 49, 253) haben letztere Salze die Formeln $(C_2H_4.S)_2.C_2H_5Br$ und $(C_2H_4.S)_4.C_2H_4.Br_2$.

Diäthylentetrasulfid $C_4H_8S_4 = C_2H_4\langle\begin{matrix} S.S \\ S.S \end{matrix}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Versetzen von Dithioglykol $C_2H_4(SH)_2$ mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ (FASBENDER, *B.* 20, 462). Bei der Einwirkung von Vitriolöl, SO_2Cl_2 und Hydroxylamin auf Dithioglykol (F., *B.* 21, 1470). Entsteht auch, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Benzolthiosulfonsäureäthylenester $(C_6H_5.SO_2.S)_2C_2H_4$ mit alkoholischem Kali (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2082). Beim Behandeln von Aethylenrhodanid mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (HAGELBERG, *B.* 23, 1084). — Amorphes Pulver. Sintert bei 141° zusammen und schmilzt bei 151—152°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Löslich in Vitriolöl. Liefert ein Bromid $C_4H_8Br_4S_4$. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Wird von rauch. Salpetersäure zu Aethandisulfonsäure oxydirt.

Bromid $C_4H_8S_4Br_4$. Braunrothe, unbeständige Krystalle (FASBENDER, *B.* 21, 1472).

3. Propylensulfide C_3H_6S.

1. ***1, 2-Thiopropan*** $(CH_3.\overset{-S-}{CH.CH_2})_3$. *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Na_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 296). — Amorphes Pulver.

2. ***Normalpropylensulfid, 1, 3-Thiopropan*** $(\overset{S}{\overline{CH_2.CH_2.CH_2}})_3$. *B.* Aus Trimethylenbromid und alkoholischem Na_2S (MANSFELD, *B.* 19, 698). — Amorph. Nicht unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht zersetzbar.

Trimethylendisulfid $C_3H_6S_2 = CH_2\langle\begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.\dot{S} \end{matrix}$ oder $(C_3H_6S_2)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Trimethylenmercaptan $C_3H_6(SH)_2$ (HAGELBERG, *B.* 23, 1086). Beim Behandeln von Trimethylenrhodanid mit alkoholischem Kali (H.). — Krystallpulver. Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol.

4. Amylensulfid $C_5H_{10}S$.

B. Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}ClS)_2$ (S. 118) wird mit Alkohol und Zink gekocht (GUTHRIE, *A.* 121, 115). — Flüssig. Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,907 bei 13°. — $(C_5H_{10}S)_2.O$, $(C_5H_{10}S.CN)_2$, $(C_5H_{10}S.CNS)_2$ u. s. w. S. 118.

Lässt man 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol. CS_2 sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15—20°, 50—60° und zuletzt bei 100° auf einander einwirken, so entsteht eine feste,

braune Masse $C_5H_{10}S_2Zn = Zn(C_2H_5)_2 + CS_2$ (GRABOWSKY, *A.* 138, 165). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien. Mit Säuren entwickelt sie H_2S und ein Oel $C_5H_{10}S$. Dasselbe entsteht auch bei der trockenen Destillation der Zinkverbindung. Es siedet bei 130—150°. Dampfdichte = 3,2 (ber. = 3,5). Mit einer alkoholischen Sublimatlösung giebt es Blättchen $C_5H_{10}S.HgCl_2.HgS$. Alkoholisches Silbernitrat erzeugt mikroskopische Nadeln von $C_5H_{10}O.Ag_2O.AgNO_3$.

3. Sulfide $C_nH_{2n-2}S$.

1. Vinylsulfid $C_4H_6S = (CH_2:CH)_2S$. *V.* In Allium ursinum L. (SEMMLER, *A.* 241, 92). — *D.* Man destillirt die Pflanze mit Wasser und lässt das erhaltene (entwässerte) Oel tagelang mit Kaliumstücken stehen. Dann wird filtrirt, das Filtrat wieder mit Kalium behandelt und das abgegossene Oel schliefslich fraktionnirt. — Aetherisch riechendes Oel. Siedep.: 101°; spec. Gew. = 0,9125. Mit Alkohol und Aether mischbar. Wenig löslich in Wasser. Wird von Vitriolöl zerstört. Koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, bis zur Entzündung. Wird von Alkalien und Natrium nicht angegriffen. Nimmt direkt Brom auf. Mit trocknem Silberoxyd entsteht Vinyläther $(C_2H_3)_2O$; feuchtes Silberoxyd erzeugt Aldehyd (und Essigsäure). — Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen CO_2, H_3PO_4 und Oxalsäure. — $C_4H_6Cl_2HgS = 2C_2H_3Cl + HgCl_2 + HgS + (C_2H_3)_2S$. *D.* Man vermischt die alkoholischen Lösungen von Vinylsulfid und $HgCl_2$ und fällt durch viel Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 91°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Kalilauge scheidet HgO ab. — $4C_2H_3Cl + PtCl_4 + (C_2H_3)_2S + PtS_2$. Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit $(NH_4)_2S$ den dunkelbraunen Körper $(C_2H_3)_2S.PtS_2$. — $(C_2H_3)_2S + 2AgNO_3$. Farbloser Niederschlag. Schmelzp.: 87°.

Bromid $C_4H_6SBr_6 = (C_2H_3Br_2)_2S.Br_2$. *B.* Dickflüssig. Siedet unter Zersetzung bei 195°.

2. Allylsulfid (Knoblauchöl) $C_6H_{10}S = (CH_2:CH.CH_2)_2S$. *V.* Im Knoblauch (Allium sativum), in den Blättern von Alliaria officinalis, und mit Senföl gemengt im Kraut und Samen von Thlaspi arvense (WERTHEIM, *A.* 51, 289; 55, 297). Im Kraut und Samen von Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris u. a. (PLESS, *A.* 58, 36). Das Knoblauchöl scheint in den Pflanzen meist infolge eines Gährungsprocesses aus einer komplicirteren Substanz zu entstehen, etwa wie das Senföl aus myronsaurem Kalium. Die Samen von Thlaspi arvense z. B. sind geruchlos. Erhitzt man sie, vor der Destillation mit Wasser, auf 100°, oder behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Oel über. Verschiedene Cruciferen [Samen von Brassica napus, Cochlearia draba, Lepidiumarten (Kresse), Rettig (Raphanus sativus)] liefern schwefelhaltige Oele (PLESS). Das Oel der Asa foetida verhält sich ganz wie Knoblauchöl. Wird die Quecksilberverbindung desselben mit Rhodankalium destillirt, so geht Senföl über (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). — *B.* Aus Senföl (Allylrhodanid) und K_2S bei 100° (WERTHEIM, *A.* 55, 297). Aus Allyljodid und K_2S (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 102, 291). — Flüssig. Siedep.: 138,6° (i. D.) bei 758,32 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,88765 bei 26,8°/4°; Molekular-Brechungsvermögen = 61,74 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Riecht stark nach Knoblauch. In Wasser wenig löslich.

Verbindung $C_{12}H_{20}Cl_6S_3.Hg_4 = (C_3H_5)_2S + 2C_3H_5.Cl + 2HgCl_2 + 2HgS$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Allylsulfid mit alkoholischer Sublimatlösung und fällt durch überschüssiges Wasser. Man kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und fällt den Auszug durch Wasser (SEMMLER, *A.* 241, 118; vgl. WERTHEIM). — Amorphes Pulver. Liefert, beim Erhitzen mit Rhodankalium, Senföl, Allylsulfid, $HgCl_2$, HgS und KCl. — $3(C_3H_5)_2S + 2C_3H_5Cl + PtCl_4 + 3PtS_2$ (WERTHEIM; SEMMLER). Gelber, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 130°. — $2AgNO_3.C_6H_{10}S$. Fällt beim Mischen von Allylsulfid mit alkoholischem Silbernitrat nieder. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, reichlicher in heifsem und daraus in Nadeln krystallisirend. Ammoniak scheidet daraus Allylsulfid ab (LUDWIG, *A.* 139, 121).

Triallylsulfinjodid $C_9H_{15}SJ = S(C_3H_5)_3J$ (?). *B.* Aus Allylsulfid und CH_3J (CAHOURS, *Z.* 1865, 438).

Diallylhexasulfid $(C_3H_5.S_3)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° (KEUTGEN, *B.* 23 [2] 201). — Schmelzp.: 75,5°. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Liefert mit HNO_3 ein syrupförmiges Oxyd $(C_3H_5)_2SO$. — $C_6H_{10}S_6.2HgCl_2$. — $C_6H_{10}S_6.PtCl_4$.

Methylallylsulfid $C_4H_8S = CH_3.SC_3H_5$. *B.* Aus Allylbromid und $Pb(SCH_3)_2$ (Obermeyer, *B.* 20, 2925). — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 91—93°.

Methylbromallylsulfid $C_4H_7BrS = CH_3S.C_3H_4Br$. *B.* Aus Allyltribromid und $Pb(SCH_3)_2$ (Obermeyer). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Aethylallylsulfid $C_5H_{10}S = C_2H_5S.C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei der Destillation von β-Thioäthylcrotonsäure $CH_3.C(S.C_2H_5):CH.CO_2H$ oder β-Thioäthylisocrotonsäure (Autenrieth, *A.* 254, 239). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 109—110°.

3. Hexenylsulfid $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$ siehe S. 253.

5. Disulfide $C_nH_{2n+2}S_2$.

Es giebt zwei Reihen isomerer Disulfide $C_nH_{2n+2}S_2$: solche mit einwerthigen und solche mit zweiwerthigen Alkoholradikalen. In den ersteren sind die Schwefelatome unter sich verbunden, in den letzteren nicht.

$CH_3.S$ $CH_3.\dot{S}$ Dimethyldisulfid	$CH_2.S.CH_3$ $\dot{C}H_2.S.CH_3$ Dithioglykoldimethyläther.

Disulfide der ersten Reihe $(C_nH_{2n+1})_2S_2$ entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Kaliumdisulfid. Dieselben werden ebenfalls gebildet: 1. Bei der Einwirkung von Jod auf Natriummerkaptide (Kekulé, Linnemann, *A.* 123, 273). $2C_2H_5.SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. 2. Beim Destilliren von Merkaptanen mit Vitriolöl (Erlenmeyer, Lisenko, *J.* 1861, 590) oder leichter mit $SO_2.Cl_2$ (Courant, Richter, *B.* 18, 3179). $2C_2H_5.SH + SO_2.Cl_2 = (C_2H_5S)_2 + SO_2 + 2HCl$. Durch Reduktionsmittel gehen sie in Monosulfide über. Beim Kochen mit alkoholischem Schwefelkalium werden sie in Merkaptan umgewandelt (Otto, Rössing, *B.* 19, 3129). $(C_2H_5.S)_2 + 2K_2S = 2C_2H_5.SK + K_2S_2$. Kaliumdisulfid wirkt auf Disulfide kaum ein. Salpetersäure erzeugt aus denselben zunächst Ester einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = (C_2H_5)_2.S_2O_2 = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5$ und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_5 = 2C_2H_5.SO_3H$ (Lukaschewicz, *Z.* 1868, 641).

Die hierher gehörigen Verbindungen sind bei den Sulfiden $C_nH_{2n+2}S$ beschrieben (S. 354).

Disulfide der zweiten Reihe $C_nH_{2n}(S.C_nH_{2n+1})_2$ sind nichts anderes als die Aether der Dithioglykole $C_nH_{2n}(SH)_2$. Man erhält sie durch Behandeln der Natriumsalze der Dithioglykole mit Alkyljodiden. Die betreffenden Verbindungen sind bei den Thioglykolen $C_nH_{2n+2}S_2$ abgehandelt (S. 351).

6. Trisulfide $C_nH_{2n+2}S_3$.

1. Sulfide $C_2Cl_6S_3$, $C_2Br_6S_3$. Siehe S. 356.

2. Orthothioameisensäuretriäthyläther (Trisulfäthylmethan) $C_7H_{16}S_3 = CH(SC_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Natriummerkaptid mit Chloroform (Gabriel, *B.* 10, 186; Claesson, *J. pr.* [2] 15, 176). — Hellgelbe Flüssigkeit von widerlichem Knoblauchgeruch. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen überdestilliren. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Ameisensäure und Merkaptan. Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure oxydirt.

C. Sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren $C_nH_{2n+2}SO_2 = C_nH_{2n+1}.SO.OH$.

Diese Säuren entstehen bei der Einwirkung von SO_2 (oder von SO_3) auf Zinkalkyle (Hobson, *A.* 102, 72; 106, 287). $Zn(CH_3)_2 + 2SO_2 = (CH_3.SO_2)_2Zn$. Oder: $2Zn(CH_3)_2 + 2SO_3 = (CH_3SO_2)_2Zn + Zn(OCH_3)_2$. Leichter werden sie erhalten durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub (Schiller, Otto, *B.* 9, 1584). $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$.

Die freien Säuren sind wenig beständig. Durch Oxydation gehen sie leicht in Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}SO_3$ über; schon bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ihre Salze

entstehen Sulfonsäurederivate: $C_2H_5.SO_2Na + 2Br = C_2H_5.SO_2Br + NaBr$. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Alkyljodiden entstehen Sulfone. $C_2H_5.SO_2.Na + C_2H_5J = (C_2H_5)_2SO_2 + NaJ$.

1. Methansulfinsäure (Methylsulfinsäure) $CH_4SO_2 = CH_3.SO_2H$. *B.* Aus Zinkmethyl und SO_2 (HOBSON, *A.* 106, 287). — Die freie Säure reagirt stark sauer; ihre wässerige Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel. — $Mg(CH_3SO_2)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trichlormethansulfinsäure $CCl_3.SO_2H$ entsteht beim Durchleiten von H_2S durch eine alkoholische Lösung von Trichlormethansulfonsäurechlorid (LÖW, *Z.* 1869, 82 u. 624). $CCl_3.SO_2Cl + H_2S = CCl_3.SO_2H + HCl + S$. Entsteht auch bei der Einwirkung von NH_3 oder wenig KCN auf Trichlormethansulfonchlorid (LÖW). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfit auf jenes Chlorid (RATHKE, *A.* 161, 149). $CCl_3.SO_2Cl + K_2SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_2H + K_2SO_4 + HCl$. — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie ist wenig beständig, ebenso ihre Salze. Das Kalisalz verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dichlormethansulfonsaures Salz: $CCl_3.SO_2K + H_2O = CHCl_2.SO_3K + HCl$. Chlor, Brom oder Salpetersäure bilden mit Trichlormethansulfinsäure oder deren Salzen Chlorid, Bromid oder Nitrit der Trichlormethansulfonsäure. $CCl_3.SO_2H + Cl_2 = CCl_3.SO_2Cl + HCl$.

Dichloroxymethansulfinsäure $OH.CCl_2.SO_2H$. Siehe S. 378.

2. Aethansulfinsäure (Aethylsulfinsäure) $C_2H_6SO_2 = C_2H_5.SO_2H$. *B.* Aus Zinkäthyl und SO_2 (WISCHIN, *A.* 139, 364; vgl. HOBSON, *A.* 102, 76). Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation von Natriummerkaptid $C_2H_5.SNa$ durch trockenen Sauerstoff (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 199). — *D.* Man löst Aethansulfonsäurechlorid in (4 Thln.) Alkohol, trägt in die Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen ein und führt das mit wenig Wasser gewaschene Zinksalz, durch Kochen mit Soda, in das Natriumsalz über (AUTENRIETH, *A.* 259, 363). — Die freie Säure ist syrupartig. Sie liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure, H_2SO_4, Aethylsulfon und Aethansulfonsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERDT entstehen hierbei Aethansulfonsäure und die Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7$. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigsäureäthylester erhält man den Aethylsulfonessigester $C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

$Na.C_2H_5SO_2$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei (C.). — $Ba(C_2H_5SO_2)_2$ (bei 100°). Krystallrinden. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ Schuppen (aus Alkohol). — $Pb.\bar{A}_2$. *B.* Aus Bleiteträthyl $Pb(C_2H_5)_4$ und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, 846). — $Cu.\bar{A}_2 + xH_2O$. Blassgrüne, krystallinische Krusten. Zerfliefslich. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, alles Krystallwasser (WISCHIN). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. Ziemlich schwer in Wasser löslich (W.).

Beim Behandeln der Aethansulfinsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) entsteht, neben Aethansulfonsäure, die **Verbindung** $C_6H_{15}NS_3O_7 = NO(C_2H_5.SO_2)_3$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, schmilzt bei 81,5°, löst sich wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr, zerfällt sie in NH_3, H_2SO_4 und Aethansulfonsäure; beim Erhitzen mit PCl_5, im Rohr, entsteht $C_2H_4Cl.SO_2.Cl$ (ZUCKSCHWERDT, *A.* 174, 308).

3. Isobutansulfinsäure (Isobutylsulfinsäure) $C_4H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.SO_2H$. *B.* Aus Isobutansulfonsäurechlorid und Zinkstaub (PAULY, *B.* 10, 942). — Die Säure ist flüssig. — Das Zinksalz $Zn(C_4H_9SO_2)_2$ krystallisirt (aus Alkohol) in wasserfreien Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heifsem. Durch nascirenden Wasserstoff geht die Säure leicht in Isobutylmerkaptan $C_4H_9.SH$ über.

4. Isopentansulfinsäure $C_5H_{12}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.SO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der Isopentansulfonsäure mit Zinkstaub (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 436). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter. — $Zn.\bar{A}_2$. Kleine Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

2. Disulfinsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_4 = C_nH_{2n}(SO_2H)_2$.

1. αβ-Aethandisulfinsäure $C_2H_6S_2O_4 = SO_2H.CH_2.CH_2.SO_2H$. *B.* Das Zinksalz entsteht beim Eintragen von αβ-Aethandisulfonsäurechlorid in ein Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 439). — Die freie Säure ist sehr unbeständig.

— $Na_2.C_2H_4S_2O_4 + 4H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohohl. — Zn.Ā. Fettglänzende, kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. Pentan-3,3-Disulfinsäure $C_5H_{12}S_2O_4 + (C_2H_5)_2C(SO_2H)_2$.

B. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von (1 Mol.) Trichlormethansulfonsäurechlorid (ILSE, *A.* 147, 145). $2CCl_3.SO_2Cl + 2Zn(C_2H_5)_2 = C(C_2H_5)_2.(SO_2)_2Zn + ZnCl_2 + 2C_2H_5Cl + CCl_4$. Der freiwerdende Chlorkohlenstoff zerlegt weitere 2 Mol. $Zn(C_2H_5)_2$. Das Produkt der Einwirkung zersetzt man mit Baryt, fällt den gelösten Baryt mit H_2SO_4 und die Salzsäure durch Ag_2CO_3 aus. — Die freie Säure ist ein dicker, nicht flüchtiger Syrup.

$K_2.C_5H_{10}S_2O_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Schuppen; löslich in 6—8 Thln. kaltem und 3—4 Thln. kochendem Wasser. In absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Zersetzt sich im trockenen Zustande bei 100°. — $Zn.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Pb.Ā. Blättchen; schwer löslich in Alkohol.

D. Sulfonsäuren.

I. Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}SO_3 = C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$.

Die Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$ leiten sich vom sechswerthigen Schwefel ab. Die Ester dieser Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbersulfit. Sie sieden erheblich höher als die isomeren Schwefligsäureester. Bei der Einwirkung von Alkalien auf die Sulfonsäureester löst sich nur ein Alkoholrest los, und es werden die Salze der sehr beständigen Sulfonsäuren gebildet. $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5 + KOH = C_2H_5.OH + C_2H_5.SO_2.OK$. Letztere erhält man auch beim anhaltenden Kochen von Alkyljodiden mit Alkalisulfiten ($KSO_3K + C_2H_5J = C_2H_5.SO_3K + KJ$) und bei der Oxydation der Merkaptane $C_nH_{2n+1}.SH$, Disulfide $(C_nH_{2n+1})_2S_2$ und der Rhodanide $C_nH_{2n+1}.SCN$ mit Salpetersäure. $C_nH_{2n+1}.SH + O_3 = C_nH_{2n+1}.SO_3H$. Diese Säuren werden durch kochende koncentrirte Salpetersäure nicht verändert. Beim Behandeln ihrer Salze mit PCl_5 resultiren Chloride $C_nH_{2n+1}.SO_2Cl$, die ölig sind, unzersetzt sieden und durch Wasser nur sehr langsam in HCl und Sulfonsäuren zerlegt werden. Lebhafter wirken auf die Chloride Alkohole ein, unter Bildung von Sulfonsäureestern. Durch Behandeln mit $Zn + H_2SO_4$ werden die Chloride in Merkaptane umgewandelt. $C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + HCl + 2H_2O$. — Von Zinkstaub (und Alkohol) werden die Chloride in Sulfinsäuren $C_nH_{2n+2}SO_2$ (s. S. 367) umgewandelt.

1. Methansulfonsäure (Methylsulfonsäure) $CH_4SO_3 = CH_3.SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 54, 174). Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Methylrhodanid (MUSPRATT, *A.* 65, 261) oder Methyldisulfid (MUSPRATT, *J.* 1850, 453). Beim Erhitzen von Methyljodid mit Natriumsulfitlösung auf 120° entsteht das Doppelsalz $4CH_3.SO_3Na.NaJ$ (COLLMANN, *A.* 148, 105). — Syrup, zersetzt sich oberhalb 130°. — Das Kalisalz zersetzt sich, beim Erhitzen mit festem Kali, nach der Gleichung: $CH_3.SO_3K + 3KOH = H_6 + K_2CO_3 + K_2SO_3$ (BERTHELOT, *J.* 1869, 336). — Die Salze sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol.

$NH_4.\bar{A}$. Dünne, rhombische Blätter (aus absol. Alkohol) (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $Li.\bar{A} + H_2O$. Sehr hygroskopische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser (NITHACK, *A.* 218, 284). — $4CH_3.SO_3Na + NaJ$ (COLLMANN). — K.Ā (bei 100°). Seideglänzende Fasern (aus Alkohol von 96%) (KOLBE); — $CH_3.SO_3K + CH_3.SO_3H$ (bei 100°). Grofse, zerfliefsliche, vierseitige Prismen (KOLBE). — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Flache, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert über H_2SO_4 $8H_2O$ (NITHACK). — $Ca.\bar{A}_2$. Rhombische Säulen. 1 Thl. Salz löst sich bei 20° in 1,4 Thl. Wasser (NITHACK). — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Säulen. 1 Thl. Salz löst sich bei 22° in 1,2 Thl. Wasser (N.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (MUSPRATT). Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (C.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Prismen (M.), Blättchen (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rhombische Tafeln (M.; C.). — Ag.Ā. Blättchen (K.).

Chlorid $CH_3.SO_2Cl$. *D.* Aus Methansulfonsäure und PCl_5 (CARIUS, *A.* 114, 142). — Flüssig. Siedep.: 160°. Spec. Gew. = 1,51 (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Wird von

JCl_3 oder SO_2Cl_2, selbst bei 200°, nicht angegriffen. Auch H_2S und KCN wirken auf die alkoholische Lösung des Chlorids nicht ein (MACGOWAN).

Amid $CH_5NSO_2 = CH_3.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung des Chlorids $CH_3.SO_2Cl$ in absolutem Alkohol (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Man zieht das gebildete Amid, aus dem Niederschlage, durch ein Gemisch von Alkohol und Benzol aus. — Lange, gestreifte Prismen (aus alkoholhaltigem Benzol).

Chlormethansulfonsäure $CH_3ClSO_3 = CH_2Cl.SO_3H$ entsteht beim Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure oder mit elektrolytischem Wasserstoff, in saurer Lösung (KOLBE, *A.* 54, 168). — Stark saurer Syrup. Die Salze krystallisiren. Während in saurer Lösung die Reduktion der Trichlormethansulfonsäure bei der Bildung des Monochlorderivates stehen bleibt, erhält man in neutraler oder alkalischer Lösung (beim Behandeln mit Natriumamalgam) Methansulfonsäure. — $CH_2ClSO_3.K$ (bei 100°). Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

Dichlormethansulfonsäure $CH_2Cl_2SO_3 = CHCl_2.SO_3H$. *B.* Das Zinksalz entsteht beim Auflösen von Zink in Trichlormethansulfonsäure (KOLBE, *A.* 54, 164). Das Kaliumsalz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsulfit auf 180° (STRECKER, *A.* 148, 92). — Kleine zerfliefsliche Prismen. — $CHCl_2.SO_3K$. Kleine Schuppen, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Krystalle.

Chlorid $CHCl_2.SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von Trichlormethansulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$ mit SO_2, H_2S (?), $SnCl_2$ u. s. w. (KOLBE). Wird leichter rein erhalten durch Behandeln von Dichlormethansulfonsäure mit PCl_5 (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 399). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—180°; spec. Gew. = 1,71 (M.). Wird von JCl_3 bei 130° nicht verändert, bei 230° entweicht SO_2. Beim Einleiten von H_2S (oder SO_2) in eine alkoholische Lösung des Chlorids entsteht Dichlormethansulfinsäure (?) (M.).

Amid $CH_3Cl_2NSO_2 = CHCl_2.SO_2.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dichlormethansulfochlorid in Benzol und Alkohol (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 301). — Syrup, der bei langem Stehen über H_2SO_4. in sehr zerfliefslichen, dünnen, langen Prismen krystallisirt.

Trichlormethansulfonsäure $CHCl_3SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_3H + H_2O$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Digeriren des Chlorides $CCl_3.SO_2Cl$ (s. u.) mit Kalilauge (KOLBE, *A.* 54, 157). Um die freie Säure darzustellen, kocht man das Chlorid mit Aetzbaryt und wenig Wasser, fällt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 aus, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und das gelöste Blei durch H_2S (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 284). — Aeufserst zerfliefsliche, kleine Prismen. Schmilzt bei 130° im Krystallwasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Starke Säure; sehr beständig. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, Königswasser oder CrO_3 nicht verändert. Nur Reduktionsmittel wirken leicht ein und bewirken eine Elimination des Chlors. So löst sich Zink in einer wässerigen Lösung der Säure unter Bildung von Dichlormethansulfonsäuresalz, während mit Eisenfeile nur Trichlormethansulfonsäuresalz entsteht. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumsulfitlösung auf 100° entsteht dichlormethansulfonsaures Kalium; erhitzt man auf 120—130°, so wird methandisulfonsaures Salz $CH_2(SO_3K)_2$ gebildet (RATHKE, *A.* 161, 151).

$CCl_3.SO_3K + H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst oberhalb 300° glatt: $CCl_3.SO_3K = KCl + COCl_2 + SO_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Blättchen oder Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Fe.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen von Eisenfeile in einer wässerigen Lösung der Säure in langen, hellgrünen, durchsichtigen Prismen erhalten (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 285). Verliert über H_2SO_4 1 Mol. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blaue Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Prismen.

Isoamylester $C_6H_{11}Cl_3SO_3 = CCl_3SO_3.C_5H_{11}$. *D.* Aus dem Chlorid und Isoamylalkohol (CARIUS, *A.* 113, 36). — Oel. Zersetzt sich bei 150°.

Chlorid $CCl_4SO_2 = CCl_3.SO_2Cl$. *B.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf CS_2 (BERZELIUS, MARCET, *Gilbert's Ann.* 48, 161; KOLBE, *A.* 54, 148). $CS_2 + 10Cl + 2H_2O = CCl_3.SO_2Cl + 4HCl + SCl_2$. Lässt sich nicht darstellen durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure oder deren Kaliumsalz mit PCl_5 (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 287). — *D.* 300 g $K_2Cr_2O_7$ werden mit 500 g HCl, 200 g HNO_3 und 30 g CS_2 übergossen. Die anfangs gekühlte Mischung bleibt 8 Tage lang stehen, dann giebt man Wasser hinzu und filtrirt (LOEW, *Z.* 1869, 82). Man krystallisirt es aus trocknem Benzol um (MACGOWAN).

Campherartige Krystalle. Schmelzp.: 135°; sublimirt unzersetzt. Siedep.: 170°. Zerfällt, beim Destilliren mit koncentrirter H_2SO_4, nach der Gleichung: $CCl_3.SO_2Cl + H_2O = CO.Cl_2 + SO_2 + 2HCl$. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Wird von Wasser nur langsam zersetzt, rascher durch Alkalien. Beim Kochen mit Wein-

geist zerfällt $CCl_3.SO_2Cl$ in CCl_4 und SO_2 (CARIUS, *A.* 111, 105). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 200° nach den Gleichungen: $CCl_3.SO_2Cl = CCl_4 + SO_2 = CO.Cl_2 + SO.Cl_2$ (NÖLTING, *Bl.* 37, 393). Liefert, in Alkohol gelöst, beim Behandeln mit H_2S oder mit KCN Trichlormethansulfinsäure und dann Dichloroxymethansulfinsäure $OH.CCl_2.SO_2H$ (LOEW, *Z.* 1869, 82). Auf eine Lösung des Chlorids in Benzol ist aber trockner Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung (MACGOWAN). Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht trichlormethansulfinsaures Salz. $3CCl_3.SO_2Cl + 8NH_3 = 3CCl_3.SO_2.NH_4 + 3NH_4Cl + N_2$. Auch bei der Einwirkung von Methylamin wird Stickstoff entwickelt (MACGOWAN). Bei der Einwirkung von Anilin auf das, in Alkohol oder Benzol gelöste, Chlorid wird Trichlormethansulfoanilid $CCl_3.SO_2.NH.C_6H_5$ gebildet. Versetzt man aber eine Lösung des Chlorids in absol. Aether mit Anilin, so erhält man salzsaures Anilin und ein Schwefelsäuredoppelsalz von Anilin und Chloranilin (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 291). Bei der Einwirkung von Dimethylanilin entstehen Isotetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Bromid $CCl_3.SO_2Br$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlormethansulfinsäure (LOEW, *Z.* 1869, 82). — Leichter zersetzbar als das Chlorid. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf 110°, in SO_2 und Bromchloroform (LOEW, *Z.* 1869, 624).

Nitrit $CCl_3NSO_4 = CCl_3.SO_2(NO_2)$ entsteht aus Trichlormethansulfinsäure und Salpetersäure (LOEW, *Z.* 1869, 83). $CCl_3.SO_2H + NO_3H = CCl_3.SO_2(NO_2) + H_2O$. Es ist fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig und von heftigem Geruch. Liefert mit Zn + HCl: Ammoniak und Methylmercaptan.

Dibrommethansulfonsäure $CH_2Br_2SO_3 = CHBr_2.SO_3H$. *B.* Beim Eritzen des Baryumsalzes der Sulfoessigsäure mit Brom und etwas H_2O auf 120—130° (ANDREASCH, *M.* 7, 168). — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne, fettglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorbrommethansulfonsäure $CH_2ClBrSO_3 = CHClBr.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Baryumsalzes der Sulfochloressigsäure mit Brom und etwas H_2O auf 120° (ANDREASCH, *M.* 7, 170). — $Ba.\bar{A}_2$. Glasglänzende, dünne Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

2. Aethansulfonsäure (Aethylsulfonsäure) $C_2H_6SO_3 = C_2H_5.SO_2.OH$. *B.* Bei der Oxydation von Mercaptan $C_2H_5.SH$ (LÖWIG, WEIDMANN, *P.* 49, 329; KOPP, *A.* 35, 346), Aethylrhodanid (MUSPRATT, *A.* 65, 258), Aethyldisulfid (MUSPRATT, *A.* 76, 289) mit HNO_3. Durch Oxydation von Mercaptan mit (4 Mol.) Chamäleonlösung (AUTENRIETH, *A.* 259, 363). Aus Aethyljodid und Kaliumsulfit (STRECKER, *A.* 148, 90; GRÄBE, *A.* 146, 37). Das Natriumsalz entsteht bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 110—120° von (1 Thl.) äthylschwefelsaurem Natrium mit einer Lösung von (2 Thln.) Natriumsulfit in (2 Thln.) Wasser (MAYER, *B.* 23, 909). — *D.* Man behandelt Aethyldisulfid mit Salpetersäure (von 50%) erst in der Kälte und dann in der Wärme (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 5, 275).

Die freie Säure bildet eine zerfliefsliche, krystallinische Masse, die sehr beständig ist. Wird von freiem Chlor nicht angegriffen. Beim Erhitzen der Säure mit Jodtrichlorid auf 150° entsteht Dichloräthansulfonsäure. Wendet man überschüssiges Jodchlorid an, so erhält man Perchloräthan (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 445). $C_2H_5.SO_3H + 4JCl_3 = C_2Cl_6 + ClSO_3H + 5HCl + 4J$. Das Kalisalz, mit festem Kali erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung: $C_2H_5SO_3K + KHO = C_2H_4 + K_2SO_3 + H_2O$ (BERTHELOT).

$Na.C_2H_5.SO_3 + H_2O$ (MAYER). — Beim Erhitzen von C_2H_5J mit einer koncentrirten Lösung von Na_2SO_3 auf 140° erhält man das Salz $4C_2H_5.SO_3Na + NaJ$ (BENDER, *A.* 148, 96). Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in seideglänzenden Nädelchen (MAYER). — $C_2H_5.SO_3K + H_2O$. Blätter (L., W.; K.). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°) (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln oder Prismen (K.; M.). Enthält $2H_2O$ (MAYER). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (L., W.). — $Hg.\bar{A}_2 + HgO$. Unlöslich (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 206). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (M.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (L., W.; M.). — $Ag.\bar{A}$ (L., W.).

Methylester $C_3H_8SO_3 = C_2H_5.SO_2.OCH_3$. *B.* Aus $C_2H_5.SO_2Cl$ und $NaO.CH_3$ (CARIUS, *J.* 1870, 728). — Bei 197,5—200,5° siedende Flüssigkeit.

Aethylester $C_4H_{10}SO_3 = C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Aethansulfonsäure und Natriumalkoholat (CARIUS, *J.* 1870, 726). Aus Aethyljodid und Silbersulfit (KURBATOW, *A.* 173, 7). — Flüssig, Siedep.: 213,4° (kor.), spec. Gew. = 1,1712 bei 0°; = 1,14517 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2884.

Aethansulfonsäurechlorid $C_2H_5.SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben von äthansulfonsaurem Natrium mit PCl_5 (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Aethyloxysulfid (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 447). $(C_2H_5)_2SO + Cl_4 + H_2O = C_2H_5.SO_2Cl + C_2H_5Cl + 2HCl$. — Bei 177,5° (kor.) siedende

Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,357 bei 22,5° (CARIUS, *J.* 1870, 727). Siedep.: 171° (OTTO, *B.* 15, 122). PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_2H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$ (CARIUS, *A.* 114, 142).

Amid $C_2H_7NSO_2 = C_2H_5.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 384). — Glänzende, lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Chloräthansulfonsäuren $C_2H_5ClSO_3$. 1. ***1-Chloräthan-1-Sulfonsäure,*** (α-) ***Säure*** $CH_3.CHCl.SO_2.OH$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Chloräthyliden $CH_3.CHCl_2$ mit Natriumsulfitlösung auf 140°. — Dasselbe bildet in Alkohol lösliche, beständige Blättchen (BUNTE, *A.* 170, 317; KIND, *Z.* 1869, 165; vgl. STÄDEL, *Z.* 1868, 272).

2. ***2-Chloräthan-1-Sulfonsäure,*** (β-)***Säure*** $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$. *B.* Siehe das Chlorid dieser Säure (s. unten). Bei der Oxydation von Aethylenchlororhodanid $CH_2Cl.CH_2.SCN$ durch rauchende Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 353). Bei der Oxydation von Dichloräthyldisulfid $(CH_2Cl.CH_2)_2S_2$ durch Salpetersäure (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 629). Die freie Säure erhält man durch Zerlegen des Baryumsalzes mit H_2SO_4 (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 412). — Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 100° entsteht Taurin $CH_2(NH_2).CH_2.SO_3H$.

Salze: JAMES, *J. pr.* [2] 26, 382; R. HÜBNER, *A.* 223, 213. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse monokline Säulen, leicht löslich in Wasser (H.). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine, atlasglänzende, zerfliefsliche Täfelchen (H.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystallmasse (H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleinkrystallinische Masse, leicht löslich in Wasser (H.). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 354). Krystallisirt mit $1H_2O$ in monoklinen Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen (H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (J.). Krystallisirt mit $4H_2O$ in grofsen, zerfliefslichen Tafeln (H.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Säulen (H.). Krystallisirt auch wasserfrei (JAMES). — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Kryställchen (H.). — $Fe.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blassgrüne, kleine Krystalle (H.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue, viereckige, trikline Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (J.). Krystallisirt mit $3H_2O$ in blassblauen, monoklinen Tafeln (H.). — $Ag.\bar{A}$. Grofse, rhombische Prismen (KOLBE, *A.* 122, 41).

Chlorid $C_2H_4Cl_2SO_2 = CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$. *B.* Aus Aethylchlorid und SO_3, neben isomeren Verbindungen (PURGOLD, *B.* 6, 502). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf isäthionsaure Salze (KOLBE, *A.* 122, 38) oder auf Aethandisulfonsäurechlorid (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). $CH_2(SO_2Cl).CH_2(SO_2Cl) + PCl_5 = CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl + SOCl_2 + POCl_3$. Aus 2-chloräthansulfonsaurem Kalium und PCl_5 (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 383). — Senfölartig riechendes Oel. Siedep.: 200° (KOLBE); 125—127° bei 30 mm (KÖNIGS). Wird von Wassser, in der Kälte, äufserst langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht kein Chloräthansulfonsäureester. PCl_5 wirkt bei 200° langsam ein und bildet Aethylenchlorid. Ammoniakgas erzeugt Aethansulfonimid $C_2H_5NSO_2$ (s. Taurin).

Dichloräthansulfonsäure $C_2H_4Cl_2SO_3 = C_2H_3Cl_2.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Aethansulfonsäure mit Jodtrichlorid auf 150° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Liefert, beim Behandeln mit Baryt, das Baryumsalz der Chlorisäthionsäure $OH.C_2H_3Cl.SO_3H$. Beim Neutralisiren mit Ag_2CO_3 erhält man ebenfalls Chlorisäthionsäuresalz und daneben äthansulfonsaures Silber. Mit NH_3 entsteht, bei 100°, Chlortaurin.

3. Propansulfonsäuren (Propylsulfonsäuren) $C_3H_8SO_3$.

1. ***1-***(α-) ***Propansulfonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.SO_3H$. Freies Chlor wirkt auf Propansulfonsäure nicht ein. Beim Erhitzen von 3 Mol. Propansulfonsäure mit 2 Mol. JCl_3 auf 150—160° entstehen Chlorpropansulfonsäure, $CH_3.CH_2.CCl_3$ (?) und $SO_3.HCl$. Wendet man auf 1 Mol. Propansulfonsäure 6 Mol. JCl_3 an, so entsteht bei 150—160° erst Chlorpropansulfonsäure und dann CCl_4 und C_2Cl_6 (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 327).

2. ***2-*** (β-) ***Propansulfonsäure (Isopropylsulfonsäure)*** $(CH_3)_2.CH.SO_2.OH$. *B.* Aus Isopropylmerkaptan und Salpetersäure (CLAUS, *B.* 5, 660; 8, 533). — Krystallinisch, schmilzt unter 100°. Die Salze sind äufserst löslich. — $K.\bar{A}$. Blättchen (STUFFER, *B.* 23, 3228).

Chlorpropansulfonsäure $C_3H_6Cl.SO_3H$. Wurde bis jetzt nicht für sich isolirt.

Säure. $C_3H_6Cl.SO_3H + C_3H_7.SO_3H$. *B.* Bei 1½ tägigem Erhitzen von 1 Mol. 1-Propansulfonsäure mit 6 Mol. JCl_3 auf 150—160° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 328). — $C_3H_7SO_3.Ba.C_3H_6ClSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Säure $C_3H_6Cl.SO_3H + 3C_3H_7.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol. 1-Propansulfonsäure mit 2 Mol. JCl_3 auf 150—160° (SPRING, WINSSINGER). — Krystalle. — $Ba_2(C_3H_6ClSO_3)(C_3H_7SO_3)_3$.

4. Butansulfonsäuren (Butylsulfonsäuren) $C_4H_{10}SO_3$. 1. ***Butansulfonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von normalem Butylmerkaptan mit HNO_3 (GRABOWSKY, *A.* 175, 344). — Dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether. — $Na.C_4H_9SO_3$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Ziemlich grofse Blätter (vgl. *A.* 171, 253). — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol; — $Pb.\bar{A}_2 + 2Pb(OH)_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

2. ***Methylpropansulfonsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Isobutylmerkaptan mit Salpetersäure (MYLIUS, *B.* 5, 978). — Die freie Säure ist ein Syrup. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Schuppen.

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. Flüssig. Siedep.: 189—191° (PAULY, *B.* 10, 942).

5. 2-Methylbutan-4-Sulfonsäure (Isoamylsulfonsäure) $C_5H_{12}SO_3 = C_5H_{11}.SO_3H$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isoamylmerkaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, *J. pr.* 34, 447) oder auf Isoamylrhodanid (MEDLOCK, *A.* 69, 224). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vakuum körnig-krystallinisch erstarrt. Beim Einleiten von Chlor in Methylbutansulfonsäure, an der Sonne, entstehen Chlormethylbutansulfonsäure, $OH.SO_2Cl$ und Isoamylchlorid. Mit Jodtrichlorid entstehen bei 130°: Chlormethylbutansulfonsäure, $C_5H_9Cl_3$, $C_5H_8Cl_4$ und $OH.SO_2.Cl$. Bei Anwendung von überschüssigem Jodtrichlorid werden Dichlormethylbutansulfonsäure, Chlorkohlenstoffe, gechlortes Pentan und $OH.SO_2Cl$ gebildet (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 537). — $Ba(C_5H_{11}SO_3)_2$ (bei 100°). Blättchen. Löslich in 10 Thln. Wasser von 19° (E., G.). — $Cu.\bar{A}_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Tafeln (E., G.).

Chlorid $C_5H_{11}.SO_2Cl$. Destillirt nicht unzersetzt (ENGELHARDT, *J.* 1864, 505).

Chlormethylbutansulfonsäure (Chlorisoamylsulfonsäure) $C_5H_{11}ClSO_3 = C_5H_{10}Cl.SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor, an der Sonne, in Methylbutansulfonsäure oder beim Erhitzen dieser Säure mit (2/3 Mol.) Jodtrichlorid, im Rohr, auf 130° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 537). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Doppelsalze mit methylbutansulfonsaurem Baryum: $Ba(C_5H_{10}ClSO_3)_2 + Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 + 2H_2O$. — $Ba(C_5H_{10}Cl.SO_3)_2 + Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 + BaCl_2 + 2H_2O$.

6. Hexansulfonsäure (Hexylsulfonsäure) $C_6H_{14}SO_3 = C_6H_{13}.SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von (Petroleum-) Hexylmerkaptan (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 127, 192). — Syrup. — $Ba(C_6H_{13}SO_3)_2$ (bei 100°). Schuppen.

7. Normalheptansulfonsäure $C_7H_{16}SO_3$. *B.* Das Baryumsalz wird erhalten beim Behandeln von Normalheptylsulfoxyd $(C_7H_{15})_2SO$ mit Chlor, bei Gegenwart von Wasser (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72). Zugleich entstehen die Salze der Mono- und Dichlorsubstitutionsprodukte, die beim Auskrystallisiren Doppelsalze bilden (s. u.). — Schmilzt etwas über 15° (W., *J.* 1887, 1280). Beim Erhitzen auf 170° entstehen Trichlorheptansulfonsäure, Pentachlorönanthsäure und Hexachloroxyheptylsäure $C_7H_8Cl_6O_3$.

Chlorheptansulfonsäure $C_7H_{15}ClSO_3$. *B.* Aus Heptylsulfoxyd und Cl (s. o.) (SPRING, WINSSINGER). — $2Ba(C_7H_{14}ClSO_3)_2 + Ba(C_7H_{15}SO_3)_2$.

Dichlorheptansulfonsäure $C_7H_{14}Cl_2SO_3 = C_7H_{13}Cl_2.SO_3H$. *B.* Bei 7—8 stündiger Einwirkung von Cl auf Normalheptansulfonsäure im Sonnenlicht (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 70). — $Ba(C_7H_{13}Cl_2SO_3)_2$. — $2Ba(C_7H_{14}Cl.SO_3)_2 + Ba(C_7H_{13}Cl_2SO_3)_2$.

Trichlorheptansulfonsäure $C_7H_{13}Cl_3SO_3 = C_7H_{12}Cl_3.SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Normalheptansulfonsäure oder beim Erhitzen dieser Säure mit JCl_3 auf 170° (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 70). — Zersetzt sich, leicht beim Kochen mit Wasser, in H_2SO_4 und Chlorderivate des Heptans.

2. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_2 = C_nH_{2n+1}SO_2.SH$.

Die Alkalisalze dieser Säuren entstehen durch Eintragen der Sulfonsäurechloride in eine koncentrirte Lösung von Schwefelkalium, wobei zunächst sulfinsaures Salz gebildet wird. $C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.K + S + KCl = C_2H_5.SO_2.SK + KCl$. Sie entstehen auch beim Behandeln eines Gemisches von Sulfinsäuresalz und Alkalisulfid mit Jod (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1144). $C_2H_5.SO_2Na + Na_2S + J_2 = C_2H_5.SO_2.SNa + 2NaJ$. Durch Behandeln mit Alkylbromiden stellt man aus den Alkalisalzen die Ester dar. Diese entstehen auch bei der Oxydation von Merkaptanen oder Alkyldisulfiden mit verdünnter Salpetersäure

I. $2C_2H_5.SH + O = (C_2H_5)_2S_2 + H_2O$ und
II. $(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = C_2H_5.SO_2.SC_2H_5$.

Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen die Ester in Sulfonsäuren über: $C_2H_5SO_2.SC_2H_5 + H_2O + O_3 = 2C_2H_5.SO_3H$, — während sie durch Reduktionsmittel (Zink und Schwefelsäure) zu Disulfiden, resp. Merkaptanen reducirt werden. Von Schwefelkalium werden sie leicht verseift, unter Abscheidung von Merkaptanen (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3131). $C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5 + K_2S = C_2H_5.SO_2.SK + C_2H_5.SK$.

1. Methanthiosulfonsäuremethylester $(CH_3SO)_2 = CH_3.SO_2.SCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyldisulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), die mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 641). — Oel. Verhält sich ganz wie die analoge Aethylverbindung.

2. Aethanthiosulfonsäure $C_2H_5.SO_2.SH$. Das Natronsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Aethylsulfonsäurechlorid auf Schwefelnatrium (SPRING, *B.* 7, 1162). Es giebt mit PCl_5 ein Sulfid $(C_2H_5.SO_2)_2S_2$, resp. dessen Spaltungsprodukte (OTTO, RÖSSING, *B.* 24, 1156).

Aethylester $(C_2H_5SO)_2 = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Merkaptan mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 35, 343; KOPP, daselbst) oder von Aethyldisulfid mit verdünnter HNO_3 (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 641). Aus dem Kaliumsalz und Aethylbromid (R. OTTO, *B.* 15, 123). — Höchst unangenehm, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Destillirt unter starker Zersetzung bei 130—140°; spec. Gew. = **1,24**. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich **in** Ligroïn (Trennung von Aethyldisulfid u. s. w.). Beim Behandeln mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) entstehen Aethyldisulfid, äthansulfonsaures und äthansulfinsaures Salz $C_2H_5.SO_2K$ (PAULY, OTTO, *B.* 11, 2073). Wird von Zink und verdünnter H_2SO_4 zu Aethyldisulfid und dann zu Mercaptan reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, in äthansulfinsaures Zink und Zinkmercaptid (OTTO). $2C_2H_5.SO_2.SC_2H_5 + Zn_2 = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + (C_2H_5.S)_2Zn$.

3. Sulfonsäuren $C_nH_{2n}SO_3$.

1. Allylsulfonsäure, 1-Propylen-3-Sulfonsäure $C_3H_6SO_3 = CH_2{:}CH.CH_2.SO_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Allyljodid mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumsulfit entstehen Doppelsalze von Allylsulfonsäuresalz und KJ (RAD, *A.* 161, 218).

Dieselbe (?) **Propylensulfonsäure** entsteht aus Allylalkohol und $(NH_4)HSO_3$ bei 100° (ROSENTHAL, *A.* 233, 38). — Ba.$\bar{A}_2$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol.

2. Sulfocetensäure $C_{16}H_{32}SO_3$. Siehe S. 125.

4. Sulfonsäure $C_nH_{2n-2}SO_3$.

1. Allylensulfonsäure $C_3H_4SO_3 = C_3H_3.SO_3H$. Siehe Allylen S. 129.

5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_6 = C_nH_{2n}(SO_3H)_2$.

Die Disulfonsäuren entstehen: 1. beim Kochen der Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$ mit Alkalisulfitlösung; 2. bei der Oxydation der Thioglykole oder Alkylenrhodanide $C_nH_{2n}(CNS)_2$ mit Salpetersäure; 3. bei der Einwirkung von SO_3 auf die Sulfonsäuren der Fettsäuren: $CH_2(SO_3H).CO_2H + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2$ (daher auch bei der Einwirkung von SO_3 auf Säureamide oder Nitrile). Es sind sehr beständige, zweibasische Säuren.

1. Methandisulfonsäure (Methylendisulfonsäure, Disulfometholsäure, Methionsäure) $CH_4S_2O_6 = CH_2(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether (LIEBIG, *A.* 13, 35; WETHERILL, *A.* 66, 122; STRECKER, *A.* 100, 199) oder auf Diäthylsulfat (R. HÜBNER, *A.* 223, 208). Bei der Oxydation von $CH_2.CS_3$ (HUSEMANN, *A.* 126, 293). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid oder Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 133). Aus Essigsäure und SO_3HCl, neben Sulfoessigsäure (BAUMSTARK, *A.* 140, 82). Beim Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 290). Aus Chloroform und Kaliumsulfitlösung

bei 180° oder aus CHJ_3 und K_2SO_3 bei 150° (STRECKER, *A.* 148, 92). Beim Erhitzen von trichlormethansulfonsaurem Kalium mit Kaliumsulfit und etwas Wasser auf 120—130° (RATHKE, *A.* 161, 152). Entsteht, in kleiner Menge, bei anhaltendem Kochen von Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ oder äthantrisulfonsaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniumsulfit (MONARI, *B.* 18, 1349).$(SO_3.NH_4).CH_2.CH(SO_3.NH_4)_2 + (NH_4)_2SO_3 = 2CH_2(SO_3.NH_4)_2 + NH_3$. — *D.* Milchsäure oder milchsaures Calcium wird mit rauchender Schwefelsäure bis zur Entwickelung von SO_2 erhitzt. Man sättigt dann mit $BaCO_3$ (STRECKER). — BUCKTON und HOFMANN erhitzen 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_2. — Sehr zerfliefsliche Krystallnadeln. Sehr beständig; wird von Salpetersäure und Chlor nicht angegriffen.

Salze: BUCKTON, HOFMANN; STRECKER. — $(NH_4)_2.CH_2S_2O_6$. Grofse, rhombische Krystalle; mäfsig löslich in kaltem Wasser (B., H). — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle (MONARI). Elektrisches Leitungsvermögen; OSTWALD, *Ph. Ch.* 1,107. — $K_2.\bar{A}$. Lange Nadeln; löslich in 14 Thln. Wasser von 22° (B., H.). — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Zersetzt sich über 140°. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit $Pb(OH)_2$, in ein krystallisirtes, schwerlösliches basisches Salz über (S.). — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Blaue rhombische Säulen (S.). — $Ag_2.\bar{A}$. Dünne Blätter; unlöslich in absolutem Alkohol.

Chlormethandisulfonsäure $CH_3ClS_2O_6 = CHCl(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht, neben Sulfochloressigsäure, bei der Einwirkung von SO_3HCl auf Chloressigsäure (ANDREASCH, *M.* 7, 171). Bindet man die rohe Säure an Baryt, so krystallisirt erst sulfochloressigsaures Baryum aus, dann chlormethandisulfonsaures Baryum, das man, durch Lösen in kaltem Wasser, vom beigemengten chloressigsauren Baryum trennt. — Syrup, der im Vakuum zu sehr zerfliefslichen Nadeln erstarrt. Wird von Natriumamalgam in Methandisulfonsäure umgewandelt. — $Ba.CHClS_2O_6 + 4H_2O$. Feine, kaffeïnartige Nadeln. — $Ag_2.CHClS_2O_6$. Feine, seideglänzende Nadeln.

Brommethandisulfonsäure $CH_3BrS_2O_6 = CHBr(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von $CBr(SO_3K)_2.CHO$ (s. Disulfoessigsäure) mit Kaliumcarbonat (RATHKE, *A.* 161, 161). $CBr(SO_3K)_2.CHO + K_2CO_3 + H_2O = CHBr(SO_3K)_2 + KCHO_2 + KHCO_3$. Man neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

Nitromethandisulfonsäure $CH_3NS_2O_8 = CH(NO_2).(SO_3H)_2$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz beim Digeriren von Chlorpikrin mit koncentrirter Kaliumsulfitlösung (RATHKE, *A.* 161, 153). — $CH(NO_2).(SO_3K)_2$. Mikroskopische Blättchen; in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Giebt mit Bleiessig und Barytwasser, aber nicht mit $BaCl_2$, Niederschläge. Geht, beim Erhitzen mit Kaliumsulfitlösung, auf 180°, völlig in $CH(SO_3K)_3$ über (RATHKE, *A.* 167, 220).

2. Aethandisulfonsäuren $C_2H_6S_2O_6$.

1. **(s-)1,2($\alpha\beta$)-Aethandisulfonsäure (Aethylendisulfonsäure, Disulfoätholsäure)** $SO_3H.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Propionamid oder -nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 148). Bei der Oxydation von Aethylenrhodanid (BUFF, *A.* 100, 232) oder $C_2H_4.CS_3$ (HUSEMANN, *A.* 126, 272) oder $C_2H_4(SH)_2$ (*J.* 1862, 425) mit rauchender Salpetersäure. Beim Kochen von Aethylenbromid mit Kaliumsulfitlösung (BENDER, *A.* 148, 99). Entsteht in kleiner Menge bei anhaltendem Kochen von $CH_2Br.CHBr_2$ mit Ammoniumsulfitlösung (MONARI, *B.* 18, 1350). $CH_2Br.CHBr_2 + 3(NH_4)_2SO_3 + H_2O = C_2H_4(SO_3.NH_4)_2 + 2NH_4Br + HBr + (NH_4)_2SO_4$.

Sehr zerfliefsliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 104° (kor.) (MIOLATI, *A.* 262, 67). — Die neutralen Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr schwer, saure Salze darzustellen. Beim Schmelzen des Natronsalzes mit Aetzkali entstehen Acetylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682).

Salze: HUSEMANN. — $(NH_4)_2.C_2H_4S_2O_6$. Monokline Prismen. — $Na_2.\bar{A} + 2H_2O$. (BENDER; GUARESCHI, *G.* 9, 88; OTTO, *J. pr.* [2] 36, 438). Trikline Krystalle, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 4269 Thln. gewöhnlichen Alkohols bei 21° (G.). — $KH.C_2H_4S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. — $K_2.\bar{A}$. Vierseitige, monokline Prismen. Löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). — $Mg.\bar{A} + 3H_2O$. Monokline Prismen. — $Ca.\bar{A}$. Rhombische Täfelchen. — $Ba.\bar{A}$. Krystallisirt, aus heifser Lösung, wasserfrei in feinen, monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von 21° und in 35,1 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in kleinen, orthorhombischen Oktaëdern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. — $Zn.\bar{A} + 6H_2O$. Monokline Täfelchen. —

Hg.Ā + 6H_2O. Monokline, dünne Prismen. — Hg_2.A + H_2O. Krusten. — Pb.Ā + $1^1/_2H_2O$. Blättchen. — Cu.Ā + 4H_2O. Hellblaue, monokline Prismen. — Ag_2.Ā. Dünne, monokline Täfelchen; sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_2H_4S_2O_6$ + $AgH.C_2H_4S_2O_6$ + 12H_2O. Kugelige Aggregate (HUSEMANN).

Chlorid $C_2H_4S_2O_4Cl_2 = C_2H_4(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und (2 Mol.) PCl_5 (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmilzt bei 91° und verkohlt bei 150°. Gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Entwickelt, beim Kochen mit absolutem Alkohol, C_2H_5Cl und SO_2. Giebt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) PCl_5 auf 150 bis 160°, β-Chloräthansulfonsäurechlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ und mit (2 Mol.) PCl_5 bei 200° Aethylenchlorid u. a.

2. **1, 1** (αα-) **Aethandisulfonsäure** (**Aethylidendisulfonsäure**) $CH_3.CH(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ (Schmelzp.: 45—46°) oder Thialdin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *G.* 9, 75; *A.* 222, 302). — *D.* Man behandelt 10 g, in Wasser vertheiltes, Thialdin mit 30—35 g Zinkpermanganat und 300 g Wasser. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Baryt und entfernt nachher den gelösten Baryt durch CO_2. Die Lösung des erhaltenen Baryumsalzes wird durch Alkohol gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, gereinigt.

Stark saure, ölige Flüssigkeit; sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$, HNO_3 oder Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

$Na_2.C_2H_4S_2O_6$ + H_2O. Kleine, längliche, seideglänzende Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 24,5° in 6071 Thln. Alkohol (von etwa 90%). — K_2.Ā + 2H_2O. *D.* Man vertheilt 10 g Thialdin in Wasser und fügt die Lösung von 45 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser hinzu. Sobald Entfärbung der Lösung eingetreten ist, filtrirt man, koncentrirt das Filtrat und fällt es dann mit Alkohol. Der Niederschlag wird durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Baryt vom Kaliumsulfat befreit. Den überschüssigen Baryt entfernt man durch CO_2; die Lösung wird dann koncentrirt, durch Essigsäure neutralisirt und mit absolutem Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Kaliumsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Wird aus der wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, in langen, prismatischen, wasserfreien Nadeln gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung, mit 2H_2O in grofsen, durchsichtigen Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,56 Thln. Wasser von 17°. — Mg.Ā + 5H_2O. — Ca.Ā. — Ba.Ā + 3H_2O. Glänzende Tafeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird das Salz durch Alkohol ausgefällt, so hält es $3^1/_2$ H_2O (G.) oder 4H_2O (MAUZELIUS). Krystallisirt aus heifsen Lösungen mit 1H_2O (M.). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 8,95 Thln. Wasser von 17° und in 7,65 Thln. Wasser von 22,5°. — Cd.Ā + 2H_2O. — Cu.Ā + H_2O. — Ag_2.Ā + H_2O. Feine Nädelchen; sehr leicht löslich in Wasser (MAUZELIUS, *B.* 21, 1551). Krystallisirt auch wasserfrei.

Dimethylester $C_4H_{10}S_2O_6 = C_2H_4S_2O_6(CH_3)_2$ Oel (MAUZELIUS, *Privatmitth.*).

Diäthylester $C_6H_{14}S_2O_6 = C_2H_4S_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (MAUZELIUS). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Natriumäthylat und C_2H_5J, ein Salz $C_2H_5.C(CH_3)(SO_3.Na)_2$.

3. Propandisulfonsäuren (Propylendisulfonsäure, Disulfopropiolsäure $C_3H_8S_2O_6$.

1. ***1, 2-Propandisulfonsäure*** $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.SO_3H$. *B.* Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 153). Aus Buttersäure und SO_3HCl bei 140° (BAUMSTARK, *A.* 140, 83). Beim Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit 10 Thln. einer gesättigten wässerigen Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (MONARI, *B.* 18, 1344). — Syrup; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Na_2.Ā + H_2O (aus Wasser). Mikroskopische Krystalle (M.). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. — $Ba.C_3H_6S_2O_6$. Mikroskopische Krystalle (B., H.). Schwer löslich in Wasser. Wird bei 200° nicht verändert. — Pb.Ā (BAUMSTARK).

2. ***1, 3-Propandisulfonsäure (Trimethylendisulfonsäure)*** $SO_3H.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8 Thln. einer gesättigten Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (MONARI, *B.* 18, 1345). — Krystallisirt (über H_2SO_4) in feinen, langen Nadeln. Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — Na_2.Ā + $4^1/_2H_2O$. Lange, prismatische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Ba.Ā + 2H_2O. Spitze Prismen (aus Wasser). Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. Wird durch Alkohol wasserfrei ausgeschieden.

4. Säuren $C_4H_{10}S_2O_6$.

1. ***Methyläthylmethandisulfonsäure, 3-Methylpropan-3, 3-Disulfonsäure*** $CH_3.C(C_2H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behan-

deln von 1, 1-Aethandisulfonsäureester $CH_3.CH(SO_3.C_2H_5)_2$ mit Natriumäthylat und C_2H_5J (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). Man verseift den Ester durch konz. Aetzbarytlösung und stellt aus dem Baryumsalze das Kupfersalz dar. — Aeufserst zerfliefsliche Prismen. — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in starkem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 19,8 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Grofse Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Leicht lösliche Nädelchen.

2. ***2-Methylpropan-1, 2-Disulfonsäure, Isobutandisulfonsäure*** $(CH_3)_2CH(SO_3H).CH_2.SO_3H$. *B.* Aus Isobutylenbromid und Na_2SO_3 (HAGELBERG, *B.* 23, 1089). — Syrup. — $Ba.C_4H_8S_2O_6$. Drusen (aus Alkohol).

6. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_3O_9$.

1. Methantrisulfonsäure (**Methintrisulfonsäure**) $CH_4S_3O_9 = CH(SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium mit 6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° (THEILKUHL, *A.* 147, 134). Aus nitromethandisulfonsaurem Kalium (oder Chlorpikrin) und Kaliumsulfitlösung bei 180° (RATHKE, *A.* 167, 219). — Die freie Säure bildet lange Nadeln. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol. Starke Säure. — $K_3.CHS_3O_9 + H_2O$. Kleine Prismen (R.). — $Ca_3(CHS_3O_9)_2 + 12H_2O$. Kurze Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. Krystallisirt unverändert aus verdünnter Salzsäure. — Aus dem Calciumsalz wird durch Bleizucker ein krystallinisches, schwer lösliches, basisches Bleisalz gefällt.

2. 1,1,2-Aethantrisulfonsäure (Aethenyltrisulfonsäure) $C_2H_6S_3O_9 = SO_3H.CH_2.CH(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht, neben Aethanoldisulfonsäure $OH.C_2H_3(SO_3H)_2$, und Methandisulfonsäure $CH_2(SO_3H)_2$, beim Kochen von Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ mit Ammoniumsulfit (MARONI, *B.* 18, 1346). Man zerlegt das Produkt mit Baryt und erhält, beim Verdunsten, zunächst Krystalle von $Ba.CH_2(SO_3)_2$ und $(C_2H_3S_3O_9)_2Ba_3$, die man in Natronsalze umwandelt. Oder man verdampft das Produkt der Einwirkung von $(NH_4)_2SO_3$ auf $C_2H_3Br_3$ und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Aus dem Alkohol krystallisirt $C_2H_3S_3O_9(NH_4)_3$. — Erstarrt über H_2SO_4 zu einer strahligen Masse, die aus langen und grofsen, hexagonalen Tafeln besteht und an der Luft zerfliefst. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhalten: siehe das Baryumsalz.

$(NH_4)_3.\bar{A}$. Klare, grofse Prismen (aus Wasser). — $Na_3.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, sechsseitige Tafeln. — $Ba_3(C_2H_3S_3O_9)_2 + 5^1/_2H_2O$. Oktaëder (aus Wasser); krystallisirt aus Alkohol mit $3^1/_2H_2O$ in kleinen Nadeln. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit $(NH_4)_2SO_3$ unter Bildung von Salzen der Säuren $OH.C_2H_3(SO_3H)_2$ und $CH_2(SO_3H)_2$.

3. 1,2,3-Propantrisulfonsäure (Glycerintrisulfonsäure) $C_3H_8S_3O_9 = CH_2(SO_3H).CH(SO_3H).CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung (SCHAEUFFELEN, *A.* 148, 117). — $Ba_3(C_3H_5S_3O_9)_2$ Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich.

7. Sulfonsäuren der Alkohole.

Die primären Alkohole verbinden sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu sehr beständigen Sulfonsäuren. $CH_3.CH_2.OH + SO_3 = CH_2(SO_2.OH).CH_2.OH$. Die Salze dieser Säuren sind ebenfalls sehr beständig und zersetzen sich erst in hoher Temperatur. Dieselben Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Aether zweiatomiger Alkohole: $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + KHSO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH$; — $CH_2Cl.CH_2.OH + K_2SO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH + KCl$ und durch Oxydation der halbgeschwefelten Glykole: $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2SO_3H$.

Bei der Addition von SO_3 an Alkohole, verbindet sich der Schwefel des SO_3 nicht mit dem Rest $CH_2(OH)$, sondern mit dem, neben diesem Reste befindlichen Kohlenstoffatome. $CH_3.CH_2.OH + 2SO_3 = CH_3.CH_2.O.SO_2.OH + SO_3 = OH.SO_2.CH_2.CH_2.O.SO_2.OH$. Durch weiteres Behandeln mit SO_3 kann man noch ein ferneres Molekül SO_3 an die Alkoholsulfonsäuren anlagern: $C_2H_4(OH)(SO_3H) + SO_3 = C_2H_3(OH)(SO_3H)_2$.

In der Methylreihe sind sogar Sulfonsäuren von Merkaptanen bekannt. Dieselben entstehen natürlich nicht bei der Einwirkung von SO_3 auf Merkaptane (s. d.).

1. Oxymethansulfonsäure, Methanolsulfonsäure $CH_4SO_4 = OH.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus Holzgeist und rauchender Schwefelsäure (MAX MÜLLER, *B.* 6, 1031). — Die freie Säure

krystallirt und ist sehr beständig. — Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen.

Eine damit isomere Säure entsteht nach JAZUKOWITZSCH (*Z.* 1871, 235) beim Erhitzen von trichlormethansulfonsaurem Kali mit Kalilösung auf 120°: $3CCl_3.SO_3K + 16KHO = CH_2SO_4K_2 + 9KCl + 2K_2CO_3 + 2K_2SO_4 + 7H_2O$. — Das Kaliumsalz $CH_2K_2SO_4$ ist in Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt in Krusten, reagirt neutral und giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag von $BaSO_4$. Die freie Säure existirt nicht, sie zerfällt in CO, H_2SO_4 . . .

Theoretisch kann es keine mit der Methanolsulfonsäure isomere Säure geben.

Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf Holzgeist ein. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Säure $CH(SO_3H)_2(O.SO_3H)$, die aber, schon beim Kochen mit Wasser, zerfällt in H_2SO_4 und

Methanoldisulfonsäure $CH_4S_2O_7 = OH.CH.(SO_3H)_2$. Die Säure ist zweibasisch und sehr beständig (MÜLLER, *B.* 6, 1032). — $CH_2S_2O_7.K_2$. Nadeln. — Das Baryumsalz wird aus dem Kalisalz, durch Fällen mit $BaCl_2$, erhalten.

Methanoltrisulfonsäure $CH_4S_3O_{10} = OH.C(SO_3H)_3$. *B.* Versetzt man eine Lösung von methylmerkaptantrisulfonsaurem Kali mit Brom, so krystallisirt das Kaliumsalz der Methanoltrisulfonsäure $C(OH)(SO_3K)_3 + H_2O$ in Nadeln aus (ALBRECHT, *A.* 161, 139). $C(SH)(SO_3K)_3 + 8Br + 5H_2O = C(OH)(SO_3K)_3 + 8HBr + H_2SO_4$. — Die freie Säure ist eine äufserst zerfliefsliche Krystallmasse. Sie giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion. — $(NH_4)_3.C(OH)(SO_3)_3$. Dünne Tafeln. — Das Kaliumsalz löst sich bei 21° in 81 Thln. Wasser. Aus seiner heifsen Lösung wird durch $BaCl_2$ das Baryumsalz $[C(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$, in Blättchen gefällt. — $2Hg_3(CHS_3O_{10})_2.3HgO + 15H_2O$. — $2Pb_3.A_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 8H_2O$. — $4K_3.CHS_3O_{10} + Pb(CS_3O_{10}.K_3)_2 + 6H_2O$. Würfel. — $Ag_3.CHS_3O_{10} + H_2O$. Nadeln; äufserst leicht löslich in heifsem Wasser.

Methanthioldisulfonsäure, Methylmerkaptandisulfonsäure $CH_4S_3O_6 = SH.CH(SO_3H)_2$ entsteht beim Kochen der freien Methylmerkaptantrisulfonsäure oder ihres Bleisalzes mit Essigsäure (ALBRECHT, *A.* 161, 134). $C(SH)(SO_3H)_3 + H_2O = CH(SH)(SO_3H)_2 + H_2SO_4$. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Sie fällt Chlorbaryum und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Trisulfonsäure). — $CH(SH)(SO_3K)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten. — $[CH(SO_3)_2.S]_2Pb_3. + 8H_2O$. Kleine Nadeln.

Methanthioltrisulfonsäure, Methylmerkaptantrisulfonsäure $CH_4S_4O_9 = SH.C(SO_3H)_3$. *B.* Beim anhaltenden Kochen von CS_2 mit einer Lösung von Kaliumsulfit: $CS_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + K_2S + KHO$. Bei der Einwirkung von $CSCl_2$ auf eine Lösung von K_2SO_3 (ALBRECHT, *A.* 161, 146). $CSCl_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 2KCl + KHO$. Beim Eintragen von Perchlormethylmerkaptan CCl_4S in eine kalt gehaltene, koncentrirte Lösung von Kaliumsulfit. Beim Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Krystallbreis aus Wasser erhält man grofse trikline Krystalle des Kaliumsalzes $C(SH)(SO_3K)_3 + 2H_2O$ (ALBRECHT, *A.* 161, 129). $CSCl_4 + 4K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 4KCl + KHSO_4$. — Die freie, syrupförmige Säure ist leicht zersetzbar; sie giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — $(NH_4)_3.CHS_4O_9 + H_2O$. Dünne Blättchen. — Das Kaliumsalz (s. oben) löst sich bei 12° in 52 Thln. Wasser. Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig.

Dichlormethanolsulfinsäure, Dichloroxymethansulfinsäure $CH_2Cl_2SO_3 = OH.CCl_2.SO_2H$. Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einwirkung von wässeriger Cyankaliumlösung auf Trichlormethansulfonsäurechlorid (LOEW, *Z.* 1868, 518). $CCl_3.SO_2Cl + KCN + H_2O = CCl_2(OH).SO_2K + CNCl + HCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung einer Lösung von KCN in absolutem Alkohol auf $CCl_3.SO_2Cl$ (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 288). — Die freie Säure krystallisirt in zerfliefslichen Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Liefert mit PCl_5 ein flüssiges Chlorid, aus welchem durch Anilin das Anilid $OH.CCl_2.SO_2.NH.C_6H_5$ entsteht (M.). — $CHCl_2.SO_3K$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge werden KCl und K_2SO_3 gebildet.

2. Isäthionsäure, 1-Aethanol-2-Sulfonsäure $C_2H_6SO_4 = OH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (MAGNUS, *A.* 32, 251). $C_2H_6S_2O_7 + H_2O = C_2H_6SO_4 + H_2SO_4$. Bei der Einwirkung von SO_3 auf absoluten Alkohol, Aether (MAGNUS, *A.* 6, 163), oder äthylschwefelsauren Baryt (MEVES, *A.* 143, 196). Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Kaliumdisulfitlösung auf 100° (ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, *Z.* 1868, 342). $(CH_2)_2O + HSO_3K = CH_2(OH).CH_2.SO_3K$. Beim Erhitzen von salzsaurem Glykol mit Kaliumsulfitlösung auf 180° (COLLMAN, *A.* 148, 107). $CH_2(OH).CH_2Cl + KSO_3K = CH_2(OH).CH_2.SO_3K + KCl$. Bei der Oxydation von Thioglykol mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 260). $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$. Beim Kochen von Aethylenbromid

oder Aethylenchlorobromid mit einer wässerigen Lösung von Na_2SO_3 (JAMES, *Soc.* 43, 43). $C_2H_4.Br_2 + Na_2SO_3 + H_2O = C_2H_5SO_4.Na + NaBr + HBr$. — *D.* Man leitet bei 0° und unter fortwährendem Drehen 15 Thle. SO_3 in 13 Thln. absoluten Aether, gießt dann in viel Wasser und wäscht die abgeschiedene Oelschicht des Diäthylsulfats mit Wasser bis zu neutraler Reaktion. Sie wird dann rasch über Vitriolöl im Vakuum getrocknet und hierauf abermals, in gleicher Weise, mit SO_3 behandelt. Die wässerigen Flüssigkeiten werden anhaltend mit Wasser gekocht, dann mit $BaCO_3$ neutralisirt und eingedampft. Erst krystallisirt methionsaures Baryum und dann isäthionsaures Baryum (R. HÜBNER, *A.* 223, 211; vgl. LIEBIG, *A.* 13, 32; STEMPNEWSKY, *Ж.* 14, 96). — Man mengt trockenes äthylschwefelsaures Baryum mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäureanhydrid, verjagt den Ueberschuss des Anhydrids durch Erwärmen im Wasserbade und kocht die Masse einige Stunden mit Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch $BaCO_3$ entfernt, die Lösung mit K_2CO_3 genau ausgefällt und eingedampft. Alkohol zieht nun reines isäthionsaures Kalium aus (MEYES). — Man sättigt SO_3HCl mit Aethylen und zerlegt das gebildete Aethionsäurechlorid durch Kochen mit Wasser (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 254).

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Syrup, der beim Stehen über H_2SO_4 zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Wird von CrO_3 zu Sulfoessigsäure oxydirt. Isäthionsäure zeichnet sich von der isomeren Aethylschwefelsäure durch große Beständigkeit aus. Ihre Salze können ohne Zersetzung mit Wasser gekocht werden. Bei 200° verlieren sie Wasser und gehen in diisäthionsaure Salze über. Bei 250° liefert das Baryumsalz außerdem sulfoessigsaures Baryum (CARL, *B.* 14, 65).

Salze: REGNAULT, *A.* 25, 33. — Das Ammoniaksalz schmilzt bei 130° und geht bei 230—240° in diisäthionsaures Ammoniak über; daneben entsteht ein Salz $C_4H_9S_2O_7.NH_4$ (CARL, *B.* 12, 1604). — $C_2H_5SO_4.K$. Rhombische Säulen oder Blättchen, die zwischen 300—350° schmelzen. Giebt, mit Kali geschmolzen, Acetylen, neben Wasserstoff und Kaliumsulfit (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). — $(C_2H_5SO_4)_2Ba$. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 771). Blättchen, in Wasser leicht löslich; löslich in 16,4 Thln. Alkohol (von 60 %) bei 14° (CARL). Schmelzp.: 320°. — $(C_2H_5SO_4)_2Cu + 2H_2O$. Grüne Oktaëder. — $Ag.C_2H_5SO_4$. Stark perlmutterglänzende Nadeln. Sehr hygroskopisch.

Verbindungen von Isäthionsäuresalzen mit Schwefelsäureestern (ENGELCKE, *A.* 218, 270). — Verbindungen mit Dimethylsulfat $Na.C_2H_5SO_4+(CH_3)_2SO_4$. *D.* Man reibt 100 g Natriumisäthionat mit 67 g H_2SO_4 zusammen und versetzt das homogene Gemisch mit überschüssigem, absolutem Holzgeist. Nach mehrtägigem Stehen wird vom Glaubersalz abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, neutralisirt mit Soda und fällt die Lösung mit absolutem Alkohol. Das alkoholische Filtrat dieses Niederschlages destillirt man ab, trocknet den Rückstand bei 80° und krystallirt ihn endlich aus siedendem, absolutem Alkohol um. — Seideglänzende, monokline Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft. Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 80°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Holzgeist, Isäthionsäure und Natriumdisulfat. Wird durch Vitriolöl und Zusatz von Holzgeist nicht zerlegt. Fällt man eine wässerige Lösung des Salzes durch $2HFl.SiFl_4$ und neutralisirt die saure Flüssigkeit durch Aetzbaryt, so resultirt ein Salz $2Ba(C_2H_5SO_4)_2 + (CH_3)_2SO_4$.

Verbindungen mit Diäthylsulfat. $Na.C_2H_5SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$. *D.* Wie die homologe Verbindung mit Methylsulfat (E.). — Krystalle. Das trockene Salz zersetzt sich bei 65°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, analog der Methylverbindung. Zerfließt an feuchter Luft. Das entsprechende, sehr unbeständige Baryumsalz liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz $2(C_2H_5SO_4)_2Ba + (C_2H_5)_2SO_4$ in seideglänzenden Krystallen.

Aethylester $C_4H_{10}SO_4 = OH.C_2H_4.SO_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STEMPNEWSKY). — Syrup. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

Isäthionsäurechlorid $C_2H_5SO_3Cl = OH.CH_2.CH_2.SO_2Cl$. *B.* Entsteht, wahrscheinlich neben isomeren Körpern, bei der Einwirkung von SO_3 auf Aethylchlorid oder von SO_3HCl auf Aethylen (PURGOLD, *B.* 6, 504). — Von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid oder $SO_3.HCl$ wird es in Aethionsäurechlorid $SO_4H.CH_2.CH_2.SO_2Cl$ übergeführt (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Einwirkung von SO_3HCl auf Aethylen: BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566.

Beim Behandeln von isäthionsaurem Kali mit PCl_5 entsteht das Chlorid der β-Chloräthansulfonsäure $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ (S. 372). Lässt man auf dieses Chlorid Natriumalkoholat einwirken, so resultirt das Natronsalz der Isäthionäthyläthersäure $CH_2(OC_2H_5).CH_2.SO_3Na$.

Isäthionäthyläthersäure (Aethoxyläthansulfonsäure) $C_4H_{10}SO_4 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 2-Chloräthansulfonchlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ und überschüssigem Natriumalkoholat (BUCHANAN, *Z.* 1867, 700; R. HÜBNER, *A.* 223, 218). Man zerlegt das erhaltene Natronsalz mit Alkohol und H_2SO_4, kocht die Lösung der

freien Säure mit Wasser und neutralisirt dann mit $BaCO_3$. — Dicker Syrup. Krystallisirt bei längerem Stehen. Spec. Gew. = 1,359 bei 21°. — Verbindung mit Aethylschwefelsäure s. unten. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2} H_2O$. Kleine Säulen. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen, und von denen 1 Thl. sich bei 15° in 37 Thln. absolutem Alkohol löst. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Aufserordentlich löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blassgrünblaue Blättchen.

Aethylester $C_6H_{14}SO_4 = C_4H_9SO_4.C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chloräthansulfonchlorid und 2 Mol. alkoholfreiem Natriumalkoholat (R. Hübner, *A.* 223, 220). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,168 bei 15°. Nicht destillirbar.

Verbindung mit Aethylschwefelsäure $C_6H_{16}S_2O_8 = C_2H_5O.C_2H_4.SO(OH)\langle{}^{O}_{O}\rangle SO(OH).OC_2H_5$. *B.* Beim Uebergiefsen des Natriumsalzes der Isäthionäthyläthersäure (5,6 g) mit (7,0 g) H_2SO_4 und absolutem Alkohol (R. Hübner, A. 223, 224). Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt mit $PbCO_3$. — Die freie Säure kann in verdünnter, wässeriger Lösung kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden, zerfällt aber bei längerem Kochen in Isäthionäthyläthersäure, H_2SO_4 und Alkohol. Die Salze sind in Wasser äufserst löslich. Im trockenen Zustande zersetzen sie sich oberhalb 90°; ihre wässerige Lösung kann aber unzersetzt im Wasserbade verdampft werden. — $(NH_4)_2.C_6H_{14}S_2O_8$. — $Na_2.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Seideglänzende Schuppen. — $Zn.\bar{A} + 5H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Pb.\bar{A}$. Feine, kurze Nadeln. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blassblaue Schuppen.

Chlorisäthionsäure $C_2H_5ClSO_4 = OH.C_2H_3Cl.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Dichloräthansulfonsäure $C_2H_3Cl_2.SO_3H$ mit Baryt (Spring, Winssinger, *B.* 15, 446). — $Ba(C_2H_4ClSO_4)_2$. Dünne, rhombische Tafeln. — $Ag.\bar{A}$.

Diisäthionsäure $C_4H_{10}S_2O_7 = O(CH_2.CH_2.SO_3H)_2$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240°. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) gereinigt (Carl, *B.* 12, 1604; vgl. Seyberth, *A.* 7, 391). Das Baryumsalz bildet sich beim Erhitzen von isäthionsaurem Baryum auf 190 bis 210° (Carl, *B.* 14, 65). — $(NH_4)_2.C_4H_8S_2O_7$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_4H_8S_2O_7 + H_2O$. Tafeln. 1 Thl. löst sich in 979,4 Thln. Alkohol (60%) bei 40°.

Säure $C_4H_{10}S_2O_7 = SO_2\langle{}^{CH_2.CH_2.OH}_{O.CH_2.CH_2.SO_3H}$ (?). *B.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240° und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammoniak auskrystallisirt ist (Carl, *B.* 12, 1606). — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_4H_9S_2O_7$ reagirt sauer und ist äufserst hygroskopisch.

Säuren $C_2H_6S_2O_7$. 1. ***Aethanol-1,2-Disulfonsäure (Oxyäthandisulfonsäure)*** $OH.CH(SO_3H).CH_2.SO_3H$. *B.* Isäthionsaures Kali wird mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt (Meyes, *A.* 143, 196). — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. — $C_2H_4S_2O_7.K_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1868, 271). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol; schwärzt sich erst über 300°. — $C_2H_4S_2O_7.Ba$ (bei 100°). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Dieselbe (?) **Oxyäthandisulfonsäure** entsteht, in kleiner Menge, neben anderen Säuren, bei anhaltendem Kochen von Bromäthylenbromid mit Ammoniumsulfitlösung (Monari, *B.* 18, 1347). Zur Abscheidung der Säure benutzt man den Umstand, dass das Baryumsalz in Wasser sehr leicht löslich und in Alkohol unlöslich ist. — $(NH_4)_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse, helle, prismatische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. — $Na_2.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Grofse, lange Prismen. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, als Krystallpulver gefällt.

2. ***Aethionsäure*** $OH.SO_2.O.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether oder absoluten Alkohol, neben Isäthionsäure; aus Carbylsulfat und Wasser (Magnus, *P.* 27, 378; 47, 514). Aus Diäthylsulfat $(C_2H_5)_2SO_4$ und SO_3 (R. Hübner, *A.* 223, 208). — *D.* Aus dem Chlorid (durch Sättigen von SO_3HCl mit C_2H_4 bereitet) und Wasser. — Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie rasch in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. Die Salze sind beständiger als die Säure; sie krystallisiren schwer und zersetzen sich beim Kochen. — $Na_2.C_2H_4S_2O_7 + H_2O$. — $K_2.C_2H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.C_2H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 10 Thln. Wasser bei 20°. Wird aus der wässerigen Lösung schon durch wenig absoluten Alkohol gefällt (Unterschied von isäthionsaurem Baryt).

Anhydrid der Aethionsäure (Carbylsulfat) $C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix} CH_2.O.SO_2 \\ CH_2.SO_2 \end{matrix} \rangle O$. *B.* Durch direkte Vereinigung von Aethylen und Schwefelsäureanhydrid; aus SO_3 und absolutem Alkohol (REGNAULT, *A.* 25, 32; MAGNUS, *P.* 47, 509). — Strahlige Krystalle; Schmelzp.: 80°. Zerfließt an der Luft unter Bildung von Aethionsäure.

Chlorid $C_2H_5S_2O_6Cl = SO_4H.C_2H_4.SO_2Cl$. *B.* Entsteht, neben Aethylschwefelsäurechlorid, bei der Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl oder von C_2H_4 auf SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen im Vakuum.

3. Derivate des Propylalkohols.

Chlorhydrinsulfonsäure $C_3H_7ClSO_4 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.SO_3H$ (?). *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 126). — Syrup. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Das Natriumsalz geht, bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit, in glycerindisulfonsaures Natrium über (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 94). — $Na.C_3H_6ClSO_4 + 2H_2O$. Große monokline Krystalle. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in vier- und sechsseitigen, rhombischen Tafeln mit $1H_2O$. Nach PAZSCHKE krystallisirt es stets mit $^1/_2 H_2O$. — $Ca(C_3H_6ClSO_4)_2 + 6H_2O$. — $Ba(C_3H_6ClSO_4)_2 + H_2O$. Schiefrhombische Tafeln. — $Pb(C_3H_6ClSO_4)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_6ClSO_4 + 3H_2O$. Nadeln.

2-Propanol-1, 3-Disulfonsäure (Glycerindisulfonsäure) $C_3H_8S_2O_7 = CH_2(SO_3H).CH(OH).CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfit (SCHAEUFFELEN, *A.* 148, 111). Aus Epichlorhydrin und überschüssigem Natriumsulfit (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 86). — Syrup.

Salze: SCHAEUFFELEN. — $K_2.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich. — $Pb.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Große Krystalle; in Wasser sehr löslich. — $Ag_2.C_3H_6S_2O_7$. Warzen. Unlöslich in absolutem Alkohol.

4. Butanol-3-Sulfonsäure, α-Oxy-γ-Butansulfonsäure $C_4H_{10}SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei der Reduktion von Butyraldehydsulfonsäure $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam und H_2SO_4 (HAUBNER, *M.* 12, 553). — $Na.C_4H_9SO_4$ (bei 150°). Hygroskopische Krystallmasse. Bei der Destillation mit CaO entstehen Crotylalkohol C_4H_8O und Butylalkohol.

Butanol-1, 3-Disulfonsäure, Hydroxybutandisulfonsäure $C_4H_{10}S_2O_7 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH(OH).SO_3H$. *B.* Man leitet SO_2 bei 0° in eine Lösung von 1 Thl. Crotonaldehyd in (10 Thln.) Wasser (HAUBNER, *M.* 12, 543). — Geht, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, in Butyraldehydsulfonsäure über. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Baryumsalzes entsteht Sulfobuttersäure $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CO_2H$. — $Ba.C_4H_8S_2O_7 + 3H_2O$. Amorph.

5. Isoamylisäthionsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{10}(OH).SO_3H$. *B.* Aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und SO_3 (SCHWARZ, *B.* 3, 691). — Das Baryumsalz $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2$ krystallisirt und ist beständig.

Eine isomere Säure entsteht aus Amylenchlorhydrin $C_5H_{10}(OH).Cl$ und Na_2SO_3. — Die Säure zersetzt sich beim Abdampfen. Ihr Barytsalz krystallisirt schlecht, das Kupfersalz in Blättern (FALK, *J. pr.* [2] 2, 272).

6. Derivate des Methylpropyläthols $C_6H_{14}O$. 1. **2-Methylpentanol-2-Sulfonsäure, Hexylalkoholsulfonsäure** $C_6H_{14}SO_4 = C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CH_2.OH$. *B.* Bei der Reduktion von Methylpropylacetaldehydsulfonäure $C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CHO$ durch Natriumamalgam (LUDWIG, *M.* 9, 670). — Na.Ā. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Methylpropyläthol und Methyläthylallylalkohol $C_6H_{12}O$.

2. **2-Methylpentanol-1,2-Disulfonsäure, Oxyhexandisulfonsäure** $C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CH(OH).SO_3H$. Siehe Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$.

8. Sulfonsäure der mehratomigen Alkohole.

I. Dioxybutandisulfonsäure $C_4H_{10}S_2O_8 = (OH)_2.C_4H_6(SO_3H)_2$. *B.* Bei einigem Stehen des Erythrit-Anhydrides $C_4H_6O_2$ (Siedep.: 138°) mit einer konc. Lösung von $NaHSO_3$ scheidet sich das Salz $Na_2.C_4H_8S_2O_8$ aus (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3237). — Die freie Säure

krystallisirt aus Alkohol in zerfließlichen, feinen Nadeln. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Die Salze sind sehr beständig. — $Na_2.C_4H_8S_2O_8 + H_2O$. Glänzende, flache Prismen. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 22° in 8.4 Thln Wasser. Unlöslich in Alkohol.

2. Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. *B.* Bei der Oxydation von Dithioglycerin $C_3H_8S_2O$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 234). — Zerfließliches Gummi. Die Salze sind meist zerfließlich. Das Baryumsalz giebt mit überschüssigem PCl_5: Trichlorhydrin, $SOCl_2$, $POCl_3$ u. s. w. Die freie Säure wird von verdünnter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinsulfonsäure oxydirt.

$Ba.C_6H_{10}S_3O_{10}$. — $Pb.C_6H_{10}S_3O_{10}$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.C_6H_{10}S_3O_{10}$.

VIII. Selen- und Tellurderivate.

A. Selenide und Telluride.

Die Selenverbindungen entsprechen den Merkaptanen und Sulfiden. Vom Tellur sind nur den Letzteren analoge Derivate bekannt. Beide Reihen von Körpern sind in Bildungsweise und Verhalten den Schwefelverbindungen analog. Während aber die Oxyde der Sulfide indifferent sind, zeigen die Oxyde der Selenide und Telluride einen ausgesprochen basischen Charakter. Die Selen- und Tellurderivate nähern sich dadurch den metallorganischen Verbindungen.

1. Methylselenid $C_2H_6Se = (CH_3)_2Se$. *D.* Man destillirt eine Lösung von Na_2Se (durch Eintragen von P_2Se_5 in Natronlauge bereitet) mit $K(CH_3)SO_4$ (JACKSON, *A.* 179, 1). — Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58,2°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Giebt mit $PtCl_4$ einen Niederschlag von $2(CH_3)_2Se.PtCl_4$, der aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt. — Bildet mit koncentrirter HNO_3: $(CH_3)_2SeO.HNO_3$ — Prismen, bei 90,5° schmelzend. Die wässerige Lösung des Nitrats erzeugt mit HCl einen Niederschlag von $(CH_3)_2SeCl_2$ — blätterige Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp.: 59,5°. — $(CH_3)_2SeBr_2$. Gelbe Blätter, Schmelzp.: 82°. — $(CH_3)_2SeJ_2$.

Trimethylseleninjodid $(CH_3)_3SeJ$ entsteht aus Benzyldiselenid und CH_3J, in der Wärme (JACKSON). — $[(CH_3)_3SeCl]_2.PtCl_4$. Rothe Oktaëder.

Methyldiselenid $C_2H_6Se_2 = (CH_3)_2Se_2$. *B.* Aus K_2Se_2 und $K(CH_3)SO_4$ (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 5; RATHKE, *A.* 152, 211). — Röthlichgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in verdünnter HNO_3; die Lösung, mit HCl verdunstet, giebt Krystalle von $(CH_3.SeO.OH)Cl)_2$ (?). Wird von konc. HNO_3 zu Methanselinsäure CH_4SeO_2 oxydirt.

2. Selenmerkaptan $C_2H_6Se = C_2H_5.SeH$. *B.* Aus KHSe und $Ca(C_2H_5.SO_4)_2$ (WÖHLER, SIEMENS, *A.* 61, 360). — Flüssig; nicht in reinem Zustande erhalten. Siedet weit unter 100°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Von widrigem Geruch. Verbindet sich lebhaft mit HgO.

Aethylselenid $C_4H_{10}Se = (C_2H_5)_2Se$. *D.* Wie $(CH_3)_2Se$ (RATHKE, *A.* 152, 210). Das rohe Aethylselenid wird mit Aetzkalilösung, $C_2H_5KSO_4$ und etwas Phosphor destillirt (PIEVERLING, *A.* 185, 331). — Siedep.: 108°; riecht nicht unangenehm. In Wasser unlöslich. Die Lösung des Aethylselenids in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl einen Niederschlag von flüssigem $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Dieses Chlorid bildet mit wässerigem NH_3 ein krystallisirtes Oxychlorid $[(C_2H_5)_2Se]_2OCl_2$.

Aethylselenid verbindet sich mit C_2H_5J zu krystallisirtem **Triäthylseleninjodid** $(C_2H_5)_3SeJ$ (PIEVERLING). Die daraus mit Ag_2O bereitete Base reagirt stark alkalisch und bildet krystallisirbare Salze. — Ein in dünnen Blättern krystallisirendes Doppelsalz $2(C_2H_5)_3SeCl.ZnCl_2$ entsteht aus $Se(C_2H_5)_2Cl_2$ oder $SeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (RATHKE, *A.* 152, 210). — $[(C_2H_5)_3SeCl]_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (SCHIMPER, *J.* 1877, 315).

Aethyldiselenid $C_4H_{10}Se_2 = (C_2H_5)_2Se_2$. *B.* Aus $K.C_2H_5.SO_4$ und K_2Se_2 (RATHKE, *A.* 152, 212; vgl. JOY, *A.* 86, 35). — Höchst widrig riechende, röthlichgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 186°.

Die Lösung desselben in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl monokline Krystalle $(C_2H_5)_2Se_2O_2(OH)_2Cl_2 = 2C_2H_5.SeO(OH)Cl$. (RATHKE, *A.* 152, 219, giebt die unwahrscheinliche Formel $C_2H_5.SeO_2H.HCl$). Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden durch SO_2 zu Aethyldiselenid reducirt.

Diamidodiäthyl-β-diselenid $C_4H_{12}N_2Se_2 = [NH_2.CH_2.CH_2.Se—]_2$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 180° von (10 g) Diäthyl-β-Diseleniddiphtalaminsäure mit (40 ccm) konc. HCl (COBLENTZ, *B.* 24, 2135). — $C_4H_{12}N_2Se_2.2HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 188°. — Pikrat $C_4H_{12}N_2Se_2.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 178°.

Diamidodipropyl-γ-Diselenid $C_6H_{16}N_2Se_2 = [NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.Se—]_2$. *B.* Aus Dipropyl-γ-Diseleniddiphtalaminsäure und konc. HCl bei 180° (COBLENTZ, *B.* 24, 2136). — $C_6H_{16}N_2Se_2.2HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 170°. — Pikrat $C_6H_{16}N_2Se_2.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Orangerothe Krystalle. Schmelzp.: 165°.

Aethylendiselenid $C_2H_4.Se_2$ oder $[C_2H_4Se_2]_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Aethylenselencyanid $C_2H_4(SeCN)_2$ mit alkoholischem Kali (HAGELBERG, *B.* 23, 1092). — Pulver. Schmelzp.: 130,5°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Eisessig.

Trimethylendiselenid $C_3H_6Se_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.Se\\ \vdots\\ CH_2.Se\end{matrix}\right.$ oder $[C_3H_6.Se_2]_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Trimethylenselencyanid mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (HAGELBERG, *B.* 23, 1090). — Schmelzp.: 54,5°. Unlöslich in Aether, ungemein löslich in CH_3J und $C_2H_4.Br_2$.

3. Methyltellurid $C_2H_6Te = (CH_3)_2Te$. *B.* Aus K_2Te und $(CH_3.SO_4)_2Ba$ (WÖHLER, DEAN, *A.* 93, 233). Das Jodid $(CH_3)_2TeJ_2$ entsteht sehr leicht aus Tellur und Methyljodid bei 80° (DEMARÇAY, *Bl.* 40, 100).

Blassgelbes, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 82°. Wird durch Salpetersäure oxydirt zu $(CH_3)_2TeO.HNO_3$. Aus der salpetersauren Lösung fällt Salzsäure krystallisirtes, bei 97,5° schmelzendes $(CH_3)_2TeCl_2$. — Salze: HEEREN, *J.* 1861, 566. — $(CH_3)_2TeO$. $(CH_3)_2TeBr_2$. — $(CH_3)_2TeBr_2$. Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 89°. — $2(CH_3)_2Te.H_2SO_4$. — $2(CH_3)_2Te.H_2CO_3$.

4. Aethyltellurid $C_4H_{10}Te = (C_2H_5)_2Te$. *B.* Aus K_2Te und $K(C_2H_5)SO_4$ (WÖHLER, *A.* 84, 69; vgl. *A.* 35, 111; MALLET, *A.* 79, 223). Man destillirt mehrmals im Kohlensäurestrom und fängt den bei 137—140° übergehenden Antheil auf (MARQUARDT, MICHAELIS, *B.* 21, 2045). — Rothgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137—138° (M., M.). In Wasser kaum löslich; oxydirt sich an der Luft. Salpetersäure bildet $(C_2H_5)_2TeO.HNO_3$, das in monoklinen Krystallen anschiefst. Koncentrirte HCl fällt aus der Lösung des Nitrates das ölige Chlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Wässeriges Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das in sechsseitigen Prismen krystallisirende Oxychlorid $[(C_2H_5)_2Te]_2Cl_2O$. Letzteres giebt, beim Behandeln mit Ag_2SO_4, ein krystallisirtes Sulfat $[(C_2H_5)_2Te]_2.H_2SO_4$. — Das freie Oxyd entsteht aus dem Chlorid mit Ag_2O. Es reagirt alkalisch, ist aber sehr unbeständig. Durch SO_2 wird es leicht zu $(C_2H_5)_2Te$ reducirt. — Salze: HEEREN, *J.* 1861, 565.

Triäthyltellurchlorid $C_6H_{15}ClTe = (C_2H_5)_3TeCl$. *B.* Beim Eintröpfeln einer ätherischen Tellurtetrachloridlösung in eine ätherische Zinkäthyllösung (MARQUARDT, MICHAELIS, *B.* 21, 2043). Man löst, nach dem Abdestilliren des Aethers, in verd. Salzsäure, fällt das Zink mit Na_2CO_3, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Zerfliefsliche Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkäthyl, Tellurdiäthyl und C_4H_{10}.

Triäthyltellurbromid $C_6H_{15}BrTe = (C_2H_5)_3TeBr$. *B.* Aus Triäthyltellurjodid und AgBr (MARQUARDT, MICHAELIS, *B.* 21, 2046). — Zerfliefsliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in H_2O und Alkohol. Unlöslich in Aether.

Triäthyltellurjodid $C_6H_{15}TeJ = (C_2H_5)_3TeJ$. Aethyltellurid verbindet sich bei 50° mit C_2H_5J (BECKER, *A.* 180, 263; CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 50; MARQUARDT, MICHAELIS, *B.* 21, 2044). — Das Jodid bildet monokline Tafeln und Säulen. Schmelzp.: 92°. Die mit Ag_2O daraus erhaltene Base ist alkalisch und wenig beständig.

5. Isoamyltellurid $C_{10}H_{22}Te = (C_5H_{11})_2Te$. Rothgelbe, übelriechende Flüssigkeit. Siedep.: 198°. — Derivate: WOEHLER, DEAN, *A.* 97, 1.

B. Derivate der selenigen Säure und der Selensäure.

I. Derivate der selenigen Säure.

1. Methanselinsäure $CH_4SeO_2 = CH_3.SeO.OH$. *B.* Bei der Oxydation von Methyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$ mit konc. Salpetersäure (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 6). — Krystalle; schmilzt bei 122°; zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung $CH_3.SeO_2H.HCl$. — $CH_3.SeO_2.Ag$. Prismen.

2. Aethanselinsäure $C_2H_6SeO_2 = C_2H_5.SeO_2H$. *B.* Aus $(C_2H_5)_2Se_2$ und HNO_3 (RATHKE, *A.* 152, 216). — Die Verbindung $C_2H_5.SeO_2H.HCl$ bildet grofse, monokline Krystalle.

2. Derivate der Selensäure.

1. Methandiselensäure, Diselenometholsäure $CH_4Se_2O_6 = CH_2(SeO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Selencyanmethylen $CH_2(SeCN)_2$ mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, *B.* 7. 1281). — Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Blei- und Silbersalz unlöslich.

2. Aethandiselensäure, Diselenoätholsäure $C_2H_6Se_2O_6 = SeO_3H.CH_2.CH_2.SeO_3H$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Selencyanäthylen mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, *B.* 7, 1280). — Sehr zerfliefslich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab. — $Ba.C_2H_4Se_2O_6$. Löslich in heifsem Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich.

IX. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren).

Der Säurecharakter in den organischen Verbindungen wird durch die Carboxylgruppe CO_2H bedingt, insofern der Wasserstoff des Carboxyls besonders leicht durch Metalle vertreten werden kann, wodurch Salze entstehen. Die organischen Säuren, mit geringer Anzahl von Kohlenstoffatomen (die Kohlensäure ausgenommen), stehen, was Salzbildung anbetrifft und auch andere Reaktionen, den Mineralsäuren kaum nach. Ist in einer Säure ein Carboxyl zweimal vorhanden (Dicarbonsäuren), so hat man es mit einer zweibasischen Säure zu thun, bei drei Carboxylen mit einer dreibasischen u. s. w. Eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ (aufser der Ameisensäure) besteht demnach aus einem Alkoholradikal und der Carboxylgruppe.

$$CH_3.CO_2H \text{ Essigsäure} = CH_4 + CO_2.$$

Man kann sich die Säuren auch gebildet denken durch Addition von CO_2 an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Daraus folgt unmittelbar, dass die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ Isomerieverhältnisse zeigen müssen, ähnlich denen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. Die Alkohole entstehen durch Austausch von H gegen OH in den Kohlenwasserstoffen und ebenso die Säuren durch Austausch von H gegen CO_2H; für eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ mit n-Atomen Kohlenstoff, sind demnach ebenso viele Isomere möglich, als es Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit n-Atomen Kohlenstoff giebt. Die Isomerie der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ fängt also bei den Säuren mit vier Atomen Kohlenstoff an. Säuren $C_5H_{10}O_2$ muss es vier geben, Säuren $C_6H_{12}O_2$ — 8, Säuren $C_7H_{14}O_2$ — 17, Säuren $C_8H_{16}O_2$ — 38 u. s. w.

CH_3	$CH_2.CO_2H$	CH_3
$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H.CO_2H$
$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_3$
Propan	Buttersäure	Isobuttersäure.

Die Isomerie der Säuren ist einzig durch die Strucktur des mit dem Carboxyl verbundenen Alkoholradikals bedingt. Ist das Carboxyl an ein primäres Alkoholradikal $R.CH_2.CO_2H$ gebunden, so kann man die Säure als eine primäre oder normale bezeichnen. Enthält die Säure die Gruppe $R_2.CH.CO_2H$, so ist sie als sekundäre und

bei $R_3.C.CO_2H$ als tertiäre zu bezeichnen. Säuren von der Form $R_2.CH(CH_2)_n.CO_2H$ werden als Isosäuren bezeichnet. $(CH_3)_2.CH.CO_2H$ — Isobuttersäure.

In den organischen Säuren kann der Sauerstoff des Carboxyls ganz oder theilweise durch Schwefel vertreten werden; der Wasserstoff im Alkoholradikal kann vertreten werden durch: Cl, Br, J, O, OH, SH, SO_3H, NH_2, NO, NO_2, CN. Sind die Kohlenstoffatome im Alkoholradikal dichter gebunden, so resultiren ungesättigte Säuren.

$CH_3.CH_2.CO_2H$	$CH_2:CH.CO_2H$
Propionsäure	Akrylsäure.

Von den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ finden sich sehr viele in der Natur. So kommt die Ameisensäure frei in den Ameisen und den Brennnesseln vor, die Isovaleriansäure in der Valerianawurzel. Am häufigsten finden sich diese Säuren an Alkohole gebunden in der Natur; z. B. die Essigsäure, an Oktylalkohol gebunden, im Heracleumöl. Der verbreitetste Alkohol ist aber das Glycerin, und mit Glycerin verbunden finden sich, besonders die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit höherem Kohlenstoffgehalt, in den Fetten, fetten Oelen und in Wachsarten. Daher überhaupt die Bezeichnung „Fettsäuren" für die Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Die Fettsäuren sind die wasserstoffreichsten Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff; man bezeichnet sie daher als „gesättigte". Die Fettsäuren entstehen: 1. durch Oxydation (mit Chromsäure u. s. w.) der primären Alkohole. Hierbei geht die Gruppe $CH_2.OH$ in CO.OH über. $CH_3.CH_2.OH + O_2 = CH_3.CO_2H + H_2O$. Als Zwischenprodukte werden hierbei Aldehyde $C_nH_{2n}O$ gebildet.

2. Durch Zerlegung der Alkylcyanide mit Alkalien oder Säuren (besonders H_2SO_4). In diesem Falle entsteht aus einem Alkohole mit n-Kohlenstoffatomen eine Säure mit n + 1 Kohlenstoffatomen: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$.

3. Durch direkte Vereinigung von CO_2 mit Natrium- oder Kaliumalkylen. $CH_3.K + CO_2 = CH_3.CO_2K$.

4. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Säuren. Dieses gelingt bei einigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ durch Behandeln derselben, in wässeriger Lösung, mit Natriumamalgam; allgemeiner aber durch starkes Erhitzen von ungesättigten Säuren mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. $C_5H_8O_2 + 2HJ = C_5H_9JO_2 + HJ = C_5H_{10}O_2 + J_2$. Beim Schmelzen mit Kali liefern diese Säuren Fettsäuren von kleinerem Kohlenstoffgehalte. $C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = C_{16}H_{31}O_2.K + C_2H_3O_2.K + H_2$.

5. Aus den Hydroxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. $CH_3.CH(OH).CO_2H + 2HJ = CH_3.CHJ.CO_2H + HJ + H_2O = CH_3.CH_2.CO_2H + J_2 + H_2O$.

6. α-Dialkylirte-β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerfallen, bei der Destillation, in Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Aldehyd. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$.

7. Durch Behandeln der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (oder deren Ester) mit starker Kalilauge. $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH_3.CO_2K + CH_3.CH_2.CO_2K + C_2H_5.OH$.

8. Durch Erhitzen von primären Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}.NO_2$ mit koncentrirter Salzsäure auf 140° (s. S. 201). $CH_3.CH_2.NO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O$.

9. Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, in welchen beide Carboxylgruppen am selben Kohlenstoffatome haften, zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$.

$$CH_3.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Aber auch mehrere andere zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ erleiden die gleiche Zersetzung, wenn man sie, mit etwas Uranoxyd versetzt, an die Sonne stellt.

$$CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Beim Erhitzen der Baryumsalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ mit Natriummethylat $CH_3.ONa$ auf 300° erfolgt die Spaltung jener Säuren in CO_2 und Säuren $C_nH_{2n}O_2$ ganz allgemein (Mai, *B.* 22, 2136).

10. Durch Anlagerung von Kohlenoxyd. Aetznatron verbindet sich bei 160° leicht mit CO zu ameisensaurem Natrium. Ebenso vereinigen sich die Alkoholate $CH_3O.Na$ und $C_2H_5.ONa$ mit CO zu Essigsäure, resp. Propionsäure. Ist dem Alkoholat ein Salz beigemengt, so resultiren kohlenstoffreichere Säuren, z. B. bei der Einwirkung von CO auf ein Gemenge von $CH_3.ONa$ und Natriumacetat: Propionsäure und die Säure $C_8H_{16}O_2$, — bei der Einwirkung auf ein Gemenge von $C_2H_5.ONa$ und Natriumacetat: Buttersäure, die Säure $C_6H_{12}O_2$ und daneben noch ungesättigte Säuren und Ketone (Geuther, *A.* 202, 288). Beim Ueberleiten von CO über ein, auf 180° erhitztes, Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ entstehen: freier Isoamylalkohol, die Ketone $C_8H_{16}O$ und $C_{13}H_{26}O_2$, Ameisensäure, Isovaleriansäure, Isoönanthsäure, Oxyäthenylisoönanthsäure $C_9H_{16}O_3$, sowie die Säuren $C_{12}H_{22}O_2$ und $C_{11}H_{18}O_4$ (Poetsch, *A.* 218, 56).

Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ können wieder in Alkohole übergeführt werden: 1. indem man den Säuren zunächst ein Sauerstoffatom entzieht und den gebildeten Aldehyden zwei Atome Wasserstoff zufügt.

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} \quad \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} \quad \underset{\text{Weingeist.}}{CH_3.CH_2.OH}$$

2. Man stellt aus dem Ammoniaksalz der Säure das Nitril dar, führt dies (durch Zink und Schwefelsäure) in eine Alkoholbase über und zerlegt letztere mit salpetriger Säure.

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH_3.CO_2.NH_4} - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3.CN}$$

$$CH_3.CN + 4H = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2} \text{ und } CH_3.CH_2.NH_2 + HNO_2 = CH_3.CH_2.OH + N_2 + H_2O$$

Die primären Alkoholbasen können viel leichter aus den nächst höheren Säureamiden bereitet werden.

3. Man lässt auf ein Gemenge von Säure und Säurechlorid Natriumamalgam einwirken.

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.CO.Cl} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3CH_3.CO.OH} + 4Na = CH_3.CH_2.OH + NaCl + 3CH_3.CO_2Na$$

4. Durch Glühen der Calciumsalze stellt man aus den Säuren Ketone dar und behandelt diese mit Natriumamalgam, wodurch sekundäre Alkohole entstehen.

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 = C_3H_6O + CaCO_3 \text{ und } C_3H_6O + H_2 = C_3H_7.OH.$$

5. Beim Glühen der Calciumsalze der Säuren mit ameisensaurem Calcium werden die entsprechenden Alkohole (PAGLIANI) und Aldehyde gebildet (siehe Aldehyde).

6. Vielleicht giebt das Verhalten der Silbersalze gegen Jod ein Mittel ab, um allgemein Säuren in kohlenstoffärmere Alkohole überzuführen (BIRNBAUM, *A.* 152, 111).

$$2CH_3.CO_2Ag + 2J = \underset{\text{Essigsäuremethylester}}{CH_3.CO_2.CH_3} + 2AgJ + CO_2 \text{ und}$$

$$CH_3.CO_2.CH_3 + KHO = \underset{\text{Holzgeist.}}{CH_3.OH} + CH_3.CO_2K$$

In der Reihe der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ steigt der Siedepunkt bis zum Gliede $C_{10}H_{20}O_2$ ziemlich regelmäſsig. Das specifische Gewicht nimmt dagegen ab. Die Anfangsglieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die höheren fest, und bei letzteren steigt meistens der Schmelzpunkt. Die niederen Säuren sind mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar; mit steigendem Kohlenstoffgehalte nimmt die Löslichkeit stetig ab; die höheren Glieder sind in Wasser völlig unlöslich.

Beim Glühen mit Natronkalk oder BaO zerfallen die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. $CH_3.CO_2H = CO_2 + CH_4$. Diese Reaktion gelingt aber gut nur bei den kohlenstoffärmeren Säuren; bei den kohlenstoffreicheren Säuren entstehen hierbei wesentlich Ketone. $(C_{17}H_{35}.CO_2)_2Ba = BaCO_3 + CO(C_{17}H_{35})_2$. Destillirt man jedoch die Baryumsalze jener Säuren mit Natriummethylat $CH_3.ONa$, im Vakuum, so resultiren wesentlich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Säuren $C_nH_{2n}O_2$ von höherem Molekulargewicht werden von P_2O_5 (bei 220°) in Ketone übergeführt.

Die Silbersalze einbasischer Säuren zerfallen, beim Glühen, nach der Gleichung: $2Ag.C_nH_{2n-1}O_2 = 2nAg + (2n-1)C_nH_{2n}O_2 + CO_2 + (n-1)C$ (IWIG, HECHT, *B.* 19, 242; KACHLER, *M.* 12, 338).

Fettsäuren mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen, die ein tertiär gebundenes Wasserstoffatom enthalten, werden bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure derartig oxydirt, dass das Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoff in Hydroxyl übergeht und eines der mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Alkyle zu Carboxyl oxydirt wird (BREDT, *B.* 14, 1785).

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CO_2H + O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CO_2H + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CO_2H + O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

Normal konstituirte Fettsäuren zeigen ein solches Verhalten nicht. Normalbuttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ und Normalcapronsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ liefern bei der Oxydation Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.

Die Fettsäuren verbinden sich direkt mit Chlorcalcium zu gut krystallisirten, äuſserst zerflieſslichen Verbindungen, welche durch Wasser und Alkohol sofort zerlegt werden.

Verdunstet man eine Chlorcalciumlösung mit Buttersäure über Kalk, so entsteht eine Verbindung von $CaCl_2$ mit Buttersäure und Calciumbutyrat (LIEBEN, *M.* 1, 919).

Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° werden die Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} umgewandelt (vgl. S. 99).

Elektrolyse der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ s. S. 95. — Diffusion der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in Luft u. s. w.: WINKELMANN, *P.* [2] 26, 105.

Die Neutralisationswärme der Säuren $C_3H_6O_2$—$C_6H_{12}O_2$ von der Formel —$CH_2.CO_2H$ ist konstant = 14,3—14,6 Cal. Dagegen ist die Neutralisationswärme der Isobuttersäure $(CH_3)_2.CH.CO_2H$ nur = 13,9 u. jene der Trimethylessigsäure = $(CH_3)_3.C.CO_2H$ = 13,7 Cal.; der Ameisensäure CH_2O_2 = 13,3 und der Essigsäure = 13,4 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 801).

Innere Reibung der wäsesrigen Lösungen von Natronsalzen organischer Säuren: LAUENSTEIN, *Ph. ch.* 9, 417.

Für den Krystallwassergehalt der Salze giebt SALZER (*A.* 223, 4) folgende Regeln: 1. Wenn eine einbasische Säure, aufser dem neutralen Salze, auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle mit zunehmendem Säuregehalt geringer. Das neutrale Natriumacetat hält $3H_2O$, das saure blos $1H_2O$.

2. Die basischen Salze einer organischen Säure halten weniger Krystallwasser als die neutralen.

$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ $Pb(C_2H_3O_2)_2.PbO + H_2O$
$Bi_2(C_2O_4)_3 + 7^1/_2 H_2O$ $OH.Bi(C_2O_4) + {}^1/_4 H_2O$.

3. In den Salzen einer mehrbasischen Säure wächst die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle in dem Mafse, als der Wasserstoff (im CO_2H oder SO_3H) durch Metalle vertreten wird.

Konstitution der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. 1. Die Konstitution der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ lässt sich ermitteln durch Erhitzen derselben mit Brom und rothem Phosphor. Nur Säuren, die neben dem CO_2H noch ein Wasserstoffatom besitzen, liefern hierbei das Bromid einer gebromten Säure (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2210).

2. Man untersucht die Esterbildung der Säuren s. S. 390.

Die relative Affinitätsgröfse der Säuren lässt sich ermitteln durch Bestimmung der in der Zeiteinheit durch die Säuren invertirten Menge von Rohrzucker (OSTWALD, *J. pr.* [2] 29, 385; 31, 307). Bemerkenswerth ist, dass die Glykolmethyläthersäure $CH_3O.CH_2.CO_2H$ (13,5) und die Glykoläthyläthersäure (11,7) als stärkere Säuren auftreten als die Glykolsäure $OH.CH_2.CO_2H$ (11,4); ebenso die Methyläthermilchsäure $CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$ (11,8) stärker als die Milchsäure (10,3). — Experimentaluntersuchungen über den Einfluss von Neutralsalzen und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 32; SPOHR, *J. pr.* [2] 33, 265; *Ph. Ch.* 2, 194.

Bestimmung der Affinitätsgröfsen der Säuren: LELLMANN, SCHLIEMANN, *A.* 270, 208.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Säuren sind dem elektrischen Leitungsvermögen derselben proportional (OSTWALD, *J. pr.* [2] 30, 93, 228). Das Leitungsvermögen der Säuren nähert sich, bei steigender Verdünnung, einem Grenzwerthe. Dieser beträgt etwa 100 für eine einbasische Säure, $^1/_2$.100 für eine zweibasische und $^1/_3$.100 für eine dreibasische Säure. In verdünnten Lösungen trifft also die Elektrolyse immer nur ein vertretbares Wasserstoffatom und nicht sämmtliche; die Ionen einer dreibasischen Säure $R.H_3$ sind nicht R und H_3, sondern H und RH_2. Bei steigender Verdünnung beginnt aber bei einer zweibasischen Säure das zweite und bei einer dreibasischen Säure das zweite, eventuell dritte Wasserstoffatom sich am Transport der Elektricität zu betheiligen (OSTWALD, *J. pr.* [2] 31, 454).

Alle Oxydations- und Reduktionsvorgänge werden durch die Gegenwart freier Säuren proportional deren Affinitätscoëfficienten beschleunigt (OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 127).

Trennung homologer Fettsäuren.

a. Nichtflüchtige Säuren. Man bereitet eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der Säuren und fällt sie partiell durch eine koncentrirte wässerige Lösung von Magnesiumacetat, so dass jedesmal nur etwa $^1/_{20}$ der gelösten Säuren gefällt wird (HEINTZ, *J. pr.* 66, 1). Die ersten Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure. Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker (PEBAL, *A.* 91, 141) anwenden. Zuletzt setzt man, vor dem Fällen, der Lösung etwas Ammoniak zu. Bei Anwendung von Magnesiumacetat werden selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt. Man wendet dann, sobald $Mg(C_2H_3O_2)_2$ keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man zunächst, durch Aether, Bleisalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ auszieht.

Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender, verdünnter Salzsäure zerlegt, der Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt und die Säuren von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Zuweilen bedarf es einer erneuerten, partiellen Fällung.

Eine Säure ist als rein zu betrachten, wenn ihr Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht ändert, und wenn bei partieller Fällung mit $Mg(C_2H_3O_2)_2$ aus den Niederschlägen Säuren mit gleichem Schmelzpunkt resultiren (Heintz). Ein Gemisch homologer Säuren zeigt meist einen niedrigen Schmelzpunkt (Heintz, *A.* 92, 295).

Ein Gemisch von

100 Thln. Stearinsäure	und	0 Thln. Palmitinsäure	schmilzt bei	69,2°
90 „ „	„	10 „ „	„ „	67,2°
70 „ „	„	30 „ „	„ „	62,9°
50 „ „	„	50 „ „	„ „	56,6°
30 „ „	„	70 „ „	„ „	55,1°
10 „ „	„	90 „ „	„ „	60,1°
0 „ „	„	100 „ „	„ „	62°.

Dabei erstarren nur die reinen Säuren schuppig-krystallinisch, Gemenge aber undeutlich-krystallinisch.

b. **Flüchtige Säuren** werden durch partielles Neutralisiren getrennt. Man theilt die Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali, giebt den andern hinzu und destillirt. Hierbei bemächtigt sich die höher siedende Säure vorzugsweise des Kalis. Ueberwiegt in dem Gemenge die höher siedende Säure, so bleibt dieselbe rein im Retortenrückstand. Ist mehr von der flüchtigeren Säure vorhanden, so enthält das Destillat dieselbe in reinem Zustande. Ist in dem Säuregemisch Essigsäure vorhanden, so bleibt dieselbe stets als saures Kaliumacetat zurück (Liebig, *A.* 71, 355).

Buttersäure und Isovaleriansäure konnten nach diesem Verfahren nicht getrennt werden (Veiel, *A.* 148, 163). — Bei der Destillation eines wässerigen Gemenges von 3 g Essigsäure, 4 g Buttersäure und 3 g Capronsäure destillirt (mit den Wasserdämpfen) erst die Capronsäure, dann die Buttersäure und zuletzt die Essigsäure über (Fitz, *B.* 11, 46). Das Destilliren eines Gemisches von Säuren mit Wasser ist zur Trennung der Säuren geeignet; stets destillirt die Säure mit höherem Molekulargewicht zunächst über (Hecht, *A.* 209, 319). Man unterhält, während der Destillation, durch Nachgiefsen, das Wasser stets auf gleichem Niveau.

Bei kleinen Mengen Säure ist es bequemer und exakter, die Säuren mit Silbercarbonat fraktionnirt zu sättigen. Man erhält zunächst das Salz der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Erlenmeyer, Hell, *A.* 160, 296).

Die Reinheit der Säuren CH_2O_2 bis $C_6H_{12}O_2$ kann man dadurch sehr genau prüfen, dass man je 2 ccm derselben in Wasser bis zu 110 ccm löst und die Lösung aus einem Kolben von $^1/_4$ l destillirt. Man fängt je 10 ccm des Destillats getrennt auf und titrirt dieselben mit Kalkwasser. Sind die Säuren homogen, so ändert sich der Gehalt an Säure in den Destillaten stetig (Duclaux, *A. ch.* [6] 8, 542; vgl. *A. ch.* [5] 3 u. 14).

Um die Basicität einer Säure zu bestimmen, d. h. die im Molekül der Säure enthaltene Anzahl von Carboxylgruppen trägt F. Fuchs (*M.* 9, 1135) eine gewogene Menge (50 mg) in eine mit H_2S übersättigte verdünnte Natronlauge ein und bestimmt die Menge des entwickelten H_2S gasometrisch oder durch Titriren mit Jodlösung. Das Hydroxyl im Kerne der Säuren ist hierbei ohne Wirkung auf das NaHS. Eine Säure $OH.C_6H_4.CO_2H$ entwickelt aus 1 Mol. NaHS nur ein Mol. H_2S.

Nomenklatur der Säuren. Säuren ohne Seitenketten erhalten denselben Namen wie der entsprechende Kohlenwasserstoff (mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen), unter Anhängung der Endsylbe: „Säure“.

CH_4	$H.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	$\overset{4}{C}O_2H.\overset{3}{C}H_2.\overset{2}{C}H_2.\overset{1}{C}O_2H$
Methan	Methansäure	Butansäure	Butan-1, 4-Disäure.

Bei Säuren mit Seitenketten dient die längste darin vorkommende Kohlenstoffkette als Ausgangspunkt.

$$\overset{5}{C}H_3.\overset{4}{C}H_2.\overset{3}{C}H(CH_3).\overset{2}{C}H_2.\overset{1}{C}O_2H \qquad \overset{5}{C}H_3.\overset{4}{C}H_2.\overset{3}{C}H(CO_3H).\overset{2}{C}H_2.\overset{1}{C}H_3$$

3-Methylpentansäure — Pentan-3-Carbonsäure.

Säureester. Die organischen Säuren verbinden sich, ganz wie die unorganischen Säuren, mit Alkoholen zu zusammengesetzten Aethern (Estern). Die Darstellung dieser

Ester geschieht, wie S. 318 für die unorganischen Säuren angegeben ist. Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit organischen Säuren verbinden, sind von MENSCHUTKIN (Ж. 9, 316, 346; 10, 278; *A*. 195, 334) untersucht worden. Wie schon früher (S. 317) erwähnt, gelingt es nie, eine totale Vereinigung von Alkoholen und Säuren zu bewirken, stets bleibt ein Theil dieser Körper unverbunden. Unter günstigen Umständen nähert man sich blos einem „Grenzzustande". Was dort für die Mineralsäuren angeführt wurde, hat auch für die organischen Säuren Giltigkeit. Erhitzt man z. B. gleiche Moleküle Essigsäure und Alkohol genügend lange auf 154°, so wird der Grenzzustand beim Holzgeist in 48—72 Stunden, beim Weingeist in 72 und bei den übrigen Alkoholen nicht früher als in 96 Stunden erreicht. Von dem angewandten Säure- und Alkoholgemisch sind dann 66,57% (Weingeist) bis 80,39% (Cetylalkohol) in Verbindung getreten. Der Grenzwerth steigt also bei den homologen Alkoholen, ist aber bei isomeren Alkoholen gleicher Konstitution (primäre, sekundäre oder tertiäre) gleich (Butylalkohol = 67,30, — Isobutylalkohol = 67,38). Die Menge des in der ersten Stunde gebildeten zusammengesetzten Aethers (die Anfangsgeschwindigkeit) ist bei den primären und normalen Alkoholen eine ziemlich konstante (46,59—46,95%). Nur der Holzgeist zeigt eine gröfsere Anfangsgeschwindigkeit (55,6). Diese ist relativ am gröfsten bei den niederen Homologen und nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Bei den ungesättigten Alkoholen ist der Grenzwerth ein geringerer.

Die gesättigten sekundären Alkohole verhalten sich gegen Essigsäure im Allgemeinen wie die primären, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit eine kleinere. Der Grenzwerth ist bei den gesättigten, sekundären Alkoholen ein kleinerer (58,66—62,03%) (M., Ж. 11, 24; *A*. 197, 193).

Bei den ungesättigten sekundären Alkoholen nimmt die Anfangsgeschwindigkeit ab.

Bei den gesättigten tertiären Alkoholen ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr gering (0,81—2,15%). Der Grenzwerth wird rasch erreicht, meist schon nach 24 Stunden. Der weitere Verlauf der Aetherifikation ist aber ein komplicirter, weil die gebildeten zusammengesetzten Aether zum Theil in freie Säure, C_nH_{2n} und Wasser zerlegt werden, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Die Acetate der ungesättigten tertiären Alkohole sind beständiger, es wird weniger Alkylen gebildet, und dem entsprechend wächst der Grenzwerth, je mehr sich die Alkohole von der Grenze entfernen (Grenzwerth von $C_8H_{16}O$ — 4,72%; von $C_8H_{14}O$ — 5,36%) (MENSCHUTKIN, Ж. 10, 367; *A*. 197, 203).

Den obigen analoge Erscheinungen bietet das Verhalten der Alkohole gegen trockne Oxalsäure. Beim Erhitzen primärer Alkohole mit dieser Säure entsteht viel mehr des Oxalsäureesters als beim Erhitzen mit dem isomeren sekundären Alkohol (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* 83, 688). Tertiäre Alkohole werden durch Oxalsäure einfach in Alkylene und Wasser gespalten (C., D., *Bl.* 29, 490).

Mathematische Formel für die Berechnung des Grenzwerthes: HOFF, *B*. 10, 669; THOMSEN, *P*. 138, 65 und *B*. 10, 1023; GULDBERG, WAAGE, *J. pr.* [2] 19, 81; SCHWAB, *R*. 2, 53.

Das Verhalten verschiedener Säuren zu einem und demselben (Isobutyl-)Alkohol führte zu folgenden Resultaten (MENSCHUTKIN, Ж. 11, 345):

Die Säuren mit primärem Alkoholradikal ($R.CH_2.CO_2H$) haben die gröfste absolute und relative Anfangsgeschwindigkeit; die Säuren mit tertiärem Alkoholradikal ($R_3C.CO_2H$) die geringste. Die Werthe für die Säuren mit sekundärem Alkoholradikal ($R_2CH.CO_2H$) liegen dazwischen. Die Säuren mit tertiärem Alkyl ätherificiren sich überhaupt äufserst langsam und verlangen, um bis zur Grenze zu gelangen, vier- bis fünfmal mehr Zeit als die Säuren mit primärem Alkyl.

Bei den Säuren gleicher Struktur (z. B. $R.CH_2.CO_2H$) sinkt die Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht.

Der Grenzwerth nimmt zu mit steigendem Molekulargewicht; er ist bei den Säuren mit sekundärem und tertiärem Alkyl gröfser als bei den Säuren mit primärem Alkyl.

Drückt man den Grenzwerth nicht durch Procente der angewandten Substanzen aus, sondern direkt, wieviel Gewichtstheile von 1 Mol. einer jeden Substanz in Verbindung getreten sind, so ergeben sich neue Gesichtspunkte. Von 100 Thln. der angewandten Essigsäure z. B. sind beim Grenzzustande 67,38 Thle. in Verbindung getreten, von 60 Thln. (1 Mol.) also $\frac{67{,}38.60}{100} = 40{,}42$ Thle. Für alle homologen Säuren von gleicher Struktur (normale Säuren), nimmt der (Gewichts-)Grenzwerth konstant um 10,29 zu, für jedes folgende Glied (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 25, 193, 203).

Dieselbe Regelmäfsigkeit findet sich wieder, wenn man ebenso die vom Molekulargewicht der verschiedenen Alkohole mit einer und derselben Säure, beim Grenzwerth, in Verbindung getretenen Mengen vergleicht. Natürlich können dabei nur Alkohole von

gleicher Struktur mit einander verglichen werden. So ist z. B. für Essigsäure und Normalalkohole der Gewichtsgrenzwerth:

		Differenz
C_2H_6O	30,62	
		9,49
C_3H_8O	40.11	
		9,75
$C_4H_{10}O$	49,86	

Mittel = 9,62.

Auch für die Anfangsgeschwindigkeiten (z. B. in den Alkohol- und Essigsäuregemischen) gilt die obige Regelmäßigkeit. Die größte Geschwindigkeitskonstante besitzt der Methylalkohol. Je mehr Methylgruppen an die Stelle von Wasserstoff treten, je größer das Alkyl (eines primären Alkohols) ist, desto kleiner wird die Konstante. Bei sekundären Alkoholen ist die Konstante kleiner als bei isomeren primären Alkoholen und noch kleiner bei isomeren tertiären Alkoholen. Ebenso fällt die Konstante bei abnehmendem Wasserstoffgehalt des Alkyls (C_3H_7,C_3H_5, C_3H_3) (MENSCHUTKIN, Ж. 23, 266).

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wächst mit steigender Temperatur (MENSCHUTKIN, Ж. 16, 356).

Die Aetherifikation der ungesättigten Säuren stimmt vollkommen überein mit jener der gesättigten Säuren (MENSCHUTKIN, Ж. 12, 82). Auch hier ist die Anfangsgeschwindigkeit der primären Säure ($R.CH_2.CO_2H$) am größten (40,26—48,82%), jene der tertiären Säuren ($R_3C.CO_2H$) am geringsten (2,97—8,62%).

Bei Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt wächst die Anfangsgeschwindigkeit, je mehr die Säuren sich von der Grenze entfernen.

Normalcapronsäure	$C_6H_{12}O_2$	33,08;	Normalcaprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	30,86
Hydrosorbinsäure	$C_6H_{10}O_2$	43,00;	α-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	48,82.

Die Säuren der aromatischen Reihe ätherificiren sich genau wie die Säuren der Fettreihe. Bei den „tertiären" aromatischen Säuren (Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$, p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$) ist die Anfangsgeschwindigkeit = 8,62, resp. = 6,64%, und bei der primären α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ = 48,82%.

Der Grenzwerth ist bei den ungesättigten Säuren um ein Geringes größer wie bei den gesättigten.

Primäre Säuren		Sekundäre Säuren	
$C_6H_{12}O_2$	69,81	$C_4H_8O_2$	69,51
$C_6H_{10}O_2$	70.83	$C_4H_6O_2$	72,12.

Tertiäre aromatische Säuren haben einen größeren Grenzwerth als die isomeren primären Säuren.

p-Toluylsäure	$CH_3.C_6H_4.CO_2H$	76,52
α-Toluylsäure	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	73,87.

Der Gang der Esterbildung kann benutzt werden zur Ermittelung der Konstitution der Säuren, d. h. zur Bestimmung, ob das Alkyl der Säure ein primäres, sekundäres oder tertiäres Alkoholradikal ist (MENSCHUTKIN, Ж. 13, 573). Man verfährt ganz wie bei der Ermittelung der Konstitution der Alkohole (S. 218). Ein Gemisch gleicher Moleküle der Säure und Isobutylalkohol wird auf 155° eine Stunde lang und zur Ermittelung des Grenzwerthes 200 Stunden lang erhitzt (bei tertiären Säuren muß 480 Stunden lang erhitzt werden). Von besonderer Bedeutung ist die Ermittelung der Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung.

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
Primäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	30,86—44,36	67,4—70,9
	$C_nH_{2n-2}O_2$	43,0	70.8
	$C_nH_{2n-8}O_2$	40,3—48,8	72,0—73,9
Sekundäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	21,5—29,0	69,5—73,7
	$C_nH_{2n-2}O_2$	12,1	72,1
	$C_nH_{2n-10}O_2$	11,6	74,6
Tertiäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	3,5—8,3	72,7—74,2
	$C_nH_{2n-2}O_2$	3,0	69,3
	$C_nH_{2n-4}O_2$	8,0	74,7
	$C_nH_{2n-8}O_2$	6,2—8,6	72,6—76,5.

Die Aetherifikation der Glykole, d. h. ihre direkte Verbindbarkeit mit (organischen) Säuren unterliegt genau denselben Gesetzen, wie jene der einatomigen Alkohole (MEN-

SCHUTKIN, *B.* 13, 1812). Die Aetherifikation der primären Glykole erfolgt rascher und in weiteren Grenzen, als jene der sekundären Glykole und bei diesen rascher und weiter als bei tertiären Glykolen.

Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der vier- und sechsatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach denselben Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1814). Bei Anwendung von:

	die Anfangsgeschwindigkeit	der Grenzwerth der Aetherifikation
1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist	51,85	70,08
1 „ „ „ 3 „ „ „	36,26	46,00
1 „ Erythrit „ 1 „ „ „	53,60	65,73
1 „ „ „ 4 „ „ „	24,91	40,07
1 „ Mannit „ 1 „ „ „	—	62,53
1 „ „ „ 6 „ „ „	20,56	26,42.

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehratomigen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin mit 1 Mol. (60 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure 42 Thle., vom zweiten Molekül 24,6 Thle. und vom dritten Molekül nur 16,2 Thle. Essigsäure mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangsgeschwindigkeit und der Grenzwerth der Aetherifikation ab.

Bedingungen der Bildung von Trichloressigsäureäthylester; Einfluss der Säuren (verschiedener Stärke) auf die Geschwindigkeit der Bildung von Trichloressigester: CLERMONT, *A. ch.* [6] 6, 241. — Messung der Geschwindigkeit der Esterbildung mittelst der elektrischen Leitfähigkeit: NEGREANO, *Ph. Ch.* 2, 557.

REICHER (*A.* 228, 257) hat die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung der Ester durch Alkalien bestimmt, d. h. die Koncentrationsabnahme in der Zeiteinheit (1 Min.), falls die Flüssigkeit, während der ganzen Dauer dieser Zeiteinheit, Ester und Alkali in der Koncentration = 1 enthält. Benutzt wurden wässerige Lösungen, welche die in Kilogrammen ausgedrückten Molekulargewichte von Ester und Alkali in 1 cbm gelöst enthielten. Es ergab sich, dass Essigsäureäthylester bei 9,4° durch Alkalien (aufser NH_3) und Erden in fast gleicher Weise verseift wird; die Konstante nimmt nur etwas ab mit steigendem Molekulargewicht.

	Konstante		Konstante
Natron	2,307	Kalk	2,285
Kali	2,298	Strontian	2,204
Ammoniak	0,011	Baryt	2,144.

Verseift man durch einerlei Base (NaOH) (bei 9,4°) die Essigester der verschiedenen Alkohole, so ergiebt sich die Konstante für

Methylalkohol	3,493	Isobutylalkohol	1,618
Aethylalkohol	2,307	Isoamylalkohol	1,645.
Propylalkohol	1,920		

Werden durch einerlei Base (NaOH) bei (14,4°) die Ester eines Alkohols (Aethylester) von verschiedenen Säuren verseift, so ist die Konstante für

Essigsäure	3,204	Isobuttersäure	1,731
Propionsäure	2,816	Isovaleriansäure	0,614
Buttersäure	1,702	Benzoësäure	0,830.

Es findet hier also kein solcher Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Säuren statt, wie bei MENSCHUTKIN's Versuchen der Esterbildung.

Einfluss verschiedener Basen (Natron, Baryt) und der Temperatur auf die Verseifung von Estern: REICHER, *A.* 232, 103. — Einfluss von Neutralsalzen auf die Verseifung von Aethylacetat: ARRHENIUS, *Ph. Ch.* 1, 110. — Mathematische Formel zur Berechnung der Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester durch Natronlauge: WARDER, *Am.* 5, 340.

Uebersicht der Siedepunkte, spec. Gew., Ausdehnung und spec. Vol. der Ester: GARTENMEISTER, *A.* 233, 249.

Die specifische Wärme der Ester $C_nH_{2n}O_2$ bei t bis t_1° ist = 0,4416 + 0,000 44 $(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 310).

Verhalten der Ester gegen Alkohole s. S. 319.

Bei der Einwirkung von Natrium auf die Ester $C_nH_{2n}O_2$ entstehen Ester der β-Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. Führt man diese Reaktion bei Estern von höheren Homologen der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ (z. B. Isobuttersäure) aus, so entstehen β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, resp. deren Aethersäuren.

Vergleicht man die specifischen Volume der Ester $C_nH_{2n}O_2$, bei den Siedepunkten, mit den specifischen Volumen ihrer Komponenten, so ergiebt sich für das austretende Molekül Wasser ein specifisches Volumen, das um so kleiner ist, je gröfser das Molekulargewicht des Alkohols ist (S. 27). Weil nun hierbei mit einem und demselben Alkohol bei verschiedenen Säuren ziemlich übereinstimmende Werthe erhalten werden, so glaubt R. Schiff (*A.* 220, 319), dass bei der Esterbildung der Alkohol das Hydroxyl verliert und nicht die Säure.

Die Ester der tertiären Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ zerfallen, in der Hitze, ziemlich leicht in Säure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Erhitzt man z. B. das bei 125° siedende Dimethyläthylcarbinolacetat $(CH_3)_2.C(C_2H_5)O.C_2H_3O$ anhaltend auf 155°, so werden schliefslich 97,4% (Grenzwerth) desselben in Essigsäure und Amylen C_5H_{10} gespalten (Menschutkin, *B.* 15, 2512).

Ein neutraler Ester, z. B. Methylacetat, wird von kaltem Wasser sehr langsam (in Essigsäure und Methylalkohol) zerlegt. Fügt man aber eine kleine Menge einer Säure hinzu, so ist schon nach 24 Stunden fast die ganze Menge des Esters gespalten. Dabei ist aber die Geschwindigkeit der Spaltung von der Menge und der Natur der Säure abhängig. Mineralsäuren wirken rascher als organische Säuren. Die Geschwindigkeit lässt sich vermittelst der Formel von Guldberg und Waage berechnen:

$$-\log(b - x) = c.at - \log b$$

wo a die Menge der zugesetzten Säure, b die Menge des Esters und c eine Konstante bedeutet.

Durch den Austausch von Wasserstoff gegen Chlor oder Hydroxyl wird die Affinitätsgröfse erhöht und durch den Eintritt von Methyl erniedrigt.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf die Ester organischer Säuren ist Sapper (*A.* 211, 197) zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die Ester werden durch Halogenwasserstoffe zersetzt, indem sich freie organische Säuren und Alkylhalogene bilden. Die Zersetzung ist eine gleiche bei den Estern der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und den aromatischen Alkoholen $C_nH_{2n-6}O$. Phenylacetat $C_2H_3O_2.C_6H_5$ wird von Jodwasserstoffgas verkohlt, ohne dass sich Phenyljodid C_6H_5J bildet.

2. Wässerige Lösungen der Halogenwasserstoffe wirken schwerer zersetzend ein als die gasförmigen Halogenwasserstoffe. Je mehr Säure vorhanden, desto heftiger ist die Einwirkung.

3. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe ist anfangs am heftigsten und wird dann immer langsamer; eine vollständige Zersetzung erfolgt erst verhältnissmäfsig spät.

4. Im allgemeinen ist die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf verschiedene Ester so ziemlich dieselbe, nur werden die Ester mit niedrigerem Säure- oder Alkoholradikal etwas schneller zersetzt, als solche mit kohlenstoffreicheren Radikalen.

5. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe erfolgt um so geschwinder, je gröfser das Molekulargewicht des Halogenwasserstoffes ist. Flusssäure wirkt also am langsamsten, Jodwasserstoffsäure am raschesten zerlegend ein.

Beim Verseifen von Methylacetat durch verd. HCl oder H_2SO_4, in Gegenwart von Neutralsalzen dieser Säuren, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäure durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, jene der Schwefelsäure aber durch ihre Salze vermindert (Frey, *J. pr.* [2] 34, 377; vgl. Spohr, *Ph. Ch.* 2, 194).

1. Ameisensäure, Methansäure $CH_2O_2 = H.CO_2H$. *V.* In den (rothen) Ameisen (Formica rufa) frei, in ziemlich koncentrirter Lösung. Durch Destillation der grofsen Waldameisen mit schwachem Weingeist erhält man den officinellen Spiritus formicarum, eine Lösung freier Ameisensäure in wässerigem Alkohol. Lässt man Ameisen auf Lackmuspapier gehen, so ziehen sie rothe Streifen darauf. In den Processionsraupen (Will, *J.* 1847/48, 546). In den Muskeln, der Milz, im Thymus u. s. w. des Menschen. Im Safte der Brennnesseln (Gorup, *A.* 72, 267) und einiger Früchte. Vorkommen im Pflanzenreiche: Bergmann, *J.* 1883, 1392. In einigen Mineralwässern: Brückenau (Scherer, *A.* 99, 275), Weilbach (*J.* 1856, 770). — *B.* Bei der Oxydation von Holzgeist (Dumas, Peligot, *A.* 15, 7; Dumas, Stas, *A.* 35, 137). Die Oxalsäure zerfällt, beim raschen Erhitzen, in CO_2 und Ameisensäure (Gay-Lussac, *A. ch.* [2] 46, 218). Auch beim Kochen einer wässerigen Oxalsäurelösung wird Ameisensäure gebildet. Fügt man zur wässerigen Lösung Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in CO_2 und Ameisensäure zersetzt (Seekamp, *A.* 122, 113). Die gröfste Menge Ameisensäure erhält man beim Erhitzen von

Glycerin mit Oxalsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 139). $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2) + CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 + CO_2$. Beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure (oder Alkalien) (PELOUZE, *A.* 2, 84; GEIGER, *A.* 1, 54). Bei der Oxydation von Stärke, Zucker oder Albuminaten mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *Gilbert's Ann.* 71, 107; *A.* 3, 144; C. GMELIN, *P.* 16, 55). Feuchtes Aetzkali absorbirt bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von Kaliumformiat (BERTHELOT, *A.* 97, 125). Bei 190—220° wird feuchtes Kohlenoxyd lebhaft von Natronkalk absorbirt unter Bildung von Formiat. Oberhalb 220° findet Zersetzung der gebildeten Ameisensäure in Wasserstoff und Carbonat statt (MERZ, TIBIRIÇA, *B.* 13, 23; FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 317). Durch Reduktion der Kohlensäure: 1. Kalium in Kohlensäure, die durch lauwarmes Wasser abgesperrt ist, gebracht, verwandelt sich in Formiat und Dicarbonat (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, 251). $2CO_2 + K_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$. 2. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine konc. Lösung von Ammoniumcarbonat (MALY, *A.* 135, 119). $(NH_4)_2CO_3 + 2Na = CHNaO_2 + 2NH_3 + NaOH$. 3. Beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heifse Kalilauge (MALY). 4. Bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches CO_2 geleitet wird (ROYER, *Z.* 1870, 318). — Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten (LIEBIG, *A.* 1, 198). Chloroform giebt mit alkoholischem Kali: Chlorkalium und Kaliumformiat (DUMAS, *Berzel. Jahresb.* 15, 371). Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im Rohr auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2, FeS, FeO und zwei schwefelhaltige Körper (LOEW, *B.* 13, 324). Ameisensäureester der gechlorten Alkohole entstehen beim Erhitzen von diesen mit Nitromethan auf 210° (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 40). So entsteht z. B. aus $OH.CH(CH_2Cl)_2$ und $CH_3.NO_2$ das Formiat $CHO_2.CH(CH_2Cl)_2$. — *D.* Man erhitzt in einer Retorte, im Wasserbade, gleiche Theile Oxalsäure und syrupförmiges Glycerin (oder besser Mannit) (LORIN, *J.* 1870, 644; 1875, 505). Lässt die Kohlensäurentwickelung nach, so wird eine neue Menge Oxalsäure zugefügt u. s. w. Man erhält schliefslich im Destillat eine Ameisensäure von 55%. Wendet man entwässerte Oxalsäure an, so zeigt die überdestillirende Säure einen Gehalt von etwa 75%. Man löst in der erwärmten (75procentigen) Säure wasserfreie Oxalsäure, giefst, nach dem Erkalten, von den Krystallen ab und destillirt die flüssige Säure. Eine 99procentige Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Säure mit Natron und Erhitzen des trockenen Natronsalzes mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Wasserbade (LORIN, *Z.* 1865, 692; *A. ch.* [4] 29, 367; *Bl.* 25, 520; 37, 104). Oder: man zerlegt das gut getrocknete Blei- (oder Kupfersalz) mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 130° im Oelbade. Um koncentrirte Ameisensäure zu erhalten, destillirt man die käufliche Säure im Vakuum mit Vitriolöl bei höchstens 75° (MAQUENNE, *Bl.* 50, 662). Ein kleiner Antheil bleibt bei der Schwefelsäure zurück.

Stechend riechende Flüssigkeit, krystallisirt unter 0°, schmilzt bei 8,6° (BERTHELOT), 8,43° (PETTERSSON, EKSTRAND, *B.* 13, 1191; vgl. PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 296), 2° (BANNOW, *B.* 9, 4). Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, *B.* 16, 2480. Dampftension: bei 17,5°—29,1 mm; bei 40,5°—85,5; bei 59,7°—187,8; bei 70,1° —280,2 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 44). Dampftension bei 5,7°—101,7°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 756; 50 mm bei 31°; 200 mm bei 63,1°; 350 mm bei 78,8°; 500 mm bei 89,5°; 650 mm bei 96,7°; 750 mm bei 101,0°. Siedep.: 100,8°; spec. Gew. = 1,2415 bei 0°; Volumen bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_3929\,65.t + 0,0_69384.t^2 + 0,0_845464.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 59). Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 1,244 82 bei 0°; 1,2308 bei 11,4°; 1,2256 bei 15,13°; 1,2201 bei 19,83°; 1,2095 bei 27,83°; 1,2029 bei 32,83° (PETTERSSON); 1,1170 bei 100,3° (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 174. Latente Schmelzwärme für 1 Mol. (in Grammen) bei —7,45° = 2639 Cal. (P.). Spec. Wärme bei 0—100° = 0.519 (P.); mittlere spec. Wärme bei t bis t_1° = $0,4996 + 0,0_3354.(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 324). Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: *Fr.*, 27, 303. Spec. Gewicht, spec. Wärme und Hydratationswärme der wässerigen Ameisensäure: LÜDECKING, *J.* 1886, 216. Spec. Zähigkeit der wässerigen Ameisensäure: J. TRAUBE, *B.* 19, 884. Elektrolyse der wässerigen Ameisensäure: BOURGOIN, *A. ch.* [4] 14, 181; 28, 122; BUNGE, *Ж.* 12, 415. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Eine Säure mit 22,5% Wasser, der Formel $4CH_2O_2.3H_2O$ entsprechend, siedet konstant bei 107,1° (bei 760 mm). Unter einem Druck von 1830 mm entweicht aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destillirt eine Säure mit 16,8% Wasser und dem konstanten Siedepunkt 134,6° (ROSCOE, *A.* 125, 320). Bleibt wässerige Ameisensäure über koncentrirter Schwefelsäure stehen, so resultirt eine Säure mit 37% Wasser = $2CH_2O_2.3H_2O$ (LORIN). Starke Säure; treibt Essigsäure aus. Ihr Dampf ist brennbar und verkohlt Papier. Die wasserfreie Säure wirkt auf die Haut stark ätzend.

Ameisensäure, mit Zinkstaub erhitzt, zerfällt in CO und Wasserstoff (JAHN, *M.* 1, 679). Koncentrirte Ameisensäure zerfällt, beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreiem ameisensauren Kalium oder Natrium auf 150—155°, in $CO + H_2O$

(LORIN, *J.* 1876, 515). Natrium- und Kaliumformiat zerfallen, beim Erhitzen auf 400°, in oxalsaures und kohlensaures Salz. Beim Erhitzen von ameisensaurem Magnesium, Calcium oder Baryum entsteht nur kohlensaures Salz, aber kein oxalsaures (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1507). Daneben werden Holzgeist und Formaldehyd gebildet. Beim Erhitzen von Formiaten mit Wasser, in Röhren, auf 100—175° werden Carbonate oder freie Oxyde gebildet, neben CO, CO_2 und H. Die Salze leicht reducirbarer Metalle (Cu, Pb, Ag, Hg) entwickeln aber keinen Wasserstoff oder nur sehr wenig (RIBAN, *Bl.* 38, 108). Trockne Destillation von ameisensaurem Ammoniak (s. dieses). Die Ameisensäure wird leicht zu CO_2 oxydirt und wirkt daher reducirend. Ihre Formel (OH).COH lässt sie als ein Oxyaldehyd erscheinen, und demgemäfs ist auch ihr Verhalten. Von Salpetersäure wird die Ameisensäure erst zu Oxalsäure und dann zu CO_2 oxydirt (BALLO, *B.* 17, 9). Auch bei mäfsigem Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit überschüssigem Kali entsteht Oxalsäure (PELIGOT, *Gm.* 4, 232). $2CHO_2.K = K_2.C_2O_4 + H_2$. Daneben entweicht reiner Wasserstoff (DUMAS, STAS, *A.* 35, 138). Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit koncentrirter Schwefelsäure entweicht reines Kohlenoxyd. Schüttelt man ihre Lösung mit HgO, so löst sich Letzteres. Beim Erwärmen gesteht die Lösung zu einem Brei des schwerlöslichen Quecksilberoxydulsalzes, und dann scheidet sich Quecksilber aus: $2(CHO_2)_2Hg = (CHO_2)_2Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$ und $(CHO_2)_2Hg_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$. Silber-, Gold- und Platinlösungen werden, in der Wärme, durch Ameisensäure reducirt. Aus einer Sublimatlösung fällen ameisensaure Alkalien, beim Erwärmen, Kalomel und Quecksilber. Ameisensäure wirkt auf viele organische Verbindungen reducirend ein. Den gesättigten, mehratomigen Alkoholen wird durch Kochen mit Ameisensäure die Gruppe H_2O_2 entzogen (s. S. 51). Einbasische Säuren können in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden durch Glühen ihrer Calciumsalze mit ameisensaurem Kalk (S. 51). Vermittelst Ameisensäure kann an Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe CO_2 anlagert werden (S. 55). Bei Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff giebt krystallisirte Ameisensäure mit Brom ein Additionsprodukt, das aber schon in der Kälte in HBr und CO_2 zerfällt (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 245).

Quantitative Bestimmung der Ameisensäure (in Gegenwart von Essigsäure oder Buttersäure). Man erwärmt die (mit KOH neutralisirte) Ameisensäure 1—1½ Stunden lang im Wasserbade mit Sublimatlösung (PORTES, RUYSSEN, *Fr.* 16, 250) und wägt den gefällten Kalomel (SCALA, *G.* 20, 394).

Die Salze der Ameisensäure (Formiate) sind alle in Wasser löslich. Salze: SOUCHAY, GROLL, *J.* 1859, 323; VOSS, *A.* 266, 33; — Krystallmessungen von HEUSSER, *J.* 1851, 434; HANDL, ZEPHAROVICH, HAUER, *J.* 1861, 430. — Spec. Gew. der Salze: CLARKE, *B.* 12, 1399; SCHRÖDER, *B.* 14, 21. — Bildungs- und Lösungswärme der Formiate: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 80. — Brechungsvermögen der Formiate: GLADSTONE, *J.* 1868, 119; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350, 352.

$NH_4.CHO_2$. Monokline Krystalle (GRAILICH, *J.* 1858, 281). Spec. Gew. = 1,266 (SCH.). Schmelzp.: 114—116° (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 34). Zerfällt, bei raschem Erhitzen auf 180°, fast völlig in Formamid und Wasser. Gleichzeitig treten nur Spuren von Blausäure auf (ANDREASCH, *B.* 12, 973). — Hydrazindiformiat $N_2H_4.2CH_2O_2$. Kleine Nadeln. Schmilzt bei 128° unter Gasentwickelung (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 40). Aeufserst löslich in Wasser, daraus durch absol. Alkohol fällbar. — $Li.\bar{A} + H_2O$ (S., G.; RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). Spec. Gew. = 1,435—1,479 (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 103. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt auch wasserfrei in bei 200° schmelzenden monoklinen (FOCK, *J.* 1882, 814) Säulen (S., G.). Spec. Gew. = 1,919 (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 99; Elektrolyse: JAHN, *P.* [2] 37, 408. Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff und Oxalat. $2CHO_2.Na = H_2 + Na_2C_2O_4$. — $K.\bar{A}$. Zerfliefsliche rhombische Säulen; schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150° (S., G.). Spec. Gew. = 1,908 (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 102. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Prismen und Oktaëder; löslich in 13 Thln. Wasser, nicht in Alkohol (S., G.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 531. — $Ca.\bar{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 2,015 (SCH.). In 100 Thln. Wasser von t° lösen sich S Thl. wasserfreies Salz worin $S = 16,297\,84 + (t-0,8)0,032\,29 - (t-0,8)^2\ 0,0_31254$ (KRASNICKI, *M.* 8, 596). Unlöslich in Alkohol. Giebt, bei der trocknen Destillation, Holzgeist. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1850, 393). Hemiëdrie derselben: HEUSSER, GERNEZ, *J.* 1868, 1. Spec. Gew. = 2,250 und wasserfrei = 2,667 (SCH.). — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 3,212 (SCH.). In 100 Thln. Wasser von t° lösen sich S Thle. wasserfreies Salz; $S = 27,7744 + (t-1)\ 0,023\,674\,3 + (t-1)^2\ 0,006\,362\,2 - (t-1)^3\ 0,0_4060\,122$ (KRASNICKI, *M.* 8, 598). Unlöslich in Alkohol (S., G.); — $NO_3.Ba.CHO_2 + 2H_2O$ (INGENHOES, *B.* 12, 1680). — Alkoholat $Ba(CHO_2)_2.2C_2H_6O$ (?). Entsteht beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *A.* 147, 124). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (H.); spec. Gew. = 2,1575 bei 21,3° (CLARKE); 2,205 und entwässert =

2,368 (SCH.). — $(Ba^{1}/_{7}, Zn^{6}/_{7})\bar{A}_2 + 2H_2O$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $2Ba.\bar{A}_2 + Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (FRIEDLÄNDER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, 184). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,429 bei 20° (CLARKE); — $Ba.\bar{A}_2 + Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (VOSS). Krystallisirt monoklin (BRIO, *J.* 1866, 299). Spec. Gew. = 2,724 bei 19° (CLARKE). — $Hg_2(CHO_2)_2$. Glänzende Schuppen, löslich in 250 Thln. Wasser von 17°; zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser. $Hg_2(CHO_2)_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$ (GÖBEL, *Berz. Jahresb.* 13, 140; vgl. LIEBIG, *A.* 3, 207). — $Yb_2.\bar{A}_3 + 4H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1878, 261). — $Tl.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser; schmilzt unter 100° (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $Dp.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver, löslich in 2 bis 3 Thln. Wasser (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). — $Sm.\bar{A}_3$. Pulver. Spec. Gew. = 3,733. Wenig löslich in Wasser (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende rhombische Säulen oder Nadeln (HEUSSER). Spec. Gew. = 4,56 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17; SCHRÖDER). Löslich in 63 Thln. Wasser bei 16° und in $5^1/_2$ Thln. bei 100° (BARFOED, *Z.* 1870, 272). Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Bleiacetat). Die wässerige Lösung verliert, beim Kochen, Ameisensäure. Das trockne Salz zersetzt sich bei 190°: $Pb(CHO_2)_2 = 2CO_2 + H_2 + Pb$ (HEINTZ, *J.* 1856, 558). — Durch Kochen des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhielt BARFOED folgende basische Salze: $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Prismen; löslich in 58,5 Thln. kaltem Wasser; — $Pb.\bar{A}_2.2PbO$. Feine Nadeln; löslich in 25,5 Thln. kalten und 7,5 Thln. siedenden Wassers. Reagirt stark alkalisch; — $Pb.\bar{A}_2.3PbO$. Löslich in 90 Thln. kalten Wassers. — $3Pb.\bar{A}_2 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln; schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). — $Th.\bar{A}_4 + 4H_2O$. Tafeln (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197). — $Di.\bar{A}_3$ Violettes, wenig lösliches Pulver. Spec. Gew. = 3,43 (CLÈVE, *Bl.* 43, 365). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline (*A.* 266, 35) Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,953 und wasserfrei = 2,205 (SCH.). — $Fe.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle, wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, *J.* 1863, 258). — $Fe.\bar{A}_3$ (bei 40°). Pulver; leicht löslich in Wasser; beim Kochen tritt totale Fällung des Eisenoxyds ein (LUDWIG, *J.* 1861, 433). Hält $^1/_2$ H_2O und bildet gelbe Krystalle (SCHEURER); beim Kochen fällt das Salz $Fe_2(CHO_2)(HO)_5$ nieder. — $Fe(CHO_2)_3(NO_3)(HO)_2 + 3H_2O$; — $Fe_2(CHO_2)_4Cl_2 + 3H_2O$ (SCHEURER). — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1286 bei 22° (STALLO, *B.* 11, 1505). 100 Thle. H_2O lösen bei 20° 5,03 Thle. wasserhaltigen Salzes (VOSS). — $2Ba.\bar{A}_2 + Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Intensiv röthlich violette, trikline (*A.* 266, 44) Krystalle (VOSS). — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1547 bei 20,2° (STALLO). — $2Ba.\bar{A}_2 + Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Apfelgrüne Krystalle (V.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Spec. Gew. = 1,831 (SCH.). Krystallisirt bei 75—85° wasserfrei und bei 50—60° mit $2H_2O$ (VOSS) in monoklinen (*A.* 266, 37) Tafeln. — $Cu(CHO_2)_2 + 2Cu(OH)_2$. Blassgrünes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung des neutralen Formiates (RIBAN, *Bl.* 38, 112). — $2Sr.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Trikline (ZEPHAROVICH) Krystalle (HEUSSER; VOSS). — $2Ba.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Trikline Tafeln (FRIEDLÄNDER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, 182). Spec. Gew. = 2,747 (SCH.). Krystallisirtbei 40—55° in kornblumblauen, trimetrischen (*A.* 266, 42) Prismen (VOSS). — Das Silbersalz wird durch Fällen eines Alkalisalzes mit $AgNO_3$ als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich, beim Kochen mit Wasser, völlig zersetzt. $2Ag.CHO_2 = Ag_2 + CO_2 + CH_2O_2$ (Unterschied von Essigsäure).

Ameisensäureester. Bildung der Ester (S. 389).

1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylformiat (und wohl auch andere Ester) entsteht leicht beim Eintragen von $^1/_3$ Aeq. wasserfreien Chlorcalciums in ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure und Holzgeist (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 201).

Methylester $C_2H_4O_2 = CHO_2.CH_3$. *V.* Im rohen Holzgeist (MABERY, *Am.* 5, 250). — *D.* Man lässt zu 100 Thln. Calciumformiat allmählich 130 Thle. mit HCl gesättigten Holzgeist fließen. Das Ueberdestillirte wird zurückgegossen, digerirt und dann destillirt (VOLHARD, *A.* 176, 133). — Man destillirt ein äquivalentes Gemenge von Natriumformiat, Salzsäure und Holzgeist (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 561). — Holzgeist wird mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) digerirt.

Flüssig; Siedep.: 30,4° bei 712 mm (V.); 31,6—32,4 bei 764,8 mm; 32,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,9928 bei 0° (V.); = 0,9797 bei 15° (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 9, 1928). Spec. Gew. = 0,99839 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 312. Spec. Gew. = 0,9566 bei 32,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Verbrennungswärme (für 1 Mol., gasförmig) bei konstantem Druck = 238,7 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 204. Durch trocknes Chlor entsteht zunächst Chlorameisenester $CClO_2.CH_3$ (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 213; vgl. HENRY, *B.* 6, 742). Beim Arbeiten im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylformiat $C_2Cl_4O_2$ und andere Körper (s. Chlorameisensäure).

Aethylester $C_3H_6O_2 = CHO_2.C_2H_5$. *D.* Man destillirt ein Gemenge von 6 Thln. Alkohol (90%), 7 Thln. Natriumformiat und 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (LIEBIG).

— Man destillirt Oxalsäureäthylester (durch Kochen von absolutem Alkohol mit entwässerter Oxalsäure bereitet) mit entwässerter Oxalsäure (Löwig, *J.* 1861, 599). — Glycerin, Oxalsäure und Alkohol werden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt (Lorin, *Bl.* 5, 12). — Technische Darstellung: 9 Thle. Stärke werden mit 29 Thln. Braunstein (von 85% Gehalt) gemischt und mit einem Gemenge von 28 Thln. Schwefelsäure, 5 Thln. Wasser und 15 Thln. Weingeist (85%) übergossen (Stinde, *D.* 181, 402).

Flüssig; nach Pfirsichkernen riechend. Siedep.: 54,4° (bei 760 mm); spec. Gew. — 0,93757 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Elsässer, *A.* 218, 315. Siedep.: 53,4—53,6° bei 754,5 mm; spec. Gew. = 0,87305 bei 53,4°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 106). Spec. Gew. = 0,9445 bei 0° (Gartenmeister, *A.* 234, 251). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: Naccari, Pagliani, *J.* 1882, 64. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,528$ (R. Schiff, *A.* 223, 75). Verbrennungswärme (für 1 Mol., gasförmig) bei konstantem Druck = 388,0 Cal. (Berthelot, Ogier). Molekularbrechungsvermögen = 28,05 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 361). Verdampfungswärme = 92,2 (R. Schiff, *A.* 234, 343). Löst sich in 9 Thln. Wasser bei 18°.

Natrium oder Natriumalkoholat zerlegt den Ester in Kohlenoxyd und Alkohol (Geuther, *Z.* 1868, 655). Beim Einleiten von Chlorgas in Ameisensäureäthylester entsteht Ameisensäuredichloräthylester $CHO_2.C_2H_3Cl_2$, eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. = 1,261 bei 16°, welche durch Kalilauge in KCl, essigsaures und ameisensaures Kali gespalten wird (Malaguti, *A.* 32, 39). Durch anhaltendes Behandeln mit Chlor im Sonnenlicht geht das Aethylformiat über in Perchloräthylformiat $C_3Cl_6O_2 = CClO_2.CCl_2.CCl_3$ identisch mit Perchlormethylacetat $CCl_3.CO_2.CCl_3$. Dies ist eine bei 200° unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,705 bei 18°. Zerfällt mit Wasser in Trichloressigsäure, CO_2 und HCl; mit Alkohol in Chlorameisen und Trichloressigsäureäthylester. Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt der Perchlorester in Chlorkohlenoxyd und Trichloracetylchlorid: $CClO_2.CCl_2.CCl_3 = CO.Cl_2 + CCl_3.COCl$ (Cloëz, *A.* 60, 259).

Propylester $C_4H_8O_2 = CHO_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 81° bei 760 mm (Schumann, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,91838 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Elsässer, *A.* 218, 319. Siedep.: 82,5—83° bei 763,4 mm; spec. Gew. = 0,8075 bei 82,5°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 332; vgl. Pierre, Puchot, *A.* 153, 262; 163, 271. Siedep.: 81°; spec. Gew. = 0,9250 bei 0° (Gartenmeister, *A.* 233, 251). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,486$ (R. Schiff, *A.* 223, 75). Löst sich bei 22° in 46 Thln. Wasser (Traube, *B.* 17, 2304). Verdampfungswärme = 85,2 (R. Schiff, *A.* 234, 343).

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 68—71° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 0,8826 bei 0°; spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 685.

β-**Dichlorisopropylester (Formyldichlorhydrin)** $C_4H_6Cl_2O_2 = CHO_2.CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 220° von 1 Mol. Dichlorhydrin $CH(OH)(CH_2Cl)_2$ mit Nitromethan (Pfungst, *J. pr.* [2] 34, 28). — Flüssig. Siedep.: 152° bei 25 mm. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Kaliumformiat. Beim Erhitzen mit Silberacetat auf 150° wird Dichlorisopropylacetat gebildet. Mit Benzoylchlorid entsteht das Benzoat $C_7H_5O_2.C_3H_5Cl_2$.

Butylester $C_5H_{10}O_2 = CHO_2.C_4H_9$. 1. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 106,9°; spec. Gew. = 0,9108 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,001\,0982.t + 0,0_516213.t^2 + 0,0_853409.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 234, 252). Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl.

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 97,9° bei 760 mm (Schumann). Spec. Gew. = 0,88543 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Elsässer, *A.* 218, 324; vgl. Pierre, Puchot, *A.* 163, 281. Siedep.: 98—99° bei 759,8 mm. Spec. Gew. = 0,90495 bei 0°/4° (R. Schiff, *A.* 234, 309); 0,7784 bei 98°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 106). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,149$ (R. Schiff, *A.* 223, 76). Löst sich bei 22° in 99 Thln. Wasser (Traube, *B.* 17, 2304). Verdampfungswärme = 77 (R. Schiff, *A.* 234, 343).

Amylester $C_6H_{12}O_2 = CHO_2.C_5H_{11}$. 1. ***Normal-Amylester.*** Siedep.: 130,4°; spec. Gew. = 0,9018 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_210583.t + 0,0_516498.t^2 + 0,0_828471.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 254).

2. ***Isoamylester.*** *D.* Aus Glycerin, Oxalsäure und Fuselöl (Lorin). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 123,3° bei 760 mm (Schumann). Spec. Gew. = 0,894378 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Elsässer, *A.* 218, 329. Siedep.: 123,5—124,3° bei 759,9 mm; spec. Gew. = 0,7554 bei 123,5°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 106). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,064$ (R. Schiff, *A.* 223, 76). Löst sich bei 22° in 325 Thln. Wasser (J. Traube, *B.* 17, 2304). Verdampfungswärme = 71,7 (R. Schiff, *A.* 234, 343).

Normalhexylester $C_7H_{14}O_2 = CHO_2.C_6H_{13}$. Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. (Frenzel, *B.* 16, 745). Siedep.: 153,6°; spec. Gew. = 0,8977 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_210511.t + 0,0_610118.t^2 + 0,0_839025.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 255).

Normalheptylester $C_8H_{16}O_2 = CHO_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 176,7°; spec. Gew. = 0,8937 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_396196.t + 0,0_512910.t^2 + 0,0_822887.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 255).

Normaloktylester $C_9H_{18}O_2 = CHO_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 198,1°; spec. Gew. = 0,8929 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39514.t + 0,0_69663.t^2 + 0,0_82742.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 256).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylester $C_4H_6O_2 = CHO_2.C_3H_5$. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure) erhalten, wenn das Gemenge zu stark erhitzt wird (TOLLENS, *Z.* 1866, 518; 1868, 441). Riecht scharf senfartig. Siedep.: 82—83°; spec. Gew. = 0,9322 bei 17,5°. Siedep.: 83,6° (kor.) bei 768 mm; spec. Gew. = 0,948 bei 18°; Molek.-Verbrennungswärme: THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 211.

3. Ester der mehratomigen Alkohole.

Aethylenglykolester (Aethylendiformin) $C_4H_6O_4 = C_2H_4(CHO_2)_2$. *B.* Beim anhaltenden Kochen von Glykol mit höchst koncentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 7, 263). Beim Kochen von Glykol mit 4 Thln. Ameisensäure (spec. Gew. = 1,16) entsteht ein Gemenge von Monoformiat $CHO_2.C_2H_4.OH$ und Diformiat $C_2H_4(CHO_2)_2$ (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 231). Auch aus Oxalsäure und Glykol (LORIN, *Bl.* 22, 104). — Siedep.: 174°. Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 220—240°, in CO_2, CO, H_2O, C_2H_4.

Chlordiäthylenglykolester $C_5H_9ClO_3 = CHO_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Nitromethan und 2-Chloräthylalkohol $CH_2Cl.CH_2.OH$ bei 200° (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 37). — Flüssig. Siedep.: 145—155° bei 25 mm. Sehr unbeständig.

Chlorpropylenglykolester $C_5H_7ClO_4 = CH_2Cl.CH(CHO_2).CH_2.O.CHO$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Mol. Nitromethan mit 2 Mol. Chlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 36). — Flüssig. Siedep.: 185—195° bei 20—25 mm.

Butinmonoformiat $C_5H_8O_3 = OH.C_4H_6.CHO_2$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Erythrit mit 2½ Thln. koncentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 215). $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_5H_8O_3 + CO_2 + 3H_2O$. — Flüssig. Siedep.: 191—193°. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, etwas Crotonaldehyd.

Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren. Beim Erhitzen von überschüssigem Glycerin mit (fetten) Säuren auf 200° entsteht vorzugsweise ein einfach-saurer Ester. Beim Erhitzen mit mehr Säure und auf 240—250° bildet sich der neutrale (dreifach-saure) Ester. Die zweifach-sauren Ester sind schwer zu erhalten. Man erhitzt Glycerin mit 2 Mol. Säure auf 200°. Zuweilen gelingt es auch, durch Erhitzen der neutralen Ester mit Glycerin auf 200°, zweifach-saure Ester darzustellen. Das Produkt erhält in jedem Falle freies Glycerin und freie Säure. Man erhitzt es deshalb mit wenig Aether, giebt gelöschten Kalk hinzu und erhitzt ¼ Stunde lang auf 100°. Durch Auskochen mit Aether wird nun blos der gebildete Ester ausgezogen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 216). Beim Behandeln von Glycerin mit Säurechloriden entstehen gemischte salzsaure Ester. $C_3H_8O_3 + C_2H_3OCl = C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2)Cl + H_2O$.

Durch Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung), auch durch Bleioxyd, werden die Ester des Glycerins verseift. Ebenso wirkt Wasser bei 220°. Ammoniak spaltet die Ester in Säureamid und Glycerin. Koncentrirte Salzsäure wirkt sehr leicht bei 100° ein. Die gleiche Zerlegung bewirkt konc. Schwefelsäure, doch pflegt diese Säure gleich weiter auf die Spaltungsprodukte einzuwirken. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Ester mit Salzsäuregas und Erhitzen tritt ebenfalls Zerlegung in Glycerin und Säure ein (ROCHLEDER, *A.* 59, 260). Nur die Ester der kohlenstoffärmsten Säuren sind unzersetzt flüchtig, alle übrigen entwickeln beim Erhitzen Akroleïn und andere Zersetzungsprodukte.

Monoformin $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2.CHO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° (TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* 11, 395). Man zieht das gebildete Monoformin mit Aether aus. Entsteht auch bei der Einwirkung von Monochlorhydrin auf Natriumformiat bei 160° (ROMBURGH, *R.* 1, 186). — Siedet im Vakuum bei 165°. Zerfällt, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Verhalten von Dichlorhydrin, Trichlorhydrin und Epichlorhydrin gegen Alkaliformiate: ROMBURGH.

Diformin $C_5H_8O_5 = C_3H_5(OH)(CHO_2)_2$. *B.* Ist der Hauptbestandtheil im Rückstande von der Darstellung der Ameisensäure (durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 140°) (ROMBURGH, *J.* 1881, 508). Man zieht das Diformin durch Aether aus und reinigt es durch Destillation im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 163—166° bei 20—30 mm. Spec. Gew. = 1,304 bei 15°. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2, Wasser und Allylformiat. Unlöslich in CS_2. Wird von Wasser in Glycerin und Ameisen-

säure gespalten. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Glycerin auf 220° entweicht CO, anfangs neben CO_2, und es destillirt Allylalkohol über. Beim Erhitzen mit Oxalsäure werden CO_2 und Ameisensäure gebildet.

Erythrittetraformiat $C_8H_{10}O_8 = C_4H_6(CHO_2)_4$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Erythrit erst mit 18 Thln. Ameisensäure vom spec. Gew. 1,18 und dann mit 10 Thln. krystallisirter Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 227). Man destillirt die überschüssige Ameisensäure ab, erhitzt den Rückstand bis auf 200° und zieht dann mit absol. Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Sehr leicht löslich in absol. Aether.

Mannitdiformiat $C_8H_{14}O_8 = C_6H_{12}O_4(CHO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit krystallisirter Oxalsäure auf 110° (KNOP, *A.* 74, 348). — Fest. Ziemlich leicht löslich in Alkohol von 90%. Die alkalische Lösung zerfällt allmählich in Ameisensäure und Mannit; diese Zerlegung erfolgt rascher durch Alkalien.

Isomanniddiformiat $C_8H_{10}O_6 = C_6H_8O_2(OCHO)_2$. *B.* Bei achtstündigem Kochen von (1 Thl.) Isomannid mit (3 Thln.) Ameisensäure (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 124). Das Produkt wird im Vakuum destillirt. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 115°; Siedep.: 166° bei 18 mm. Zerfällt, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, in CO und Isomannid. Ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

2. Essigsäure. Aethansäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$. *V.* In einigen Pflanzensäften (vgl. BERGMANN, *J.* 1883, 1392). In kleiner Menge im Organismus (Milz, Muskeln, Schweiß); in den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1028). — *B.* Bei der Oxydation von Alkohol. Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen (Holz, Stärke, Zucker... — Holzessig). Bei der Oxydation sauerstoffreicher, organischer Verbindungen (Kohlenhydrate ...) durch HNO_3, CrO_3 u. s. w. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Aepfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure u. a.) mit Aetzkali. Bei der Zerlegung von Methylcyanid durch Kali (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 298). Aus Natriummethyl und CO_2 (WANKLYN, *A.* 111, 234). $CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na$. Beim Ueberleiten von CO über Natriummethylat bei 160° (FRÖLICH, *A.* 202, 294). $CH_3ONa + CO = Na.C_2H_3O_2$. Beim Erhitzen von Acetylenchlorid mit alkoholischem Kali auf 100° (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683). $C_2H_2Cl_2 + 3KOH = C_2H_3KO_2 + KCl + H_2O$. Bei der Oxydation von Acetylen mit Chromsäurelösung, oder durch Sauerstoff und Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur (BERTHELOT, *Bl.* 14, 113): $C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2$. — *D.* Fast alle in der Industrie verwendete Essigsäure wird durch Destillation des Holzes gewonnen, der Tafelessig durch Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten. Bei hoher Alkoholsteuer (wie in England) bereitet man Tafelessig aus Malz (Bieressig), oder man verwendet gereinigten Holzessig.

Holzessig (VÖLCKEL, *A.* 86, 66). Die beim Destilliren des Holzes erhaltene wässerige Flüssigkeit wird vom Theer abgegossen und destillirt. Das Destillat sättigt man mit Kalk und gewinnt durch Destillation zunächst den Holzgeist. Der essigsaure Kalk wird eingedampft, zur Zerstörung harziger Beimengungen schwach geröstet und dann mit Schwefelsäure (oder auch mit Salzsäure) destillirt. Zur Bereitung der wasserfreien Essigsäure wird trockenes Natriumacetat mit Vitriolöl destillirt. Linde, Weide, Weißbuche liefern am meisten (6,1—6,3%), Tanne, Fichte, Föhre am wenigsten (2,4—2,8%) Essigsäure. Laubhölzer liefern mehr Essigsäure als Nadelhölzer, und zwar giebt Stammholz mehr Säure als Astholz und das Holz wieder mehr Säure als die Rinde. Bei schneller Zersetzung des Holzes vermindert sich die Ausbeute an Säure sehr beträchtlich (SENFF, *B.* 18, 65). Dem rohen Holzessig ist sehr wenig Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe (bis zu Capronsäure) in stets abnehmender Quantität beigemengt. Bindet man den Essig an Natron, so bleiben die genannten Säuren in der Mutterlauge des Natriumacetats zurück (BARRÉ, *Z.* 1869, 445). KRÄMER und GRODZKI (*B.* 11, 1356) haben auf diese Weise aus Holzessig Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure und daneben zwei Crotonsäuren und eine Säure $C_5H_8O_2$ isolirt.

Weinessig. Schnellessigfabrikation. Der Alkohol kann vermittelst Platinmohr zu Essigsäure oxydirt werden. DÖBEREINER gründete darauf ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Essigsäure. Gegenwärtig wird die Oxydation des Alkohols durch Gährung an der Luft, in Gegenwart eines Pilzes (Mycoderma aceti) ausgeführt. Während reiner wässeriger Alkohol an der Luft unverändert bleibt, tritt in Flüssigkeiten wie Bier, Wein, bekanntlich leicht Essigbildung ein. Es wird dies stets da erfolgen, wo die überall vorkommenden Pilzkeime einen zu ihrer Entwickelung günstigen Boden finden. Dort entwickeln sie sich, und es tritt Essiggährung ein (PASTEUR, *J.* 1861, 726; 1862, 475). Zur Entwickelung des Mycoderma bedarf es einiger Phosphate (von Kali und Magnesia) und des Ammoniaks. Fehlen diese Körper, wie in reinem Weingeist, so ist kein Wachsthum des Pilzes und damit auch keine Essiggährung möglich. Die Gährung erfolgt nur

an der Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Mycoderma-Schicht untergetaucht — was zuweilen durch die Essigälchen (Anguilla aceti) geschieht — so verliert der Pilz die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen. Die untergetauchte Pilzschicht wird Essigmutter genannt. Eine rasch und normal verlaufende Alkoholsäuerung verlangt die Gegenwart von fertiger Essigsäure und Alkohol. Fehlt es an Letzterem, so bewirkt der Pilz eine totale Oxydation der gebildeten Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser. Eine gelinde Wärme (20—35°) fördert die Essiggährung, eine zu hohe Temperatur (über 50°) tödtet den Pilz und vernichtet alle Gährung.

Bei der Weinessigfabrikation (in Orleans) wird in die Fässer starker Essig und dann Wein gegossen. Die Fässer sind mit Löchern versehen, durch welche die Luft streicht. Es dauert etwa acht Tage, bis die Säuerung des Weines beendet ist. Der Gehalt des Weines an fremden Bestandtheilen ist die Ursache des besonderen Geschmackes des Weinessigs. Noch mehr Riech- und andere Stoffe enthält der aus Obstsäften gewonnene Essig. Der aus Malz gewonnene Bieressig hat aus ähnlichem Grunde, der vielen stickstoffhaltigen Beimengungen wegen, einen unangenehmen Beigeschmack. Da der Luft in den Fässern nur eine geringe Oberfläche geboten wird, so hat Pasteur das Verfahren der Weinessigfabrikation dahin abgeändert, dass er auf eine flache Schicht von Essig und Wein eine Mycodermaschicht ausbreitet und jeden Tag neue Mengen Wein (oder Alkohol) zufügt.

Die Essiggährung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die alkoholhaltige Flüssigkeit (Branntwein) durch Fässer tropfen lässt, welche mit Kohle, Coaks oder Buchenholzspänen gefüllt sind, die man vorher gehörig mit Essigsäure getränkt hat. Der Alkohol kommt dadurch in eine innigere Berührung mit der Luft, und dem Pilze werden mehr Stützpunkte zur Ausbildung geboten. Es genügt, den Alkohol drei- bis viermal durchtropfen zu lassen, um ihn völlig zu säuern (Schnellessigfabrikation). Durch die lebhafte Oxydation steigert sich die Temperatur im Innern der Fässer auf 38—42°, und man erleidet daher stets einen Verlust (6%) durch Verdunstung.

Die völlig wasserfreie Essigsäure — Eisessig — erstarrt bei + 16,75° (Rüdorff, *B.* 3, 390); 16,55° (Petersson, *J. pr.* [2] 24, 296); 17,5° (Sonstadt, *J.* 1878, 34), und siedet bei 118,1° (kor.) (Linnemann, *A.* 160, 214). Kritische Temperatur: 321,5° (Pawlewsky, *B.* 16, 2634). Dampftension der Essigsäure bei 2,7°—117,2°: Richardson, *Soc.* 49, 765; 55 mm bei 48,1°; 200 mm bei 79,5°; 350 mm bei 95,1°; 500 mm bei 105,4°; 650 mm bei 113,8°; 750 mm bei 119,9°. Dampftension bei 0°—280°: Ramsay, Young, *Soc.* 49, 805; bei 0°—3,5 mm; 50°—56,2 mm; bei 100°—416,5 mm; bei 150°—1846 mm; 200°—5860 mm; 250°—15159 mm; bei 280°—24603 mm; Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen; latente Verdampfungswärme: Ramsay, Young. Siedepunkt bei verschiedenem Druck: G. Schmidt, *Ph. Ch.* 7, 466; Landolt, *A. Spl.* 6, 157. Siedepunkt der wässerigen Essigsäure: Roscoe, *A.* 125, 325. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 174. Spec. Wärme der Essigsäuredämpfe: Berthelot, Ogier, *A. ch.* [5] 30, 400. Spec. Gew. = 1,0701 bei 0°. Volumen bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0010347.t - 0{,}0_79709.t^2 + 0{,}0_710873.t^3$ (Zander, *A.* 224, 61; vgl. Ramsay, Young, *Soc.* 49, 806). Spec. Gew. = 1,05533 bei 15° (Oudemans), 1,0514 bei 20° (Landolt, *J.* 1862, 24); 1,08005 bei 0° (Kopp, *J.* 1847/48, 67). Im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 1,0576 bei 12,79°; 1,0543 bei 15,97°; 1,0503 bei 19,03° (Pettersson). Latente Schmelzwärme für 1 Mol. bei 1,5° bis 4,2° = 2619 Cal. (P.). Spec. Wärme bei 0—100° = 0,497 (P.); mittlere spec. Wärme bei t bis $t_1 = 0{,}444 + 0{,}0_3709.(t + t_1)$ (R. Schiff, *A.* 234, 322). Verbrennungswärme: Stohmann, *J. pr.* [2] 32, 418. Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 679; spec. Zähigkeit der wässerigen Essigsäure: Traube, *B.* 19, 884). Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: Mohr, *Fr.* 27, 304; Oudemans, ebenda; Hager, ebenda. Specifisches Gewicht und specifische Wärme der wässerigen Essigsäure: Reiss, *P.* [2] 10, 291. Spec. Gew., spec. Wärme und Hydratationswärme der wässerigen Essigsäure: Lüdecking, *J.* 1886, 216.

Der Dampf der Essigsäure ist ätzend, sauer und brennbar. Essigsäure zieht aus der Luft Wasser an. Hierbei tritt bis zu einem bestimmten Punkte Kontraktion und damit Erhöhung des spec. Gewichtes ein. Das Maximum der Dichte liegt bei 0° zwischen 80 bis 82%, bei 15° zwischen 77—80%, und bei 40° zwischen 75—77% Essigsäure, also etwa der Formel $C_2H_4O_2.H_2O = CH_3.C(OH)_3$ entsprechend (= 77% Essigsäure). Der Gehalt einer wässerigen Essigsäure lässt sich demnach nur dann vermittelst des Aräometers bestimmen, wenn die Stärke derselben annähernd bekannt ist.

Bei der Elektrolyse einer konc. wässerigen Lösung von Kaliumacetat entweichen am —Pole: Wasserstoff und am +Pole: CO_2 und CH_4 (Kolbe, *A.* 69, 279). Die Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absol. Alkohol erfolgt nach der Gleichung: $2C_2H_3O_2.K + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5)KCO_3 + 2C_2H_6 + H_2$ (Habermann, *M.* 7, 541). Bei Anwendung von Holzgeist entsteht $CH_3.KCO_3$, statt $C_2H_5K.CO_3$ (H.). Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumacetats treten auf am +Pol: CO_2, am —Pol: Methan, H und

Kohle (LASSAR, *A.* 251, 358). Essigsäure, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von CO, CO_2, C_2H_4, C_3H_6, Isobutylen und wenig Methan (LEBEL, GREENE, *Am.* 2, 26). Essigsäure, bei 300—350° über Zinkstaub geleitet, liefert Wasserstoff, Aceton, CO und etwas Propylen. Aehnlich verhält sich Essigäther, nur wird daneben noch Aethylen gebildet (JAHN, *M.* 1, 683). Bei der (heftigen) Einwirkung von Chlor auf Silberacetat entsteht Acetylchlorid, wahrscheinlich durch Zersetzung von vorher gebildetem Essigsäureanhydrid (KRUTWIG, *J.* 1882, 816). Beim Einleiten von trockenem Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus Essigsäure und Schwefel entsteht viel Acetylchlorid, operirt man bei Siedehitze, so entsteht wesentlich Chloressigsäure. Beim Erhitzen von Aldehyden mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen ungesättigte Säuren, z. B. mit Oenanthol $C_7H_{14}O$ — die Säure $C_9H_{16}O_2$, mit Benzaldehyd C_7H_6O — Zimmtsäure $C_9H_8O_2$.

Reaktionen der Essigsäure. Man kann die Essigsäure bereits an ihrem Geruche erkennen. — Versetzt man ein trockenes Acetat mit Weingeist und Schwefelsäure und erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch des Essigäthers auf. — Eisenchlorid bewirkt in der Lösung eines Alkaliacetats eine blutrothe Färbung. — Koncentrirte Lösungen von Alkaliacetaten geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberacetat, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallisirt. — Arsenigsäureanhydrid mit trockenem Kaliumacetat geglüht, entwickelt durchdringenden Kakodylgeruch.

Specifisches Gewicht der wässerigen Essigsäure.

Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Volumproc.	Spec. Gew. bei 15°.
5	1,0067	55	1,0653	1	1,001
10	1,0142	60	1,0685	3	1,004
15	1,0214	65	1,0712	5	1,0075
20	1,0284	70	1,0733	10	1,0155
25	1,0350	75	1,0746	20	1,0275
30	1,0412	80	1,0748	30	1,041
35	1,0470	85	1,0739	40	1,0515
40	1,0523	90	1,0713	50	1,060
45	1,0571	95	1,0660	60	1,067
50	1,0615	100	1,0553	70	1,070
—	—	—	—	80	1,073
—	—	—	—	90	1,073
—	—	—	—	100	1,0635

(OUDEMANS, *Z.* 1866, 750. (DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 94.)

Quantitative Bestimmung. Freie Essigsäure titrirt man mit Normalkali, unter Zusatz von Phenolphtaleïn (CURTMAN, Privatmitth.; vgl. THOMSEN, *Fr.* 24, 234; 27, 59). Bei einer wässerigen Essigsäure genügt es, den Erstarrungspunkt zu bestimmen (RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAUX, *J.* 1873, 24).

Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungstemp.	Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungstemp.	Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungstemp.
0,5	+ 15,65°	13,04	— 0,2°	49,4	— 19,8°
1,00	14,8°	17,35	5,1°	61,7	14,5°
2,91	11,95°	19,35	7,4°	76,23	8,2°
4,76	9,4°	23,52	11,7°	79,22	7,2°
6,54	7,1°	33,56	20,5°	81,89	6,3°
9,91	3,6°	38,14 44,50	24,0° 22,3°	83,79	5,4°

Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich, beim Abkühlen, reines Eis aus. Aus einer Säure, die 21 % Wasser enthält, wird bei 0° reine Essigsäure abgeschieden (SONSTADT, *J.* 1878, 34). Essigsaure Salze (essigsauren Kalk) destillirt man mit Phosphorsäure (5 g Acetat, 50 ccm H_2O, 50 ccm salpetersäurefreie Phosphorsäure vom spec. Gew. = 1,2) im Dampfstrome und titrirt das Destillat mit Natron, in Gegenwart von Phenolphtaleïn (FRESENIUS, *Fr.* 5, 315; 14, 172), oder man fällt mit Normaloxalsäure, titrirt das Filtrat

mit Natron und bestimmt die überschüssige Oxalsäure des Filtrates durch Fällen mit Kalk (FRESENIUS, *Fr.* 13, 159). Man erfährt auf diese Weise natürlich nur den Gesammtgehalt an Säure, Essigsäure, sammt den beigemengten homologen Säuren. Um diese zu bestimmen, bindet man die Säure an Baryt und behandelt die Baryumsalze mit absol. Alkohol (s. Buttersäure). — Analyse des rohen Natriumacetates: NEUMANN, *J. pr.* [2] 38, 95. — Um Essigsäure neben Ameisensäure zu bestimmen, kocht man das Gemenge beider Säuren 10 Minuten lang mit dem gleichen Vol. eines Gemisches aus 12 g $K_2Cr_2O_7$, 100 ccm H_2O und 30 ccm Vitriolöl und destillirt dann die Essigsäure ab (MACNAIR, *Fr.* 27, 398). — Bestimmung der Essigsäure durch die Tropfenzahl im Stalagmometer: TRAUBE, *B.* 20, 2831.

Additionsprodukte der Essigsäure. $2C_2H_4O_2.HBr$ (?). Eisessig absorbirt eine dieser Formel entsprechende Menge Bromwasserstoffgas. Beim Hindurchleiten trockener Luft entweichen $^2/_3$ des aufgenommenen Bromwasserstoffes (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 734).

$(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HBr$. *B.* Durch Eintragen von Brom in, mit Bromwasserstoffgas gesättigte, Essigsäure (STEINER, *B.* 7, 184; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 244). Aus Essigsäure und Brom bei Gegenwart von (10 Tropfen) Schwefelkohlenstoff (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 10, 2102). — Morgenrothe, strahlige Krystalle. Schmelzp.: 39—40°. Riecht stechend und die Augen zu Thränen reizend. Aeufserst hygroskopisch und zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in CS_2. Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei, der Destillation, unter Bildung von HBr und Bromessigsäure.

Vielleicht existiren mehrere Verbindungen von Essigsäure mit HBr und Brom. Jedenfalls ist obige Verbindung die beständigere (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 727).

$(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HCl$ (?). Morgenrothe Nadeln oder Prismen; sehr unbeständig (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 732).

Alle essigsauren Salze (Acetate) sind in Wasser löslich. Erhitzt man sie mit Wasser in höherer Temperatur, so zerfallen sie meist theilweise in Essigsäure und Metalloxyd (RIBAN, *J.* 1881, 668). Sie sind aber, in dieser Hinsicht, viel beständiger als die ameisensauren Salze. Verhalten der Acetate gegen absoluten Alkohol: KRAUT, *A.* 157, 323. — Die essigsauren Alkalien entwickeln, bei der Elektrolyse ihrer wässerigen Lösung, Wasserstoff an dem einen, Kohlensäure und Aethan am anderen Pole. Mit Natronkalk geglüht, geben sie Sumpfgas. Verhalten eines Gemisches von Natriumacetat und Natriumalkoholaten gegen CO. Siehe S. 385.

Salze: RAMMELSBERG, *J.* 1853, 436; SCHABUS, *J.* 1854, 433. Spec. Gewicht der Salze: SCHRÖDER, *B.* 14, 1607. — Brechungsvermögen der Salze: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350, 352, 356. — Elektromotorische Verdünnungskonstanten der Acetate: MIESLER, *M.* 8, 371.

$NH_4.C_2H_3O_2$. *D.*: BERTHELOT, *Bl.* 22, 440; SMIT, *Bl.* 24, 539. Dicke Nadeln, äufserst löslich in Wasser (BERTHELOT). Wird zuweilen, in der Kälte, in grofsen, klaren, rhombischen Tafeln erhalten (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 296; vgl. SMIT). Schmilzt bei 89° (KRAUT, *J.* 1863, 321). Spec. Gewicht der wässerigen Lösung: HAGER, *Fr.* 27, 287. Verliert beim Erhitzen erst Ammoniak und liefert dann ein aus Acetamid und Ammoniumdiacetat bestehendes Destillat (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Geht, schon beim Stehen über Schwefelsäure, in saures Salz $NH_4.C_2H_3O_2.C_2H_4O_2$ über (KRAUT). Die wässerige Lösung des neutralen Salzes wird in der Medicin benutzt (Spiritus Mindereri). Dissociation des Ammoniumacetates: DIBBITS, *J.* 1872, 28; LEEDS, *J.* 1874, 100. — $2NH_4.C_2H_3O_2.3C_2H_4O_2 + H_2O$. Lange flache Nadeln (BERTHELOT, *Bl.* 24, 107). — $NH_4.C_2H_3O_2 + 3NH_3$. Rhombische Tafeln. Schmilzt bei —18° (TROOST, *Bl.* 38, 184); — $NH_4.C_2H_3O_2 + 6NH_3$. Rhombische Tafeln. Schmilzt bei —32° (TROOST). — $NH_3O.C_2H_4O_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 87—88° (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 231). — $Li.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHABUS). Hält $1H_2O$ (RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104. — $Li.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 99° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 517). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in bei 89° schmelzenden Tafeln (L.). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Monokline Säulen (HAUSHOFER, *J.* 1880, 763). Spec. Gew. = 1,40 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = 1,420 (BUIGNET, 1861, 15); = 1,453 (SCHRÖDER) und für das entwässerte Salz = 1,5285 (SCH.). Löslich in 3,9 Thln. Wasser bei 6°; in 2,4 Thln. bei 37°; in 1,7 Thl. bei 48° (OSANN). Temperaturerniedrigung beim Lösen in Wasser: RÜDORFF, *J.* 1869, 57. Gefrierpunkt der Lösungen: RÜDORFF, *J.* 1871, 35. Siedepunkt der wässerigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 36; GERLACH, *Fr.* 26, 455. — Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,9851) 35,9 Thle.; — (0,9528) — 23,5 Thle.; — (0,9088) — 14,6 Thle.; — (0,8322) 2,1 Thle. krystallisirten Salzes. Die Löslichkeit hängt also vom Wassergehalt des Alkohols ab und ist für absoluten Alkohol = 0 (GERARDIN, *J.* 1865, 67). Schmelzp.: 58°; Siedep.: 123° (JEANNEL, *J.* 1866, 303). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 120° (ZETTNOW, *J.* 1871, 548). — Physikalische Eigenschaften des Natriumacetates: JEANNEL, *J.* 1866, 303. Wärmeentwickelung beim Lösen des Salzes: THOMSEN, *B.* 6, 712; Lösungswärme: PICKERING, *Soc.*

51, 315. Volumänderung beim Lösen: FAVRE, VALSON, *J.* 1874, 94. Uebersättigte Lösungen des Natriumacetates: REISCHAUER, *A.* 115, 116; BÖTTGER, *J.* 1867, 391; BAUMHAUER, *J.* 1868, 41. Dampftension der wässerigen Lösungen: BABO, *J.* 1847/48, 94; LESCOEUR, *Bl.* 47, 155. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 99; Elektrolyse: JAHN, *P.* [2] 37, 420. Beim Schimmeln von Natriumacetatlösungen wird Alkohol gebildet (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 438). Ein Gemisch gleicher Theile Natriumacetat und Kalisalpeter explodirt heftig beim Erhitzen. Aus Natriumacetat, Schwefel und Salpeter kann ein wirksames Schiefspulver hergestellt werden (VIOLETTE, *J.* 1871, 1028). Bei anhaltendem Einleiten von CO_2 in eine gesättigte, wässerige Natriumacetatlösung wird Essigsäure ausgetrieben und $NaHCO_3$ gebildet (SETSCHENOW, *B.* 8, 540).

Spec. Gew. der wässerigen Natriumacetatlösung bei 17,5°/4° (FRANZ, *J.* 1872, 51).

Gehalt an $NaC_2H_3O_2$.	Spec. Gew.	Gehalt an $NaC_2H_3O_2$.	Spec. Gew.
5%	1,0292	20%	1,1074
10%	1,0538	25%	1,1374
15%	1,0802	30%	1,1706

Gesättigte Lösung — 1,1842.

Nach GERLACH (*Fr.* 27, 288) bei 17,5°:

Gehalt an $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$	Spec. Gew.	Gehalt an $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$	Spec. Gew.
5%	1,015	25%	1,0795
10%	1,031	30%	1,0960
15%	1,047	40%	1,1305
20%	1,063	50%	1,1670

Saure Natriumacetate: $Na.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Tesserale Krystalle (VILLIERS, *Bl.* 29, 153; 30, 175). — $Na.\bar{A} + 2C_2H_4O_2$. Lange Nadeln (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). Hält $1H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 29, 153; HAUSHOFER, *J.* 1880, 764); — VILLIERS (*Bl.* 30, 153) beschreibt noch drei andere Salze: $5Na.\bar{A} + 4C_2H_4O_2 + 6H_2O$. — $4Na.\bar{A} + C_2H_4O_2 + 11H_2O$ und $5Na.\bar{A} + 2C_2H_4O_2 + 13H_2O$.

Doppelsalze mit Natriumformiat $NaCHO_2.2CH_2O_2 + NaC_2H_3O_2.2C_2H_4O_2$ (LESCOEUR, *Bl.* 23, 260). — $Na.CHO_2 + NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$ (FITZ, *B.* 13, 1315).

$K.C_2H_3O_2$. Zerfliefslich; krystallisirt schwer. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 102. Löslich in 0,531 Wasser bei 2°; in 0,437 Thln. bei 13,9°; in 0,203 Thln. bei 62° (OSANN). Eine siedend gesättigte Lösung hält auf 1 Thl. Salz 0,125 Thle. Wasser und siedet bei 169° (BERZELIUS). Siedepunkt der wässerigen Lösungen: LEGRAND, *A.* 17, 37; GERLACH, *Fr.* 26, 456. Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: GERLACH, *Fr.* 27, 288. Löslich in 3 Thln. kaltem und in 2 Thln. heifsem, absolutem Alkohol (DESTOUCHES). Aus der Lösung des Salzes in Alkohol (von 97—100%) wird durch CO_2 viel K_2CO_3 gefällt, indem gleichzeitig Essigäther entsteht (PELOUZE, *A.* 5, 265). Bei der Elektrolyse einer koncentrirten wässerigen Lösung von Kaliumacetat werden am + Pol Aethan und die Aethylester der Ameisen-, Essig- und Kohlensäure abgeschieden (KOLBE, KEMPE, *J. pr.* [2] 4, 46), aber kein Aethylen (MURRAY, *Soc.* 61, 15). — $K.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Prismen. Schmelzp.: 148°. Kommt bei 200° ins Kochen und zerfällt dabei in neutrales Acetat und Essigsäure [Darstellung von reinem Eisessig (MELSENS, *A.* 52, 274)]. — $K.\bar{A} + 2C_2H_4O_2$. Zerfliefsliche Blättchen. Schmelzp.: 112°. Zersetzt sich bei 170°. Spec. Gew. = 1,40 (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). — $Rb.C_2H_3O_2$. Blättchen (GRANDEAU, *J.* 1863, 184).

$Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 501). Spec. Gew. = 1,454 und entwässert = 1,420 (SCHRÖDER). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 531. — Basisches Magnesiumacetat, erhalten durch Auflösen von MgO in Magnesiumacetat, reagirt stark alkalisch und wirkt stark antiseptisch („Sinodor") (KUBEL, *B.* 15, 685). — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Kleine, dünne Nadeln (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). Unlöslich in Alkohol (VOGEL, *J.* 1860, 309). Verhalten gegen Cyanquecksilber in der Hitze: NACHBAUR, *A.* 110, 303.

$Cl.Ca.C_2H_3O_2 + 5H_2O$ (FRITZSCHE, *P.* 28, 123). Krystallisirt monoklin (HANDL, *J.* 1861, 438). — $Ca.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 175). — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(NO)_2 + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O$ (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 18, 564). Nadeln. — $Sr(C_2H_3O_2)_2$. Krystallisirt bei 15° mit $\frac{1}{2}H_2O$ und bei grofser Kälte mit $4H_2O$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,099 (SCHRÖDER). 100 Thle. Wasser lösen bei t° S Thle.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 17,5°: 1. FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 296; 2. HAGER, *Fr.* 27, 289.

Proc. an $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew. 1.	Spec. Gew. 2.	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew. 1.
5	1,0330	1,0260	—	1,0436
10	1,0492	1,0530	—	1,0758
15	1,0666	1,0792	—	1,1120
20	1,0874	1,1051	—	1,1522
25	1,1130	1,1321	—	1,1952
30	1,1426	1,1594	—	1,2402
35	—	—	—	1,2954
40	—	—	—	1,3558

wasserfreies Salz; $S = 37,8512 - (t-1).0,2575 + (t-1)^2.0,005\,884\,5 - (t-1)^3.0,0_4475\,576$ (KRASNICKI, *M.* 8, 600). — $NO_3.Sr.C_2H_3O_2 + 1^1/_2H_2O$ (HAUER, *J.* 1858, 281). Krystallisirt triklin (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 309). — $Sr.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $3Sr.\bar{A}_2 + 4C_2H_4O_2 + 6H_2O$; — $2Sr.\bar{A}_2 + 3C_2H_4O_2 + 1^1/_2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 176); — $Sr(C_2H_3O_2)_2 + Sr(NO)_2 + 2C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Nadeln (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 18, 568). — $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Platte Säulen (MITSCHERLICH); trikline Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1316; SHADWELL, *J.* 1881, 668). Spec. Gew. = 2,19 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17); 2,021 und wasserfrei = 2,468 (SCHRÖDER). Krystallisirt bei 0° mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG). 100 Thle. Wasser lösen bei t° S Thle. wasserfreies Salz; $S = 58,473 + (t-0,8).0,650\,67 - (t-0,8)^2.0,005\,431$ (KRASNICKI, *M.* 8, 602). Unlöslich in absolutem Alkohol. Spec. Gew. der wässerigen Lösungen (s. oben). Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67, 68; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — $NO_3.Ba.C_2H_3O_2 + 4H_2O$ (LUCIUS, *A.* 103, 113). — $Ba.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Ba(NO)_2 + 2C_2H_4O_2 + 3H_2O$ (MAQUENNE). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Blättchen (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 1,718 (BOEDECKER); = 1,735 und entwässert = 1,840 (SCHRÖDER). Sehr leicht löslich in Wasser. Volumänderung beim Lösen: FAVRE, VALSON, *J.* 1874, 95. Schmilzt (wasserhaltig) bei 235—237° und wasserfrei bei 241—242°. Sublimirt in (wasserfreien) Krystallen, namentlich bei vermindertem Drucke (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, *A.* 34, 220. Das wasserfreie Salz lässt sich in Krystallen erhalten, wenn man das bei 150° entwässerte Salz mit 8—10 Thln. Eisessig 1 Stunde lang kocht (PETER, ROCHEFONTAINE, *Bl.* 42, 574). Aus der wässerigen Lösung wird durch H_2S alles Zink gefällt (Trennung des Zinks vom Eisen, Mangan u. s. w.). Wird in der Medicin benutzt. — $Zn.\bar{A}_2 + NH_3 + H_2O$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Cd.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 502; HANDL, *J.* 1859, 325). Spec. Gew. = 2,009 und entwässert = 2,341 (SCHRÖDER). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Schuppen (LEFORT, *A.* 56, 247). Löslich in 133 Thln. Wasser von 12—15° (GAROT). Entwickelt bei 250—300° Essigsäure und Aceton (HEINTZ, *J.* 1856, 485). — $Hg.\bar{A}_2$. Tafeln. Spec. Gew. = 3,286 (CLARKE). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 10° (GAROT); in 2,75 Thln. bei 19°; in 1 Thl. kochendem Wasser (STROMEYER); löslich unter theilweiser Zersetzung in 17,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,811) bei 19° (STROMEYER). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 352. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung der Salze $Hg(C_2H_3O_2)_2.HgO$ (orangefarbene Körner) und $Hg(C_2H_3O_2)_2.2HgO$ (BERTHELOT). — $Hg.\bar{A}_2 + 2NH_3 + H_2O$. Rechtwinklige Tafeln (HIRZEL, *J.* 1851, 437). — $Hg.\bar{A}_2 + HgS$. Weifses, krystallinisches Pulver. Giebt, beim Behandeln mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96), ein amorphes, orangefarbenes Pulver $Hg.\bar{A}_2 + 2HgS + Hg(NH_2)_2$ (PALM, *J.* 1862, 220).

Das neutrale Aluminiumacetat (Rothbeize für den Kattundruck und Wollenfärberei) ist nur in Lösung bekannt und wird durch Vermischen von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat bereitet. Wird eine Lösung des neutralen Acetats unter 38° rasch verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser lösliches Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 4H_2O$. Bei längerem Stehen dieser Lösung, in der Kälte, fällt ein unlösliches Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 5H_2O$, und beim Kochen sofort das ebenfalls unlösliche Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 2H_2O$ nieder (CRUM, *A.* 89, 156). Eine Lösung von Aluminiumacetat, die frei von Alkaliacetat ist, trübt sich, selbst bei längerem Kochen, nicht. Erst beim Abdampfen fällt basisches Salz nieder (REINITZER, *M.* 3, 259). In Gegenwart von Alkaliacetat wird aber, beim Kochen, alle Thonerde gefällt. — Durch längeres Stehen einer Lösung von Aluminiumacetat (von 8—9° BAUMÉ) erhielt TISSIER (*J.* 1858, 282) einen krystallinischen Niederschlag $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 6H_2O$, der sich nicht in Wasser und nur wenig in verdünnten Säuren löste. — $Eb.\bar{A}_3 + 4H_2O$ (THOMSEN, *B.* 6, 712). Fällt, bei Siedehitze, wasserfrei aus (CLÈVE, *J.* 1880, 305). —

$Tl.\bar{A}_2$. Nadeln (CROOKES, *J.* 1863, 255). Krystallisirt mit $1^1/_2 H_2O$ in rhombischen Tafeln (WILLM, *J.* 1865, 254) und aus absolutem Alkohol mit $^1/_2 H_2O$ (CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $Tl.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 64° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 516). — $Dp.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). — $La.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — Das basische Lantanacetat wird durch Jod intensiv blau gefärbt (DAMOUR, *A.* 101, 365).

$Ce.\bar{A}_3 + 1^1/_2 H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 187). Kleine Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $OH.Ce_3(C_2H_3O_2)_2O_3$ (ERK, *J.* 1870, 324). — $Sm.\bar{A}_3 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle; spec. Gew. = 1,94 (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). — $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Bleizucker, Saccharum Saturni. *D.* Wird am vortheilhaftesten durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. War hierbei eine gefärbte Säure benutzt worden, so genügt es, der genügend koncentrirten Lösung etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen, um die beigemengten Farbstoffe niederzuschlagen (WICHMANN, *J.* 1853, 738). Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist, des Verlustes an Säure wegen, weniger vortheilhaft. — Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,496 (BUIGNET, *J.* 1861, 15); = 2,540 und entwässert = 3,251 (SCHRÖDER). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Löslich in 15—16 Thln. Alkohol (von 80%) bei 19° (PLÖCHL, *B.* 13, 1646). Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol wird dem Salze alles Krystallwasser entzogen (PAYEN, *A.* 25, 116). Eine bei 15° gesättigte, wässerige Lösung hält im Liter 387,623 g Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,236 673 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 14° (OUDEMANS, *J.* 1868, 29):

% krystall. Salz	Spec. Gew.	% krystall. Salz	Spec. Gew.
1	1,0057	20	1,1399
5	1,0317	25	1,1808
10	1,0659	30	1,2248
15	1,1018	33	1,2525

Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 457. Lösungswärme des Bleizuckers: THOMSEN, *J.* 1873, 66; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28, des festen Salzes: MÜLLER, *B.* 20, 2976.

Bleizucker schmilzt bei 75°. Verliert im Vakuum über Vitriolöl alles Krystallwasser. Aus einer wässerigen Bleizuckerlösung wird durch CO_2 um so mehr $PbCO_3$ gefällt, je verdünnter die Lösung ist. Und umgekehrt: je stärker eine Essigsäure ist, um so mehr löst sie Bleicarbonat (BISCHOF, *A.* 20, 177). Aus koncentrirter, wässeriger Bleizuckerlösung wird durch NH_3 allmählich basisches Salz gefällt: giefst man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges koncentrirtes Ammoniak, so wird $Pb(OH)_2$ gefällt (PAYEN).

$ClPb.C_2H_3O_2$. *D.* Durch Erhitzen von frischgefalltem Chlorblei mit Bleizucker und Essigsäure auf 180° (CARIUS, *A.* 125, 87). — Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt löslich in Eisessig. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser, in $PbCl_2$ und das in Wasser leicht lösliche Salz $Pb(C_2H_3O_2)_2 + ClPb.C_2H_3O_2 + 3H_2O$, welches krystallisirt und durch Eisessig wieder in $ClPb.C_2H_3O_2$ übergeführt wird. — $Br.Pb.C_2H_3O_2$, kleine monokline Krystalle (C.). — $J.Pb.C_2H_3O_2$. Kleine monokline Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + Na.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $2Pb.\bar{A}_2.PbCl_2 + 2Na.\bar{A} + 2NaCl + 2H_2O$ (?) (NICKLÈS, *J.* 1863, 331). — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + 4K.\bar{A}$ (TADEI, *J.* 1847/48, 548).

Doppelsalz mit Bleiformiat $CHO_2.Pb_2(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. *D.* Man löst 1 Thl. Bleiformiat und 3 Thle. Bleizucker in möglichst wenig heifsem Wasser (PLÖCHL, *B.* 13, 1645). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Basische Bleiacetate. $OH.Pb_2(C_2H_3O_2)_3$. *D.* Man übergiefst Bleizucker wiederholt mit absolutem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heifsem, absolutem Alkohol um (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Perlmutterglänzende, sechsseitige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in Bleizucker und ein basischeres Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + PbO + 2H_2O$. Bleiessig, Acetum Saturni. Wird durch Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung und Abdampfen, bei gelinder Wärme, in Nadeln erhalten. Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer Silberschale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, *J.* 1858, 283). Hält nur $1H_2O$ (WITTSTEIN, *A.* 52, 253). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol von 90%. Reagirt alkalisch; wird durch CO_2 zerlegt. Eine mit Alkohol vermischte Lösung von Bleiessig ist das officinelle GOULARD'sche Wasser, welches meist trübe ist, wegen des darin suspendirten Bleicarbonates. (Zuweilen enthält der

Niederschlag aber auch $PbSO_4$, wenn bei der Bereitung des Bleiessigs ein schwefelsäurehaltiges Wasser benutzt worden war.) — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + H_2O$. *D.* Durch Lösen von PbO in Bleizucker. Durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 wird das Salz in seideglänzenden Nadeln erhalten (PAYEN, *A. ch.* [4] 8, 6; LOEWE, *Z.* 1866, 630). Löslich in 5,55 Thln. Wasser bei 100° (PAYEN, *A.* 25, 124). Unlöslich in absolutem Alkohol.

$Di.\bar{A}_3 + 4H_2O$. Große Krystalle; spec. Gew. = 1,882. Verliert bei 110° $3H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 365). Krystallisirt aus heißen Lösungen mit $1H_2O$ in rothen Nadeln, die ein spec. Gew. = 2,237 haben. Das bei 220° entwässerte Salz hat ein spec. Gew. = 2,157 (CLÈVE). — $BiO.C_2H_3O_2$. Atlasglänzende Blättchen (C. HOFFMANN, *A.* 223, 117).

Essigsaures Chromoxyd krystallisirt in hexagonalen Blättchen (SCHABUS). — $Cr(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$. Grüne Krystalle; — $Cr(C_2H_3O_2)_2.OH$ (SCHIFF, *A.* 124, 168). Verdunstet man eine Lösung von Chromacetat (aus Chromsulfat und Bleizucker bereitet) in der Kälte, so hinterbleibt eine violettschwarze, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser mit purpurvioletter Farbe klar löst. Beim Kochen wird diese Lösung nur sehr langsam grünlich gefärbt. Verdunstet man die Lösung des Chromacetates auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine smaragdgrüne, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser völlig löst. Diese Lösung ist smaragdgrün, wird aber, nach dem Kochen mit überschüssigem Natriumacetat, purpurviolett. In der grünen oder violetten Lösung des Chromacetates bewirken ätzende und kohlensaure Alkalien, Baryt, Baryumcarbonat und Schwefelammonium, nur nach 12—48 stündigem Stehen, eine gallertartige grüne Fällung; bei Siedehitze wird die Fällung beschleunigt. Oberhalb 100° wird Chromacetat nur sehr langsam zersetzt (REINITZER, *M.* 3, 252). Versetzt man Eisenoxydacetat oder Aluminiumacetat mit einer nicht zu kleinen Menge einer grünen Chromacetatlösung, so werden weder Al, noch Fe beim Kochen gefällt, auch nicht nach dem Zusatz von Alkaliacetat. Selbst Alkalien, $(NH_4)_2S$, $BaCO_3$, Blutlaugensalz erzeugen in einer solchen (Eisen-) Lösung nur sehr langsam, in der Kälte, Fällungen. — $Cr(C_2H_3O_2)_2.NO_3 + 3H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + H_2O$, grüne Blätter; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_5.NO_3 + H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)O$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 531). — $[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2O.2CrO_3 + 8H_2O$ (ETARD, *Bl.* 27, 250).

$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (PÉLIGOT, *A.* 41, 149; WERTHEIM, *Berz. Jahresb.* 24, 212). Rhombische Krystalle (SCHABUS). Krystallisirt unter +10° mit $3H_2O$ in Quadratoktaëdern (W.). Verliert bei 100° nur $1H_2O$ und den Rest erst bei 275°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet sehr leicht Doppelsalze (WERTHEIM; WESELSKY, *J.* 1858, 282). — $UrO_2.\bar{A}_2 + NH_4.\bar{A} + 3H_2O$ (WERTHEIM). Krystallisirt wasserfrei in gelben trimetrischen Prismen (RAMMELSBERG, *Mitth. a. d. Ber. d. Berlin. Akad. d. Wissensch.* 1884, 413). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Li.\bar{A} + 3H_2O$ (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 2,28; monokline Tafeln (WYRUBOW, *J.* 1887, 1590). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Na.\bar{A}$. Regelmäßige Tetraëder (DUFLOS; WERTHEIM; RAMMELSBERG, *Mitth.* 412). Spec. Gew. = 2,55 (BOEDEKER); — $UrO_2.\bar{A}_2 + K.\bar{A} + H_2O$. Quadratische Prismen (vgl. SCHABUS; RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Be.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (RAMMELSBERG). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WRT.). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 425; WESELSKY). Krystallisirt mit $12H_2O$ in rhombischen Krystallen (WESELSKY; RAMMELSBERG). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (WES.). Trimetrische Krystalle; hält $6H_2O$ (?) (RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WES.). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.); — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (WRT.). Hält $7H_2O$ (WES.) und krystallisirt trimetrisch (RAMMELSBERG). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Trimetrische Prismen (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 435; vgl. WESELSKY). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Tl\bar{A}. + 2H_2O$ (RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.). Hält $4H_2O$ (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 437).

$Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, HAUER, HOCHSTETTER, *J.* 1855, 502). Spec. Gew. = 1,589 und entwässert = 1,745 (SCHRÖDER). Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Aus der erwärmten wässerigen Lösung wird durch Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt (Trennung des Mangans von den Erden etc.). Dieselbe Reaktion wird in der Färberei ausgeführt (Bisterbraun). — $Mn.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — $Mn(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Bildet sich bei 6—8 stündigem Stehen von 4—5 g Manganoxyduloxydhydrat (OTTO, *A.* 93, 372) mit 150—200 ccm Eisessig (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 28, 14). Man erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade, filtrirt und setzt zum Filtrat einige Kubikcentimeter Wasser. - Braune Krystalle. — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Mn.\bar{A}_2 + 12H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 283). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG); — $UrO_2.\bar{A}_2 + Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG).

$Fe.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 501); — $Fe.\bar{A}_3 + 2H_2O$. Scheidet sich aus einer Lösung des neutralen Acetates, bei Winterkälte, in dunkelrothen Blättchen ab, die an der Luft zu einem ockergelben Pulver zerfallen (E. MAYER, *J.* 1856, 487). Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum oder an der Luft bei niederer Temperatur hinterbleibt ein Salz $Fe(C_2H_3O_2)(OH)_2$ (MAYER). Eine Lösung von reinem Eisenoxyd-

hydrat in Essigsäure hinterlässt beim Verdunsten eine schwarze, glasglänzende Masse, die sich völlig in Wasser löst. Durch zweistündiges Erhitzen auf 100° wird die Masse aber ganz unlöslich in Wasser. Eine Lösung von reinem Eisenoxydacetat scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab. Dies erfolgt nur bei mehrwöchentlichem Stehen. Setzt man aber Salze (namentlich Alkaliacetate) hinzu und kocht, so wird alles Eisen als Oxydhydrat gefällt (Trennung des Eisenoxyds von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel) (REINITZER, *M.* 3, 256). Auch aus einer blos nahe zum Sieden erhitzten Lösung wird durch etwas Schwefelsäure oder Alkalisulfat alles Eisen gefällt (PÉAN, *J.* 1855, 402). Eine vorher zum Kochen erhitzte Lösung von Eisenoxydacetat wird auch schon in der Kälte durch Alkaliacetat oder etwas Säure gefällt. Durch Untersuchung des Spektrums der Lösungen hat BETTENDORFF (*Z.* 1866, 641) nachgewiesen, dass Kaliumacetat und Eisenchlorid sich vollständig umsetzen in KCl und Eisenoxydacetat. — Magnetismus der Lösungen von Eisenoxydacetat und daraus abgeleiteter Gehalt der Lösung an kolloïdalem Eisenoxyd: WIEDEMANN, *J. pr.* [2] 9, 161. — $Fe(C_2H_3O_2)_2.OH$, amorph, löslich in Wasser und Alkohol (OUDEMANS, *J.* 1858, 282); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4 + 2Fe_2O_3$ (SCHEURER, *Bl.* [1863] 5, 345). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4Cl_2 + 3H_2O$. Gelblichrothe Prismen (SCHEURER). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3Cl_2(OH) + 3H_2O$ (SCHEURER, *A. ch.* [3] 63, 439); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)_2 + 6H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + 4H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)_4 + 8H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHEURER, *J.* 1861, 307); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)_2(OH) + 8H_2O$ (SCH., *Bl.* [1863] 5, 344). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Fe.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG, *Mitth.* 434).

Doppelsalz mit Eisenoxydformiat: $Fe_2(CHO_2)_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)(HO) + 5H_2O$ (SCHEURER, *Bl.* 5, 348).

$Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 1,7031 bei 15,7° (STALLO, *B.* 11, 1505); — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Co.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 282; RAMMELSBERG, *Mitth.* 433). Trimetrische Krystalle. — $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS). Spec. Gew. = 1,7443 bei 15,7° (STALLO); 1,747 und entwässert = 1,798 (SCHRÖDER). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Ni.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG).

$Rh(C_2H_3O_2)_3 + 2^1/_2H_2O$ (CLAUS, *J.* 1860, 213).

$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ (destillirter oder krystallisirter Grünspan). *D.* Durch Lösen von basischem Grünspan oder von CuO in Essigsäure. — Dunkelblaugrüne, monokline Säulen (SCHABUS). Spec. Gew. = 1,882 und entwässert = 1,930 (SCHRÖDER). Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Elektrische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 194. Löslich in 13,4 Thln. kaltem Wasser (GEHLEN); in 5 Thln. kochendem Wasser und in 14 Thln. kochendem Weingeist (WENZEL). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $5H_2O$ in kleinen rhombischen Säulen (WÖHLER, *A.* 17, 137). Die wässerige Lösung verliert, beim Kochen, Essigsäure. Bei der trocknen Destillation des Salzes entweichen Essigsäure und Aceton. Aus der wässerigen Lösung wird durch SO_2 Kupferoxydulsulfit gefällt (PÉAN, *J.* 1853, 373; PARKMANN, *J.* 1861, 312). — $Cu.\bar{A}_2.\bar{A} + H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — Verhalten des Kupferacetates: ROUX, *A.* 60, 316. — Blauer Grünspan $Cu(C_2H_3O_2).OH + 2^1/_2H_2O$. Wird im Grofsen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit, in Essiggährung übergegangenen, Weintrestern. — Blaue Schuppen und Nadeln. Zersetzt sich, beim Behandeln mit Wasser, in neutrales und basisches Salz (BERZELIUS). — Der grüne Grünspan ist nach BERZELIUS ein Gemenge von basischen Salzen (wesentlich $2Cu.\bar{A}_2 + CuO$) mit bis zu 50% CuO. Er wird dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit, in Essig getränkten, Flanelllappen. — $2Cu.\bar{A}_2 + CuO + 6H_2O$. *D.* Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung; durch Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3, solange der Niederschlag sich noch löst. — Bläuliche Schuppen oder Pulver (BERZELIUS). — $Cu.\bar{A}_2 + 2CuO + 1^1/_2H_2O$ (?). Bleibt beim Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser ungelöst zurück; beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 (BERZELIUS); scheidet sich auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser oder Alkohol aus (ROUX, *A.* 60, 316). — Hellblaue Schuppen; hellgrünes, schweres Pulver; körniger, schmutziggrüner Niederschlag. (Das so sehr verschiedene Aussehen eines und desselben Salzes ist wohl auf einen wechselnden Wassergehalt zurückzuführen.) — $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Schiefe, rhombische Oktaëder (SCHIFF, *A.* 123, 43). — $Br.Cu.C_2H_3O_2.2NH_3$. Prismen; unlöslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt (RICHARDS, *B.* 25, 1492). — $Cu.\bar{A}_2 + 4K.\bar{A} + 12H_2O$. Blaue, quadratische Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $Ca.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. *D.* Man neutralisirt 50 ccm Eisessig (verdünnt mit 150 ccm H_2O) mit $Cu(OH)_2$, und ebenso 150 ccm derselben Essigsäure (nach dem Verdünnen mit H_2O) mit $CaCO_3$ und vermischt die Lösungen (RÜDORFF, *B.* 21, 281). — Grofse, dunkelblaue, quadratische Säulen (ETTLING, *A.* 1, 296; SCHABUS, *J.* 1850, 393). Zerfällt bei 76,2—78° in seine Komponenten (REICHER, *Ph. Ch.* 1, 226; vgl. SPRING, HOFF, *Ph. Ch.* 1, 227). — $2HgCl_2 + Cu.\bar{A}_2 + CuO$. Tiefblaue Halbkugeln (WÖHLER,

A. 53, 142). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1872, 259). — Schweinfurter Grün $C_2H_3O_2.Cu(AsO_2) + Cu(AsO_2)_2$. *D.* Man rührt 10 Thle. Grünspan mit Wasser von 50—55° zum dünnen Brei an, trägt denselben rasch in eine kochende Lösung von 8 Thln. arseniger Säure in 100 Thln. Wasser ein und setzt noch etwas Essigsäure hinzu (EHRMANN, *A.* 12, 92). — Grünes Krystallpulver, unlöslich in Wasser. Feste Alkalien scheiden zunächst Kupferoxydhydrat ab, welches aber, beim Kochen, in Oxyd und dann in rothes Oxydul übergeht, indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird.

$Ag.C_2H_3O_2$. Glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Spec. Gew. = 3,1281 (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 38, 138). 100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0,7307 + 0,015\,013\,9.(t-0,6) + 0,0_422736.(t-0,6)^2 + 0,0_690101.(t-0,6)^3$ Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 585); also bei 10°—0,8745 Thle.; bei 20°—1,0371 Thle.; bei 80°—2,5171 Thle. Lösungswärme des Silberacetates: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 94. Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. Elektrische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 193. Ueberführungszahl und elektrisches Leitungsvermögen: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 957. Zerfällt beim Glühen nach der Gleichung: $4Ag.C_2H_3O_2 = 3C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ 4Ag + C + CO_2$ (IWIG, HECHT, *B.* 19, 238). Das trockene Salz nimmt direkt 2 Mol. Ammoniak auf (REYCHLER, *B.* 17, 47). Bromdampf zerlegt trocknes Silberacetat in CO_2, AgBr und Methylbromid (?) (BORODIN, *A.* 119, 123). Jod wirkt beim Erwärmen heftig ein und bildet AgJ, CO_2, Methylacetat, Acetylen, Wasserstoff und Essigsäure (BIRNBAUM, *A.* 152, 111). 1. $2CH_3.CO_2Ag + 2J = CH_3.CO_2.CH_3 + 2AgJ + CO_2$. — 2. $4CH_3.CO_2Ag + 4J = C_2H_2 + H_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4AgJ$. Wird das Gemisch blos auf 130—140° erhitzt, so entstehen nur CO_2, AgJ und Methylacetat (SIMONI, *M.* 13, 322). In wässeriger Lösung entstehen AgJ, $AgJO_3$ und Essigsäure. $6AgC_2H_3O_2 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6C_2H_4O_2$. — $UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + Ag(C_2H_3O_2) + H_2O$. Quadratische Prismen (WERTHEIM, *Berz. Jahresber.* 24, 214; RAMMELSBERG, *Mitth.* 417).

1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_3H_6O_2 = C_2H_3O_2.CH_3$. *V.* Im rohen Holzgeist (WEIDMANN, SCHWEIZER, *Gm.* 4, 722; VÖLCKEL, *A.* 86, 333). — *D.* Man destillirt 3 Thle. Holzgeist mit 14,5 Thln. entwässertem Bleizucker und 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (KOPP, *A.* 55, 181). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 57,5° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,9562 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 217). Spec. Gew. = 0,95774 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 312. Spec. Gew. = 0,9643 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_212785.t + 0,0_549742.t^2 - 0,0_774974.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 234, 256). Siedep.: 55—55,1° bei 754,4 mm; spec. Gew. = 0,88255 bei 55°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Kritische Temperatur = 235,8° (SCHMIDT, *A.* 266, 281). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,556$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Molek.-Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 899,240 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 203). Verdampfungswärme = 94,0 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Löst sich bei 22° in 3 Thln. Wasser (J. TRAUBE, *B.* 17, 2304). Chlor wird von Methylacetat, in der Kälte, absorbirt unter Bildung von $CH_3.CO_2.CH_2Cl$, einer bei 115—116° (i. D.) siedenden Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1953 bei 14,2°, welche durch Wasser in HCl und Essigsäure zersetzt wird (HENRY, *B.* 6, 740). Mit alkoholischem Kaliumacetat erhält man daraus Methylendiacetat $CH_2(C_2H_3O_2)_2$ und, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, Ameisenaldehyd. Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Methylacetat entsteht $CH_3.CO_2.CHCl_2$: flüssig; Siedep.: 145—148°; spec. Gew. = 1,25; zerfällt mit Wasser in HCl, Essigsäure und Ameisensäure (MALAGUTI, *A.* 32, 47). Durch anhaltendes Chloriren im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylacetat $C_3Cl_6O_2$, identisch mit Perchloräthylformiat. Brom wirkt in der Kälte nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf 170° werden Methylbromid und Bromessigsäuren gebildet (GRIMAUX, *B.* 7, 736, 738). Natrium zersetzt das Methylacetat in Holzgeist und Acetylessigsäuremethylester (BRANDES, *Z.* 1866, 454).

Aethylester (**Essigäther**) $C_4H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5$. *D.* Man mengt 130,5 Thle. koncentrirte Schwefelsäure mit 65,5 Thln. Weingeist (90%), giebt allmählich 100 Thle. entwässertes Natriumacetat hinzu und destillirt aus dem Wasserbade. — Man erwärmt koncentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt allmählich ein Gemisch von 60 Thln. Eisessig und 46 Thln. Alkohol (93%) zufließen (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177; PABST, *Bl.* 33, 350, empfiehlt, gleiche Volume Essigsäure von 93% und Alkohol von 96% anzuwenden). Der überdestillirte Ester wird mit Sodalösung geschüttelt und mit Chlorcalcium entwässert. Völlig rein wird der Aether nur durch Destillation über Natrium erhalten (GEUTHER, *J.* 1863, 323). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 77,0° (LINNEMANN, *A.* 160, 208); 77,1° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41); 77,4° (kor.) bei 754,8 mm (THOMSEN, *Thermoch.*

Unt. 4, 309). Spec. Gew. = 0,92388 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 316. Spec. Gew. = 0,8300 bei 75,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Löslich in 17 Thln. Wasser bei 17,5°; 28 Thle. Essigäther lösen 1 Thl. Wasser. Verdampfungswärme = 83,1 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,268$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77). Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt der Essigäther in Aethylen und Essigsäure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 325). Wird von Kalk (CaO) bei 200° völlig absorbirt, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2C_4H_8O_2 + 2CaO = Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(C_2H_5O)_2$. Beim Erhitzen mit CaO auf 250—280° entstehen Buttersäure und andere Produkte (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). Essigäther verbindet sich mit Brom zu $2(CH_3.CO_2.C_2H_5).3Br$ (Siedep.: 40—45° im Vakuum) und $CH_3.CO_2.C_2H_5.Br_2$ (flüssig, zerfällt bei 140—150° in C_2H_5Br, HBr und $CH_2Br.CO_2H$. SCHÜTZENBERGER, *B.* 6, 71; CRAFTS, *A.* 129, 50). Erhitzt man Essigäther mit vier Atomen Brom auf 160°, so erhält man C_2H_5Br, wenig gebromtes Aethylbromid, eine sehr kleine Menge $CHBr_2.CO_2.C_2H_2Br_3$ und Dibromessigsäure (CARIUS, *B.* 3, 336; STEINER, *B.* 7, 506; URECH, *B.* 13, 1690). Chlor und Essigäther: SCHILLERUP, *A.* 111, 129. Bei der Einwirkung von Chlor auf siedenden Essigäther entsteht etwas Acetylchlorid (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 174). Natrium spaltet den Essigäther in Alkohol und Acetylessigsäureester. Ebenso wirkt Natriumäthalat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652). Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge aus Aethylacetat und Aethylformiat entsteht Trimesinsäureester $C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von KHS (oder NaHS) entstehen Kaliumacetat, K_2S_2, $K_2S_2O_3$ (GÖTTIG, *J. pr.* [2] 33, 91). PCl_5 erzeugt bei 150°: C_2H_5Cl und Acetylchlorid (MICHAEL, *Am.* 9, 213).

$2C_4H_8O_2 + MgCl_2$. Krystalle (ALLAIN, *J.* 1866, 1301). — $2C_4H_8O_2 + CaCl_2$. Nadeln. Löslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser sofort in die Komponenten zerlegt (ALLAIN, *J.* 1885, 1159). — Essigäther vereinigt sich direkt mit ½, 1 und 2 Mol. Titanchlorid zu krystallisirten Verbindungen (DEMARÇAY, *J.* 1873, 515).

Chloräthylester $C_4H_7ClO_2$. 1. ***1-Chloräthylester*** $CH_3.CHCl.O.C_2H_3O$. Siehe Acetaldehydacetylchlorid.

2. ***2-Chloräthylester (Aethylenacetochlorhydrin)*** $C_4H_7ClO_2 = Cl.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Man sättigt ein Gemisch äquivalenter Mengen Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPSON, *A.* 112, 147). Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, *A.* 113, 116). Aus Glykol und Acetylchlorid in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 260; *A.* 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, LIPPMANN, *A.* 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Essigsäureanhydrid bei 110° (LADENBURG, DEMOLE, *B.* 6, 1024) oder $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (HENRY, *B.* 7, 70). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd $C_2H_4.O$.

Dichloräthylester $C_4H_6Cl_2O_2$. 1. ***2,2-Derivat*** $C_2H_3O_2.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus 2,2-Dichloräthylalkohol (DE LACRE, *Bl.* 47, 959). — Siedep.: 166—168°.

2. ***1,2-Derivat*** $C_2H_3O_2.CHCl.CH_2Cl$. Siehe Chloracetaldehyd.

Trichloräthylester $C_4H_5Cl_3O_2$. 1. ***2,2,2-Ester*** $CCl_3.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Trichloräthylalkohol und Acetylchlorid bei 120° (GARZAROLLI, *A.* 210, 68). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 167°, aber unzersetzt bei 71° bei 18,3 mm (G.); siedet nach DELACRE (*Bl.* 48, 710) unzersetzt bei 170° (kor.) bei 747 mm; spec. Gew. = 1,189 bei 15°; = 1,3907 bei 23,3° (G.).

2. ***1,2,2-Derivat*** $C_2H_3O_2.CHCl.CHCl_2$. *B.* Aus Acetylchlorid und Dichloracetaldehyd (DELACRE, *Bl.* 48, 714). — Siedep.: 185°.

Tetrachloräthylester $C_2H_3O_2.CHCl.CCl_3$. Siehe Chloral.

Bromäthylester $C_4H_7BrO_2$. 1. ***1-Bromäthylester*** $CH_3.CHBr.OC_2H_3O$. Siehe Aldehyd.

2. ***2-Bromäthylester*** $Br.CH_2.CH_2.C_2H_3O_2$. *B.* Aus Aethylenmonoacetat und HBr bei 100° (DEMOLE, *A.* 173, 121). — Siedep.: 161—163°.

Dibromäthylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CHBr_2$. *B.* Aus $CHBr_2.CH_2.OH$ und $C_2H_3O.Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 bei 0° (DEMOLE, *B.* 9, 51).

2-Jodäthylester $C_4H_7JO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Glykolmonoacetat oder ein Gemenge von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, *A.* 113, 123). — Schweres Oel, krystallisirt in der Kälte in Tafeln.

Propylester $C_5H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 100,8° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,9093 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 258; vgl. PIERER, PUCHOT, *A.* 153, 262; ROSSI, *A.* 159, 81), = 0,8992 bei 15° (LINNE-

MANN, *A.* 161, 30). Spec. Gew. = 0,909092 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 320. Siedep.: 101,8—102,2° bei 758,9 mm; spec. Gew. = 0,7917 bei 101,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 93. Verdampfungswärme: 77,3 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,022$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77). 1 Vol. löst sich bei 16° in 60 Vol. Wasser (LINNEMANN).

2, 3-Dibrompropylester $CH_2Br.CHBr.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus $\alpha\beta$-Dibrompropylalkohol und Essigsäureanhydrid (ASCHAN, *B.* 23, 1827). — Flüssig. Siedep.: 227—228°; Spec. Gew. = 1,8281 bei 16°.

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 90—93° (FRIEDEL, *A.* 124, 327). Siedep.: 88—91° bei 734,3 mm; spec. Gew. = 0,9166 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 686.

Dichlorisopropylester, Acetodichlorhydrin $C_5H_8Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$. *B.* Aus Glycerin und Acetylchlorid oder bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäuregas in ein auf 100° erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 459). Aus Epichlorhydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 297) oder Dichlorhydrin (HENRY, *B.* 4, 704) und Acetylchlorid bei 100°. — Siedep.: 205° (B., L.), 202 bis 203° (bei 740 mm); spec. Gew. = 1,283 bei 11° (T.). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Allylacetat (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 493).

Chlorbromisopropylester, Acetochlorbromhydrin $C_5H_8ClBrO_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Br$ (?). *B.* Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Acetylchlorid und Acetylbromid (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 462). — Siedet unzersetzt bei 228°.

Dibromisopropylester (Acetodibromhydrin) $C_5H_8Br_2O_2 = (CH_2Br)_2.CH.O.C_2H_3O$. *B.* Aus s-Dibromisopropylalkohol und Essigsäureanhydrid (ASCHAN, *B.* 23, 1827). — Flüssig. Siedep.: 227—228°; spec. Gew. = 1,8248 bei 16°.

Butylester $C_6H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_9$. 1. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 125,1° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9000 bei 0°; = 0,8817 bei 20°; = 0,8659 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170). Siedep.: 124,4° (LINNEMANN, *A.* 161, 193); spec. Gew. = 0,8768 bei 23° Spec. Gew. = 0,9016 bei 0°; Ausdehnung $V = 1 + 0,0_2 110 65.t + 0,0_5 2035\, t^2 + 0,0_8 211.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 259). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 693.

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 116,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,89210 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 325. Spec. Gew. = 0,7589 bei 112,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109; vgl. PIERER, PUCHOT, *A.* 163, 282). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 87. Kritische Temperatur: 295,8° (PAWLEWSKI, *B.* 15, 2463). Verdampfungswärme = 69,9 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,923$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77).

3. ***2-Butanolester*** $C_2H_3O_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Siedep.: 111—113° (LUYNES, *J.* 1864, 501); spec. Gew. = 0,892 bei 0° LIEBEN, *A.* 150, 112).

4. ***Trimethylcarbinolester.*** Siedep.: 96° (BUTLEROW, *A.* 144, 7).

Trichlorbutylester $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_6Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 131—132° bei 70 mm; 217,5° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3440 bei 8,5° (GARZAROLLI, *A.* 213, 373).

Tetrachlorbutylester $C_6H_8Cl_4O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_5Cl_4$. Siehe Butyrchloral.

Amylester $C_7H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_{11}$. 1. ***Normalamylester.*** Siedep.: 148,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8963 bei 0°; = 0,8792 bei 20°; = 0,8645 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74). Siedep.: 147,6°; spec. Gew. = 0,8948 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_2 10378.t + 0,0_5 19036.t^2 + 0,0_8 14289.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 260).

2. ***Isoamylester.*** *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 1 Thl. Isoamylalkohol, 1 Thl. Eisessig und ½ Thl. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt, nach dem Erkalten, mit Wasser. — Siedep.: 138,6° bei 744 mm (inaktiv, BALBIANO). Spec. Gew. = 0,8837 bei 0°, = 0,8762 bei 15°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 138,5—139° bei 758,6 mm; spec. Gew. = 0,74295 bei 138,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Siedep.: 142° bei 756,5 mm; Verdampfungswärme = 66,3 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,720$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77). Giebt, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 240°, Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

Chlorisoamylester $C_7H_{13}ClO_2$. Siehe Isovaleraldehyd.

3. ***Trimethyläthylester*** $C_2H_3O_2.CH_2.C(CH_3)_3$. Siedep.: 125° (TISSIER, *B.* 24 [2] 558).

4. ***Methyläthylcarbincarbinolester*** $C_2H_3O_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_3$. Siedep.: 141,6° (kor.) bei 741,5 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,8963 bei 0° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 61).

5. ***Methylpropylcarbinolester.*** Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 0,9222 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 148, 132). Siedep.: 130—135° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 476), 134—137° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269).

6. ***Methylisopropylcarbinolester.*** Siedep.: 125° (WÜRTZ, *A.* 129, 367).

7. ***Diäthylcarbinolester.*** Siedep.: 132° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,909 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 366).

8. ***Dimethyläthylcarbinolester.*** Siedep.: 124—124,5° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8909 bei 0° = 0,8738 bei 19° (FLAWITZKY, *A.* 179, 348). Beim Einleiten von Salzsäuregas in den Ester erfolgt, schon in der Kälte, Spaltung in Essigsäure und tertiäres Amylchlorid (KONOWALOW, *Ж.* 18, 350). Geschwindigkeitskonstanten bei der Zersetzung durch verschiedene Säuren: KONOWALOW, *Ph. Ch.* 2, 6.

Methyltrichlorpropylcarbinolester $C_7H_{11}Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_8Cl_3$. — Flüssig. Siedep.: 227° bei 726 mm; spec. Gew. = 1,3048 bei 11,5° (GARZAROLLI, *A.* 223, 151).

Dibrommethylisopropylcarbinolester $C_7H_{12}Br_2O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_9Br_2$. *B.* Aus Methylisopropenylcarbinolacetat und Brom (KONDAKOW, *Ж.* 17, 299). — Flüssig.

Hexylester $C_8H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{13}$. 1. ***Normalhexylester.*** (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 197). Siedep.: 169,2°; spec. Gew. = 0,8902 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39864.t + 0{,}0_536332.t^2 + 0{,}0_82331.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 231, 261).

2. ***Aus gechlortem Diisopropyl.*** Siedep.: 155—160° (SILVA, *B.* 6, 147).

3. ***Methylbutylcarbinolester*** (aus Mannit). Siedep.: 155—157° (kor.); spec. Gew. = 0,8778 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150; LIEBEN, *A.* 178, 20).

4. ***Methylisobutylcarbinolester.*** Siedep.: 147° bei 756,3 mm; spec. Gew. = 0,8805 bei 0° (KUWSCHINOW, *Ж.* 19, 206).

5. ***Aethylpropylcarbinolester.*** Siedep.: 149—151° (OECHSNER, *B.* 9, 193).

6. ***Methyldiäthylcarbinolester.*** Siedep.: 148° (kor.); spec. Gew. = 0,8834 bei 20°; 0,8789 bei 25°; 0,8767 bei 30°; 0,8721 bei 35° (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 36, 343).

7. ***Aethylisopropylcarbinolester.*** Siedep.: 148—148,5° bei 747 mm; spec. Gew. = 0,8856 bei 0°; 0,8688 bei 20° (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 165).

Chloräthylpropylcarbinolester $C_8H_{15}ClO_2 = CH_3.CHCl.CH(C_3H_7).O.C_2H_3O$. — Flüssig. Siedep.: 188—190°; spec. Gew. = 1,04 bei 6° (HENRY, *Bl.* 41, 363).

8. ***Ester des Pinakolinalkohols*** Siedep.: 140—143° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

9. ***Aus gechlortem (Petroleum-) Hexan*** (Siedep.: 68°). Siedep.: 145° PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527).

10. ***Methylpropylcarbincarbinolester*** $C_2H_3O_2.CH_2.CH(C_3H_7).CH_3$. Siedep.: 162,2° (kor.) bei 746,3 mm; spec. Gew. = 0,8717 bei 25° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33).

Acetat des Dibromhexylalkohols $C_8H_{14}Br_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}Br_2$ (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433).

Heptylester $C_9H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_{15}$. 1. ***Normalheptylester.*** Siedep.: 191,5° bei 758,5 mm; spec. Gew. = 0,874 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 4). Spec. Gew. = 0,8891 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39409.t + 0{,}0_515161.t^2 + 0{,}0_818732.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 262).

2. ***Aus gechlortem Petroleumheptan*** (Siedep.: 98°). Siedep.: 179—180° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315).

3. ***Methylpentylcarbinolester.*** Siedep.: 169—171° (SCHORLEMMER, *A.* 188, 254).

4. ***Methylisoamylcarbinolester.*** Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8595 bei 23°/17,5° (ROHN, *A.* 190, 312).

5. ***Aethylisobutylcarbinolester.*** Siedep.: 162—164° bei 750 mm (WAGNER, *Ж.* 16, 287).

6. ***Triäthylcarbinolester.*** Siedep.: 160—163° (BARATAJEW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 465).

7. ***Dipropylcarbinolester.*** Siedep.: 170—172°; spec. Gew. = 0,8742 bei 0°; 0,8601 bei 20° (USTINOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 470).

8. ***Methyläthylpropylcarbinolester.*** Siedep.: 158—159° (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 432).

9. ***Diisopropylcarbinolester*** $C_2H_3O_2.CH[CH(CH_3)_2]_2$. Siedep.: 159,7° bei 752 mm. Spec. Gew. = 0,8856 bei 0°/4°; 0,8676 bei 20,5°/4° (POLETAJEW, *B.* 24, 1311). Riecht nach Rum.

Tetrabromheptylester $C_9H_{14}Br_4O_2 = C_2H_3O_2.CH(CH_2.CHBr.CH_2Br)_2$. Siehe Tetrabromheptylalkohol S. 248.

Oktylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{17}$. 1. ***Normaloktylester.*** *V.* Bildet den Hauptbestandtheil des Oeles der Früchte von Heracleum spondylium (ZINCKE, *A.* 152, 2). — Siedep.: 210°; spec. Gew. = 0,8847 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39323.t + 0{,}0_512043 + 0{,}0_819892.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 262).

2. ***Diäthylpropylcarbinolester.*** Siedep.: 176—178° (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 441).

3. ***Methylhexylcarbinolester (aus Ricinusöl).*** Siedep.: 193° (BOUIS, *J.* 1855, 526).

4. ***Aus Caprylenhydrat.*** Siedep.: 163—180°; spec. Gew. = 0,822 bei 0° (CLERMONT, *Z.* 1868, 492).

5. Aus ***Petroleumoktan.*** Siedep.: 190—195° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

6. ***Methyldipropylcarbinolester.*** Siedep.: 174—176°; spec. Gew. = 0,8738 bei 0°; 0,8588 bei 20° (GORTALOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 33, 205).

Chloroktylester $C_{10}H_{19}ClO_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{16}Cl$. *B.* Aus Oktylen und essigsaurem Chlor (CLERMONT, *A.* 152, 322). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,026 bei 0°; = 1,011 bei 18°. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Oktylenoxyd $C_8H_{16}O$.

Nonylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{19}$. 1. Aus ***Petroleumnonan.*** Siedep.: 208 bis 212° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

2. Aus ***Isovaleriansäureisoamylester*** (und Natrium). Siedet bei 207—213° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

3. ***Aethylhexylcarbinolester.*** Siedep.: 210—211° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,878 bei 0°; = 0,861 bei 20°/4° (WAGNER, *Ж.* 16, 307).

4. ***Aethyldipropylcarbinolester.*** Siedep.: 188—192°; spec. Gew. = 0,8795 bei 0°; = 0,8697 bei 20° (TSCHEBOTAREW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 33, 199).

Dekylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{21}$. 1. ***Normaldekylester.*** *D.* In eine Lösung von 1 Thl. Caprinaldehyd in 10 Thln. Eisessig trägt man allmählich 3—4 Thle. Zinkstaub ein, erhitzt das Gemisch eine Woche lang zum gelinden Sieden und fällt dann mit Wasser. Der gefällte Ester wird unter vermindertem Druck rektifizirt (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Siedep.: 125—126° bei 15 mm. Erstarrt bei starker Abkühlung krystallinisch.

2. ***Isocaprinester*** (aus Isovaleraldehyd und Na. BORODIN, *J.* 1864, 338). — Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,883 bei 0°.

Das Acetat des Dekylalkohols, aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium, siedet bei 228—235° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Bromdekylester $C_{12}H_{23}BrO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{20}Br$. *B.* Aus Dekylenbromid und 1 Mol. Silberacetat (GROSJEAN, *B.* 25, 480). — Flüssig. Siedep.: 146—147° bei 15 mm.

Normaldodekylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{25}$. Flüssig. Siedep.: 150,5—151,5° bei 15 mm. Erstarrt beim Abkühlen (KRAFFT, *B.* 16, 1719).

Ester $C_{16}H_{32}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{29}$. 1. ***Normaltetradekylester.*** Schmelzp.: 12—13°; Siedep.: 175,5—176,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1720).

2. ***Acetat des Amylheptyläthylalkohols.*** Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 275 bis 280° (PERKIN, jun., *B.* 15, 2811). Spec. Gew. = 0,8559 bei 15°; = 0,8476 bei 30° (PERKIN, *Soc.* 43, 77).

Cetylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$ (aus Wallrath). Nadeln. Schmelzp.: 18,5° (BECKER, *A.* 102, 220). Siedep.: 220—225° bei 205,5 mm; spec. Gew. = 0,858 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 284). Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 199,5—200,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oktadekylacetat $C_{20}H_{40}O_2 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{37}$. Schmelzp.: 31°. Siedep.: 222—223° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1722).

Dilaurylcarbinolester $C_{25}H_{50}O_2 = C_2H_3O_2.C_{23}H_{47}$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 34—35° (KIPPING, *Soc.* 57, 985). Leicht löslich in Benzol.

Ester $C_{29}H_{58}O_2 = C_2H_3O_2.C_{27}H_{55}$. 1. ***Cerylester.*** Schmelzp.: 65° (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 581).

2. ***Isocerylester.*** Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 57° (KESSEL, *B.* 11, 2114).

Myricylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{61}$. Schmelzp.: 70° (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 581).

Dipalmitylcarbinolester $C_{33}H_{66}O_2 = C_2H_3O_2.C_{31}H_{63}$. Pulver. Schmelzp.: 47—49° (KIPPING, *Soc.* 57, 987).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Bromvinylester $C_4H_5BrO_2 = C_2H_3O_2.C_2H_2Br$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von 1 Mol. Acetylendibromid $C_2H_2Br_2$ mit 2 Mol. Kaliumacetat auf 150—170° (SABANEJEW, *A.* 216, 272). Das Produkt wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand so lange mit absolutem Alkohol destillirt, bis das Destillat sich nicht mehr, auf Zusatz von Wasser, trübt. Der Rückstand scheidet, nach längerem Stehen über H_2SO_4 und Kali, feste Nebenprodukte ab und besteht dann aus Bromvinylacetat. — Schwach nach Essigäther riechende Flüssigkeit. Erstarrt etwas über 0° krystallinisch. Wird von Brom heftig angegriffen; mäßsigt man die Einwirkung durch Verdünnen mit Aether, so resultirt eine nicht destillirbare Flüssigkeit $C_4H_4Br_2O_2$, die bei etwa 0° erstarrt.

Allylester $C_5H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 98—100° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295); 105° (ZININ, *A.* 96, 361); 103—104° bei 733,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179). Spec. Gew. = 0,9376 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 661. Siedep.: 103—103,5° bei 753.3 mm; spec. Gew. = 0.8220 bei 103°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109). Verbrennungswärme

= 655,828 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 132). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,4305 + $0,0_3$88.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

Chlorallylester $C_5H_7ClO_2$. 1. ***2-Chlorderivat*** $C_2H_3O_2.CH_2.CCl:CH_2$. *B.* Aus α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 454). — Siedep.: 145° (HENRY, *Bl.* 39, 526).

2. ***3-Chlorderivat*** $C_2H_3O_2.CH_2.CH:CHCl$. *B.* Aus β-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Siedep.: 156—159°.

3-Bromallylester $C_5H_7BrO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH:CHBr$. *B.* Aus β-Epidibromhydrin und alkoholischem Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 163—164°; spec. Gew. = 1,57 bei 12°.

Isopropenylcarbinolester $C_6H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_7$. Flüssig. Siedep.: 120° (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 502).

Chlorcrotylester $C_6H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.C_4H_6Cl$. Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 168—169° bei 741,1 mm. Wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$ (GARZAROLLI, *A.* 213, 379).

Pentenylester $C_7H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_9$. 1. ***Vinyläthylcarbinolester.*** Flüssig. Siedep.: 132° bei 748,3 mm; spec. Gew. = 0,913 bei 0°; = 0,893 bei 21,5°/0° (WAGNER, *Ж.* 16, 321). Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

2. ***Valerylenhydratacetat.*** *B.* Entsteht, neben Valerylendiacetat $C_5H_8(C_2H_3O_2)_2$, bei der Einwirkung von Silberacetat auf Valerylendihydrochlorid $C_5H_8.2HCl$ (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.: 135°.

3. ***Methylisopropylcarbinolacetat.*** Flüssig. Siedep.: 130—131° bei 746,2 mm (KONDAKOW, *Ж.* 17, 299).

Methylchlorallylcarbinolester $C_7H_{11}ClO_2 = C_2H_3O_2.C_5H_8Cl$. *B.* Aus Methylchlorallylcarbinol und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (GARZAROLLI, *A.* 223, 159). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 172—173° bei 734,4 mm. Schwerer als Wasser.

Hexenylester $C_8H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}$. *B.* 1. ***Dimethylallylcarbinolester*** $C_2H_3O_2.C(CH_3)_2(C_3H_5)$. Siedep.: 137,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9007 bei 0°; = 0,8832 bei 18,5°/0° (M. und A. SAYTZEW, *A.* 185, 155).

2. ***Acetat des Diallylhydrates*** $C_2H_3O_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Entsteht, neben Diallyldihydratdiacetat $C_6H_{10}(C_2H_4O_2)_2$, aus Diallyldihydrojodid $C_6H_{10}.2HJ$ und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 171). — Siedep.: 157—158° (kor.) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 355). Spec. Gew. = 0,912 bei 0° (WÜRTZ).

3. ***Methylcrotylcarbinolester*** $C_2H_3O_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. Siedep.: 147 bis 148° (CROW, A. 201, 44).

4. ***Hexenylacetat.*** Siehe Hexenylalkohol S. 253.

5. ***Dimethylisopropenylcarbinolacetat.*** Siedep.: 140—145° (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433).

Chlorhexenylester $C_8H_{13}ClO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{10}Cl$. *B.* Aus Chlorhexenylalkohol und Essigsäureanhydrid (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 394). — Flüssig. Siedep.: 203—207°; spec. Gew. = 1,0649 bei 0°; = 1,481 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen = 75,12°.

Dichlorhexenylester $C_8H_{12}Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_9Cl_2$. *B.* Aus dem Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ und Essigsäureanhydrid (NATTERER, *M.* 5, 574). — Flüssig. Siedep.: 122—123° bei 20 mm.

Aethyltetramethylencarbinolacetat $C_9H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.CH(C_2H_5).CH:C_3H_6$. Flüssig. Siedep.: 178—179° (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 56).

Acetate $C_{10}H_{18}O_2$. 1. ***Methylpentamethylenmethylcarbinolacetat*** $C_2H_3O_2.C_8H_{15}$. Flüssig. Siedep.: 145—150° bei 130 mm (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 249).

2. ***Oktonaphtenylacetat.*** *B.* Aus gechlortem Oktonaphten $C_8H_{15}Cl$ und Natriumacetat (SHUKOWSKY, *Ж.* 24, 203). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 0,9275 bei 0°.

Nonenylester $C_{11}H_{20}O_2$. 1. ***Nononaphtylester.*** *B.* Aus Jodnononaphten und Silberacetat bei 120° (KONOWALOW, *Ж.* 22, 124). — Flüssig. Siedep.: 208,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9200 bei 20°.

2. ***Methylhexamethylenmethylcarbinolacetat.*** Flüssig. Siedep.: 204—208° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 22).

Allyldipropylcarbinolester $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$. Siedep.: 210° (i. D.) bei 751,2 mm; spec. Gew. = 0,8903 bei 0°; = 0,8733 bei 21°/0° (P. u. A. SAYTZEW, *A.* 196, 110).

Acetat $C_{16}H_{30}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{27}$. Siehe S. 255.

3. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Propargylester $C_5H_6O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_3$. *B.* Aus Propargylalkohol und Acetylchlorid (HENRY, *B.* 6, 729). — Siedep.: 124—125°; spec. Gew. = 1,0031 bei 12° (H.); = 1,0052 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 235, 78). Brechungskoëfficient: BRÜHL, *A.* 200, 218.

Diallylcarbinolester $C_9H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_{11}$. Siedep.: 169,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9167 bei 0°; = 0,8997 bei 17,5°/0° (M. SAYTZEW, *A.* 185, 136).

Methyldiallylcarbinolester $C_{10}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{13}$. Siedep.: 177,3° (kor.); spec. Gew. = 0,8997 bei 0°; = 0,8872 bei 15°/0° (SOROKIN, *A.* 185, 171).

4. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$.

Anthemolester $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{15}$. *B.* Aus Anthemol $C_{10}H_{15}.OH$ und Essigsäureanhydrid (KÖBIG, *A.* 195, 105). — Dickflüssig. Siedep.: 234—236°.

5. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Aethylenglykolmonoacetat $C_4H_8O_3 = OH.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* 1 Thl. $C_2H_4.Br_2$, 1 Thl. $K.C_2H_3O_2$ und 2 Thle. Alkohol (85%) werden am Kühler gekocht (AKTINSON, *A.* 109, 232). Bei 20stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4.Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, *A.* 173, 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht, beim Kochen mit $C_2H_4.Br_2$ und Alkohol (spec. Gew. = 0,82), in Glykol über (DEMOLE, *A.* 177, 45). Zerfällt, beim Erhitzen mit Acetylchlorid, in Acetochlorhydrin und Aethylendiacetat (LOURENÇO, *A.* 114, 127).

Aethylenglykoldiacetat $C_6H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.OC_2H_3O$. *B.* Aus $C_2H_4.Br_2$ oder $C_2H_4.J_2$ und $Ag.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 433). Aus $C_2H_4.Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, *A.* 177, 49). — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82), in Monoacetat, Essigsäure und Essigäther. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und absol. Alkohol auf 160° wird Glykol gebildet (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 166).

Dichloräthylendiacetat (**Aethindichlordiacetin**) $C_6H_8Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Acetylen und essigsaurem Chlor $C_2H_3O_2.Cl$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 397). — Flüssig. Siedep.: 120° bei 20 mm.

Acetonitrat $C_4H_7NO_5 = NO_3.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Lösen von Glykolmonoacetat in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 259). — Oel, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Diäthylenglykoldiacetat $C_8H_{14}O_5 = C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Aethylenoxyd und Eisessig oder Essigsäureanhydrid bei 100°; auch aus Aethylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 335). — Siedep.: 245—251°.

Triäthylenglykoldiacetat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Aethylenoxyd und Essigsäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 336). — Siedep.: 300°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

Tetraäthylenglykoldiacetat $C_{12}H_{22}O_7 = C_8H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 328). Siedep.: über 320° (LOURENÇO).

Diacetate $C_7H_{12}O_4$. 1. ***Propylenglykoldiacetat*** $CH_3.CH(C_2H_3O_2).CH_2.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 451). Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°. Löslich in 10 Vol. Wasser.

2. ***Trimethylenglykoldiacetat*** $C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_2H_3O_2$. Siedep.: 209—210° (kor.); spec. Gew. = 1,070 bei 19°. Löslich in 8—10 Vol. Wasser (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 497).

Chlorpropylenglykolmonoacetat $C_5H_9ClO_3$. 1. ***β-Chlornormalpropylenglykolacetat*** $OH.CH_2.CHCl.CH_2.O.C_2H_3O$ (?). *B.* Aus Allylacetat und HClO (HENRY). Entsteht, neben $OH.CH_2.CH(OC_2H_3O).CH_2Cl$, aus Glycid und Acetylchlorid (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 489). — Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,27 bei 9°. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Glycidacetat.

2. ***γ-Chlorpropylenglykol-α-Acetat*** $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Acetat (Siedep.: 218°) (s. u.), beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit viel Eisessig auf 180° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232; BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 491). — Flüssig. Siedep.: 240°.

3. ***α-Chlorpropylenglykol-β-Acetat*** $OH.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CH_2Cl$. *B.* Entsteht, neben $OH.CH_2.CHCl.CH_2.OC_2H_3O$, aus Glycid und Acetylchlorid, und neben $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OC_2H_3O$, aus Epichlorhydrin und Eisessig bei 180° (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 489). — Siedep.: 218°.

Brompropylenglykolmonoacetat $C_5H_9BrO_3 = C_2H_3O_2.C_3H_5Br.OH$. *B.* Aus Glycerin und Acetylbromid (HANRIOT, *J.* 1878, 523). — Siedep.: 175° bei 100 mm.

Diacetate $C_8H_{14}O_4 = C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$. 1. ***Ester des Butylenglykols aus Fuselölbutylen.*** Siedep.: 200° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 452).

2. ***β-Butylenglykoldiacetat.*** Flüssig. Siedep.: 208,5°; spec. Gew. = 1,0555 (WÜRTZ, *Bl.* 31, 362).

Trimethyläthylenglykoldiacetat $C_9H_{16}O_4 = C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 205—210° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 462).

Diacetate $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. 1. ***Normal-(?)-Hexylenglykoldiacetat.*** Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180).
2. ***Diallyldihydratdiacetat.*** *B.* Siehe das Monoacetat (s. u.) (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 164). — Siedep.: 225—230°; spec. Gew. = 1,009 bei 0°.
3. ***Methylisopropyläthylenglykoldiacetat.*** Flüssig. Siedep.: 220° (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 391).

Diallyldihydratmonoacetat $C_8H_{16}O_3 = OH.C_6H_{12}.C_2H_3O_2$. Entsteht, neben dem Diacetat, aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162). — Siedep.: 210°.

Chlorhexylenglykolacetat $C_8H_{15}ClO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_3$ oder $OH.CH_2.CHCl.CH_2.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_3$. *B.* Aus Methylbutallylcarbinol $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ und HClO (KABLUKOW, *Ж.* 19, 507). — Dickflüssig. Siedep.: 172—176° bei 50 mm. Liefert, mit festem Kali, den Aether $C_6H_{12}O_2$ (s. S. 315).

Divinylglykoldiacetattetrabromid $C_{10}H_{14}Br_4O_4 = CH_2Br.CHBr.CH(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Divinylglykoldiacetat und Brom (GRINER, *thèse*, S. 73). — Schmelzp.: 195—205°.

Diacetate $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. 1. ***Oktylenglykoldiacetat.*** *B.* Aus Oktylenbromid (mit Oktylen aus Fuselöl) und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 128, 231). — Siedep.: 240—245°.
2. ***Diisopropylglykoldiacetat.*** *B.* Beim Kochen von Diisopropylglykol mit Acetylchlorid (FOSSEK, *M.* 4, 667). — Flüssig. Siedep.: 235°.
3. ***Oktylendiacetat.*** *B.* Aus Oktylenbromid (aus Methylhexylcarbinol?) und Silberacetat (CLERMONT, *A. Spl.* 3, 254). — Siedep.: 245—250°.

Isopropylisobutyläthylenglykoldiacetat $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{18}(C_2H_3O_2)_2$. — Flüssig. Siedep.: 240—242° (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 391).

Diacetate $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{20}(C_2H_3O_2)_2$. 1. ***Diamylendiacetat.*** Siehe Diamylenglykol $C_{10}H_{22}O_2$ S. 236.
2. ***Dekylenglykoldiacetat.*** Flüssig. Siedep.: 152° bei 14 mm; siedet nicht unzersetzt bei 264—272° (GROSJEAN, *B.* 25, 479).

Cetendiacetat $C_{20}H_{38}O_4 = C_{16}H_{32}(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 55—56° (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2353; vgl. CHYDENIUS, *A.* 143, 270).

Cocceryldiacetat $C_{34}H_{66}O_4 = C_{30}H_{60}(C_2H_3O_2)_2$. Krystallflocken (aus Aether und Aceton). Schmelzp.: 48—50° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 960). Sehr leicht löslich in Aether, sehr schwer in Aceton, leicht in warmem Alkohol oder Eisessig.

6. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Acetylcarbinolacetat $C_5H_8O_3 = CH_3.CO.CH_2.O.C_2H_3O$. *D.* Man kocht 12 Stunden lang 185 g Chloraceton mit 200 g trockenem $K.C_2H_3O_2$, 400 g und absol. Alkohol und destillirt das Produkt Im Vakuum (HENRY, *B.* 5, 966; ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 638; PERKIN, *Soc.* 59, 788). Beim Kochen von Chloracetylaceton $CHCl(CO.CH_3)_2$ mit alkoholischem Kaliumacetat (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — Siedep.: 174—175°; 137—138° bei 230 mm; spec. Gew. = 1,0912 bei 4°; 1,0803 bei 15°; = 1,0719 bei 25° (P.). Siedep.: 74,5° bei 21 mm (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Potaschelösung. Beim Erwärmen mit Kupfervitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Brenztraubensäure (ZINCKE, BREUER).

Methylacetylcarbinolacetat $C_6H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH(CH_3).O.C_2H_3O$. *B.* Aus $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ und Kaliumacetat (und Eisessig) (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 813). — Flüssig. Siedep.: 160°.

Acetylpropylacetat $C_7H_{12}O_3 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 213—214° (i. D.) bei 728 mm (LIPP, *B.* 22, 1205). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Butindiacetat $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Butinglykol $C_4H_8O_2$ (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 214). — Siedep.: 202—203°.

Chinitdiacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 105—106° (BAEYER, *B.* 25, 1038).

Oxoktenolacetat $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_3O_2.OC_8H_{15}$. *D.* Aus Oxoktenol und Essigsäureanhydrid bei 150° (BUTLEROW, *Ж.* 14, 204). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 200—202°. Riecht etwas terpentinartig.

Heptindiacetat $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Heptinglykol mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (MORRIS, *Soc.* 41, 178). — Tafeln. Schmelzp.: 68,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dioxydimethylheptamethylendiacetat $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. Flüssig. Siedep.: 199—202° bei 65 mm (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 59, 226). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

7. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$.

Divinylglykoldiacetat $C_{10}H_{14}O_4 = [CH_2:CH.CH(OC_2H_3O)-]_2$. Flüssig. Siedep.: 128—129° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,051 bei 0° (GRINER, *thèse*, S. 67).

8. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$.

Isobenzoglykoldiacetat $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(C_2H_3O_2)_2$. — Schmelzp.: 121°; Siedep.: gegen 300° (RENARD, *J.* 1880, 441).

9. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Aethenyltriacetat $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Entsteht, neben essigsaurem Glykolester, aus Aethylenjodid und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 100, 115). — Siedet über 250°.

Monoacetin $C_5H_{10}O_4 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Gleiche Volume Eisessig und Glycerin werden 114 Stunden auf 100° erhitzt (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 97). — Spec. Gew. = 1,20.

Diallylätheracetat $C_{11}H_{18}O_4 = C_3H_5O.CH_2.CH(OC_2H_3O).CH_2.OC_3H_5$. Flüssig. Siedep.: 240—244°; spec. Gew. = 0,9996 bei 0° (KISHNER, *Ж.* 24, 35).

Diacetin $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_3O_2)$ (?). *B.* Man kocht (400 g) Glycerin (von 95%) 8 Stunden lang mit (1000 g) Eisessig, destillirt den Eisessig darauf ab und kocht den Rückstand 17 Stunden lang mit (1000 g) Eisessig (SEELIG, *B.* 24, 3466; vgl. BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 98). — Flüssig. Siedep.: 259—261°; 172—174° bei 40 mm (SEELIG). Mischbar mit Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Mesoxalsäure. Wird von Acetylchlorid bei 250° kaum angegriffen (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 344).

LAUFER (*J.* 1876, 343) erhielt aus Epichlorhydrin und Silberacetat bei 160° ein bei 250—253° siedendes Diacetin vom spec. Gew. = 1,148 bei 23°. Vielleicht die isomere Form $CH_2(OH).CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$.

Triacetin $C_9H_{14}O_6 = C_2H_3O.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_2.O.C_2H_3O$. *V.* In kleiner Menge in einigen Fetten (CHEVREUL); im Oele der Samen des Spindelbaums (Evonymus europaeus) (SCHWEIZER, *J.* 1851, 444). — *B.* Aus Tribromhydrin und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Bei 16stündigem Kochen von 200 g Diacetin mit (150 g) Essigsäureanhydrid und (60 g) entwässertem Natriumacetat (SEELIG, *B.* 24, 3467). Man erhitzt 20 ccm eingedicktes Glycerin mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 50 g feingepulvertem $KHSO_4$. Sobald heftige Reaktion erfolgt, giefst man 20 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, kocht noch einige Zeit, lässt erkalten und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt. Erst geht Triacetin, dann Diacetin über (BÖTTINGER, *A.* 263, 359). — Siedep.: 258—259°; 171° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,155 (SEELIG). Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Chloracetyltriacetin $C_{11}H_{17}ClO_7 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3 + C_2H_3O.Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 200°, neben Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Siedep.: 240° bei 20 mm.

Glycidacetat $C_5H_8O_3 = O\langle{}^{C_2H_2}_{CH.CH_2.O.C_2H_3O}$. *B.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin C_3H_5ClO mit trockenem Kaliumacetat (GEGERFELT, *Bl.* 23, 160) auf 110 bis 115° und dann auf 150°. Daneben entsteht eine bei 258—261° siedende polymere Verbindung (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 190). — Siedep.: 168—169° (G.); spec. Gew. = 1,129 bei 20° (B.). Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus. Verbindet sich mit Salzsäure. Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit gepulvertem Aetznatron entsteht Glycid (S. 313).

Polymeres Glycidacetat $(C_3H_5O_2.C_2H_3O)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Glycidacetat aus Epichlorhydrin und Kaliumacetat; bildet sich auch bei längerem und hohem Erhitzen von Glycidacetat (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 191). — Flüssig. Siedep.: 258—261°; spec. Gew. = 1,204 bei 20°. Giebt, beim Verseifen mit Natron, Diglycid $(C_3H_5O.HO)_2$.

Ester der Polyglycerine s. S. 314.

Butenylglycerintriacetat $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Aus Butenylglycerin und Essigsäureanhydrid bei 150° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 834). — Siedep.: 153—155° bei 27 mm; 261,8° (kor.) bei 740,2 mm.

Triacetate $C_{11}H_{18}O_6$. 1. ***Pentenylglycerintriacetat*** $CH_3.CH(OC_2H_3O).C(CH_3, O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt an der Luft; Siedep.: 148,5 bis 149,5° (kor.) bei 18—19° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 68).

2. ***β-Pentenylglycerinacetat*** $C_2H_5.CH(O.C_2H_3O):CH(O.C_2H_3O).CH_2(O.C_2H_3.O)$. Siehe S. 278.

3. ***γ-Pentenylglycerintriacetat*** $C_5H_9(O.C_2H_3O)_3$. Siehe S. 278.

Hexylglycerintriacetate $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. 1. ***Hexan-1, 2, 5-Trioltriacetat*** $C_2H_3O_2.CH_2.CH(C_2H_3O_2).C_2H_4.CH(CH_3).O.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 192—196° bei 100 mm; spec. Gew. = 1,1087 bei 0°; = 1,0579 bei 55°/0° (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 355).

2. ***2-Methylpentan-1, 2, 3-Trioltriacetat*** $C_2H_5.CH(C_2H_3O_2).C(CH_3)(C_2H_3O_2).CH_2.O.C_2H_3O$. Dickliche Flüssigkeit. Schmeckt aromatisch, bitter. Siedet nicht ganz unzersetzt gegen 270°. Siedet unzersetzt bei 153,8—155,8° bei 21 mm (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 42). Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht vollständig verseift, wohl aber durch Kochen mit Barytwasser.

3. ***Ester des 4-Methylpentan-1, 2, 4-Triols*** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 401). — Flüssig.

Triacetate $C_{14}H_{24}O_6$. 1. ***Ester des Oktylglycerins (aus Diäthylallylcarbinol)*** $C_8H_{15}(O.C_2H_3O)_3$ (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 410). — Dickes Oel.

2. ***Ester des Oktylglycerins (aus Methylallylpropylcarbinol)*** (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 413). — Flüssig.

10. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$.

Triacetat $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. Flüssig. Siedep.: 193° bei 45 mm; spec. Gew. = 1,0862 bei 19°/0° (DUBINIEWICZ, *Ж.* 21, 469). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dialdandiacetat $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$ s. S. 279.

11. Ester der vieratomigen Alkohole.

Pentaerythrittetracetat $C_{13}H_{20}O_8 = C_5H_8(OC_2H_3O)_4$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84° (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 327).

Diacetat des Oxydes $C_6H_{10}O_2$ (dargestellt aus Diallylcarbinol, HClO u. s. w.). $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_{10}O(C_2H_3O_2)_2$ (REFORMATSKY, *Ж.* 21, 322). — Flüssig.

Dichlorhexinalkoholtetracetat $C_{14}H_{20}Cl_2O_8 = C_6H_8Cl_2(C_2H_3O_2)_4$.

a. ***Derivat des Alkohols*** $C_6H_{12}Cl_2O_4$ (aus Divinylglykol und HClO). Schmelzp.: 169—170° (GRINER, *thèse*, S. 75).

b. ***Derivat des Alkohols*** $C_6H_{12}Cl_2O_4$ (aus Mannit und HCl). Kleine Rauten. Schmelzp.: 128—130° (GRINER).

12. Ester der fünfatomigen Alkohole.

Quercitmonoacetat $C_8H_{14}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 3 Thln. Eisessig auf 120°. Man neutralisirt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 40). — Fest, krystallisirt schwierig.

Diacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1,6 Thln. Quercit mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 10—12 Thln. Eisessig auf 170° (HOMANN, *A.* 190, 288). — Harte, zerreibliche Masse, löslich in absol. Alkohol.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 9—10 Thln. Eisessig und 1—2% Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 43). — Amorph, von bitterem Geschmack. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *B.* Aus 1 Thl. Quercit und 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (HOMANN, *A.* 190, 287). — Spröder Firniss. Sehr hygroskopisch.

Pentacetat $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN, *A.* 190, 284; PRUNIER, *A. ch.* [5, 15, 44). — Amorph, sehr bitter schmeckend. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Aether. Entwickelt beim Erhitzen im Vakuum auf 270—280° Essigsäure und hinter-

lässt einen Rückstand $C_6H_9(C_2H_3O)O_4$ (Quercitanmonoacetat?). — Erhitzt man Quercit mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100°, so entsteht als Hauptprodukt Quercitpentacetat. Erwärmt man nur auf 60—80°, so scheint daneben das **Chlorhydrintetracetat** $C_6H_7Cl(C_2H_3O_2)_4$ zu entstehen (P.).

Triacetat des Alkohols $C_7H_{16}O_5$ s. S. 283.

Pentacetat $C_{17}H_{26}O_{10} = C_7H_{11}(O.C_2H_3O)_5$ (Reformatsky, *J. pr.* [2] 41, 61; Dubiniewicz, *Ж.* 21, 472). — Dickes, bräunliches Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser.

Triacetat $C_{13}H_{20}O_7 = C_7H_{11}O(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat $(C_3H_5Br_2)_2.CH.C_2H_3O_2$ mit Silberacetat und Essigsäure (Saytzew, *A.* 185, 138; Dijew, *Ж. J. pr.* [2] 35, 17). Aus dem Aether $C_7H_{14}O_4$ des Alkohols $C_7H_{16}O_5$ und Essigsäureanhydrid bei 150° (Reformatsky, *J. pr.* [2] 41, 59). — Flüssig. Erstarrt theilweise bei zweijährigem Stehen über H_2SO_4. Siedep.: 250—270° bei 130—140 mm; spec. Gew. = 1,1858 bei 0°; 1,1675 bei 20° (R.). — Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol und HCl, in Essigsäure und den Aether $C_7H_{14}O_4$.

13. Ester der sechsatomigen Alkohole.

Mannithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *B.* Aus Mannit und Essigsäureanhydrid (Schützenberger, *A.* 160, 94; Bouchardat, *A. ch.* [5] 6, 107). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Mannit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenen Chlorzinks (Franchimont, *B.* 12, 2059). — Rhombische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 119°. Rechtsdrehend. Lässt sich im Kohlensäurestrome sublimiren. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Etwas löslich in heifsem Alkohol, leicht in Eisessig.

Mannitantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *B.* Entsteht, neben Mannithexacetat, beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid auf 180° (Bouchardat, *A. ch.* [5] 6, 110). Das Produkt wird in Wasser gegossen und dadurch das Hexacetat ausgefällt. Die Mutterlaugen verdampft man bei 100° und zieht den Rückstand mit Aether aus. Den Aether schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet ihn dann. Das zurückbleibende Produkt wird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halbfest, amorph, wird bei langem Stehen theilweise krystallinisch. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Rechtsdrehend. Zersetzt sich theilweise durch kochendes Wasser. Wird von wässerigen Alkalien bei 100° völlig gespalten in Essigsäure und Mannitan. Geht, bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, theilweise in Mannithexacetat über.

Mannitandiacetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4$. *B.* Aus Mannit und Eisessig bei 200—220° (Berthelot, *A. ch.* [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mannit (Schützenberger, *A.* 160, 94). — Sehr bitterer Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Zerfällt, beim Verseifen mit Baryt, in Essigsäure und Mannitan.

Mannitanhemiacetat $C_{14}H_{26}O_{11} = C_6H_{12}O_5.C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäfs (Schützenberger). — Fest. Schwach rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Verseifen Mannitan.

Isomannidmonoacetat $C_8H_{12}O_5 = C_6H_8O_3.O.C_2H_3O$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Isomannid mit 3 Thln. Acetylchlorid (Fauconnier, *Bl.* 41, 122). — Flüssig. Siedep.: 185—187° bei 25 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Isomanniddiacetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Bei achtstündigem Kochen von 1 Thl. Isomannid mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (F.). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 197—198° bei 28 mm.

Dulcitdiacetat $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 10 Thln. Dulcit in ein kochendes Gemisch von 12 Thln. Essigsäureanhydrid und 120 Thln. Eisessig (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 147). — Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwach rechtsdrehend. Ziemlich löslich in heifsem Wasser und in heifser Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. Unlöslich in Chloroform und Aether. Giebt beim Verseifen Dulcit und etwas Dulcitan.

Dulcitandiacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcitdiacetat erhalten, namentlich in höherer Temperatur (200°) (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 158). Die Mutterlaugen dieser Substanz werden verdunstet, der Rückstand auf 150° erhitzt und dann mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet sie hierauf. — Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit krystallisirt. Schmeckt stark bitter. Schwach rechtsdrehend. Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in kaltem Aether. Verbindet sich rasch mit

Essigsäureanhydrid zu Dulcitantetracetat und Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcitan und sehr wenig Dulcit.

Dulcitantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *B.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Dulcithexacetates ebenso isolirt, wie Dulcitandiacetat aus den Rückständen der Darstellung von Dulcitdiacetat (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 160). — Weiches Harz, das mit der Zeit krystallisirt. Aeufserst bitter schmeckend. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht nur eine kleine Menge Dulcithexacetat. Giebt, beim Verseifen durch Alkalien, Dulcitan, neben wenig Dulcit.

Dulcitpentacetat $C_{16}H_{24}O_{11} = C_6H_9O(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Dulcitacetochlorhydrin mit Alkohol (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 163° (kor.). In kochendem Alkohol weniger löslich als das Hexacetat. Inaktiv. Verbindet sich bei 180° mit Essigsäureanhydrid zu Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcit und nur Spuren von Dulcitan.

Dulcithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *B.* Durch sechsstündiges Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 185° (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 150). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (kor.). Sublimirbar. Löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem und in Aether, fast unlöslich in Wasser. Inaktiv. Wird von Wasser oder Alkalien verseift, wobei, neben Dulcit, wenig Dulcitan entsteht.

Dulcitacetochlorhydrin $C_{16}H_{23}ClO_{10} = C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Dulcit mit (6—8 Mol.) Acetylchlorid am Kühler (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 154). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 160°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten, in HCl und Dulcitpentacetat. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Dulcithexacetat.

Isodulcitacetat $C_8H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}O_4$. *B.* Aus 1 Thl. Isodulcit und 4 Thln. Essigsäureanhydrid bei 120° (Rayman, *Bl.* 47, 673). — Bernsteinähnliches Harz.

Tetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Aus (1 Thl.) Isodulcit, (10 Thln.) Essigsäureanhydrid und (1 Thl.) Natriumacetat bei 140° (Rayman). — Harzartig.

Sorbithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Syrup (Vincent, Delachanal, *B.* 23 [2] 24).

Perseïtheptacetat $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Krystallpulver. Schmelzp.: 119° (Maquenne, *A. ch.* [6] 19, 12). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

3. Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5.CO_2H$.

V. In den Früchten von Gingko biloba (Béchamp, *A.* 130, 364). Im Schweifse. Im Holzessig (Anderson, *J.* 1866, 310; Barré, *J.* 1869, 515). — *B.* Bei der Oxydation des Propionaldehydes mit Chromsäure (Gottlieb, *A.* 52, 121; E. Fischer, Laycock, *B.* 22, 105). Beim Erhitzen von Zucker, Stärke, Mannit, Gummi mit starker Kalilauge (Gottlieb). Bei der trocknen Destillation des Holzes (s. o.) und des Colophoniums (Renard, *Bl.* 46, 339). Beim Zerlegen von Aethylcyanid durch Kali (Frankland, Kolbe, *A.* 65, 300). Beim Gähren des Glycerin mit Hefe (Redtenbacher, *A.* 57, 174) und bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon, in Gegenwart von Alkali (Gorup, *A.* 125, 211). Beim Schmelzen von Angelikasäure mit Aetzkali (Chiozza, *A.* 86, 262). Aus Akrylsäure und Natriumamalgam (Linnemann, *A.* 125, 317). Bei der Reduktion von Milchsäure (Lautemann, *A.* 113, 217) oder von Brenztraubensäure (Wislicenus, *A.* 126, 229) durch HJ. Bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit $KMnO_4$ (Neubauer, *A.* 106, 67). Bernsteinsäure zerfällt, in Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure (Seekamp, *A.* 133, 253). Bei 2—3 stündigem Erhitzen auf 300° von bernsteinsaurem Baryum mit CH_3ONa (Mai, *B.* 22, 2136). Aus Natriumäthyl und Kohlensäure (Wanklyn, *A.* 107, 125). Aus Zinkäthyl und flüssiger CO_2 bei 160° (Schmitt, *J. pr.* [2] 42, 568). Beim Erhitzen von Aethyljodid, Zink und trockner Potasche auf 170° (Kolbe, *A.* 113, 298). Aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (Hagemann, *B.* 4, 877); lässt man die Einwirkung bei 160—190° vor sich gehen, so entstehen namhafte Mengen Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (Frölich, *A.* 202, 290). Beim Erhitzen von Natriumoxalat mit trocknem Natriumalkoholat (van't Hoff, *B.* 6, 1107). Bei der, durch gewisse Spaltpilze bewirkten, Gährung von milchsaurem (oder äpfelsaurem) Kalk (Fitz, *B.* 11, 1896; 12, 479; 17, 1190; vgl. Strecker, *A.* 92, 80). Bei 8—10 tägigem Stehen (Gähren) des Waschwassers der Wolle entsteht, neben viel Essigsäure, eine ansehnliche Menge Propionsäure (Buisine, *Bl.* 48, 641).

D. 1. Man mengt 400 g $K_2Cr_2O_7$ mit 11 l Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt, unter fortwährendem Kühlen, ein erkaltetes Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g

H_2O und 500 g H_2SO_4 in kleinen Antheilen hinzu. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, an Natron gebunden und das trockne Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 75). — 2. Aethylcyanid wird mit Schwefelsäure, welche zuvor mit $^3/_7$ ihres Gewichts Wasser vermischt ist, in kleinen Antheilen versetzt und, nach zwölfstündigem Stehen, sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und zerlegt das trockne Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 148, 251). BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 262) wenden auf 1 Thl. Aethylcyanid 3 Thle. eines Gemenges von 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O an. Die Säure wird abgehoben und direkt destillirt. — 3. 60 g Jod werden in 140 ccm Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff in HJ übergeführt, mit 60 g syrupdicker Milchsäure vermischt und 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Den Rückstand kocht man vier Stunden lang am Rückflusskühler, giebt das 100 g betragende Destillat in die Retorte, leitet Schwefelwasserstoff ein, destillirt wieder 100 g Flüssigkeit ab u. s. w. Man wiederholt die ganze Operation 6—7 mal und destillirt dann die Propionsäure ab (FREUND, *J. pr.* [2] 5, 446). — Man kocht anhaltend ein Gemenge von wässeriger Milchsäure mit Jod und (rothem) Phosphor (?).

Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —23° bis —24° (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 295). Bleibt bei —50° flüssig (RENARD, *Bl.* 46, 339). Siedep.: 140,7° (kor.); spec. Gew. = 0,9961 bei 19° (LINNEMANN, *A.* 160, 217). Siedep.: 140,9°; spec. Gew. = 1,0168 bei 0° (ZANDER, *A.* 224, 61). Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 174. Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 99. Dampftension bei 13,9° —140,3°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 766; 50 mm bei 72°; 200 mm bei 103,5°; 350 mm bei 117,7°; 500 mm bei 128,4°; 650 mm bei 135,6°; 750 mm bei 140°. Kritische Temperatur: 339,9° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Hat dieselbe spec. Wärme wie Essigsäure (R. SCHIFF). Verbrennungswärme: (flüssig) = 366,877 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 195; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 680, und der wässerigen Propionsäure: TRAUBE, *B.* 19, 885. Spec. Gewicht, spec. Wärme und Hydratationswärme der wässerigen Propionsäure: LÜDECKING, *J.* 1886, 216. Lösungs- und Neutralisationswärme der Propionsäure: TANATAR, *Ж.* 24, 370. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 317. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 175, des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104, 99, 102. Elektrolyse des Natriumsalzes: JAHN, *P.* [2] 37, 430. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht viel mehr C_2H_4 als Butan (BUNGE, *Ж.* 21, 551).

Salze (Propionate): WRIGHTSON, *A.* 90, 45; STRECKER, *A.* 92, 80; SESTINI, *Z.* 1871, 34; FITZ, *B.* 13, 1312; 14, 1084; RENARD, *Bl.* 47, 956. — Die Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten. Charakteristisch für die Propionsäure sind die Krystallformen ihres Baryumsalzes und des Doppelsalzes von essigsaurem und propionsaurem Baryum.

$NH_4.C_3H_5O_2$ und $NH_4.C_3H_5O_2.C_3H_6O_2$ (SESTINI). — $Li.\bar{A} + H_2O$ (R.). — $Na.\bar{A}$. Löslich in 30—34 Thln. kochendem, absolutem Alkohol und in 42 Thln. bei 20°. Hält $1 H_2O$ (STR.). — $K.\bar{A}$ (STR.). Hält $1 H_2O$ (R.). — $Mg.\bar{A}_2 + H_2O$ (R.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 532. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei t° S Thle. (an wasserfreiem Salze); $S = 41,2986 + (t-0,2).0,11196 + (t-0,2)^2.0,0_485065 + (t-0,2)^3.0,0_3117907$ (KRASNICKI, *M.* 8, 605). Krystallisirt auch mit $3 H_2O$ (GAZE, *Privatmitth.*). — $2 Ca(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_6O_2 + 5 H_2O$. Lange Nadeln (MIXTER, *Am.* 8, 345). — $Sr(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_6O_2 + 3^1/_2 H_2O$. Schmelzp.: 67—75° (MIXTER). — $Ca.\bar{A}_2 + Sr\bar{A}_2$. Tetragonale Pyramiden (FITZ). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen (LINNEMANN). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 692). 100 Thle. Wasser lösen bei t° S Thle. wasserfr. Salz; $S = 48,2071 + (t-0,6).0,371205 - (t-0,6)^2.0,0015587$ (KRASNICKI, *M.* 8, 605). — $Ba(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_6O_2 + 3 H_2O$ (MIXTER). — $4 Mg.\bar{A}_2 + 5 Ba.\bar{A}_2 + 12 H_2O$. Reguläre Krystalle (FITZ). — $Ca.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2$. Reguläre Oktaëder (F.). — Doppelsalz mit Baryumacetat. $Ba(C_2H_3O_2)_2 + 5 Ba(C_3H_5O_2)_2$ (FITZ, *B.* 11, 1897). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 604). — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (R.). Krystallisirt auch in wasserfreien Tafeln (GAZE, *Privatmitth.*). — $Cd.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Blättchen (G.). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Wenig löslich in Wasser (R.). — $Hg.\bar{A}_2$. Schmilzt bei 110° (R.). — $Al_2.(C_3H_5O_2)_4O$. Niederschlag (R.). — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in Wasser. — Verdunstet man wässerige Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd im Wasserbade, so kann durch kaltes Wasser, aus dem Rückstande, ein basisches Salz $3 Pb(C_3H_5O_2)_2.4 PbO$ ausgezogen werden. Beim Kochen der Lösung fällt dasselbe krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. Es löst sich bei 14° in 8 bis 10 Thln. Wasser (Trennung der Propionsäure von Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und Akrylsäure) (LINNEMANN). — $4 Mg.\bar{A}_2 + 5 Pb.\bar{A}_2 + 12 H_2O$. Reguläre Krystalle (F.). — $Ca.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2$. Tetragonale Krystalle (F.). In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $4 Ca.\bar{A}_2 + 5 Pb.\bar{A}_2 + 12 H_2O$. Reguläre Krystalle, in heifsem

Wasser löslicher als in kaltem (FITZ, *B.* 14, 1085). — $Di.\bar{A}_3 + 3H_2O$. Rothe, monokline (MORTON, *Bl.* 43, 365) Prismen; spec. Gew. = 1,741 und des wasserfreien Salzes = 1,861 (CLÈVE, *Bl.* 43, 365). — $Cr_2(C_3H_5O_2)_4O$. Dunkelviolette, amorphe Masse (R.). — $Sm.\bar{A}_3 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,786; spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 1,894 (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). — $Co.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Löslich in Alkohol (R.). — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (R.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (STR.). Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH; SCHABUS, *J.* 1854, 441). — $Ag.\bar{A}$. Blätter oder Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0,5238 + 0,0171938.(t-0,7) - 0,0_47646.(t-0,7)^2 + 0,0_512501.(t-0,7)^3$, also bei 10° — 0,6781 Thle.; bei 20° — 0,8361 Thle.; bei 80° — 2,03 Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 587).

Methylester $C_4H_8O_2 = C_3H_5O_2.CH_3$. Siedep.: 79,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344). Siedep.: 79,9° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,93725 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 313. Spec. Gew. = 0,84225 bei 78,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 210, 110). Spec. Gew. = 0,9403 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 263). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 684. Verbrennungswärme = 84,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,289$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 78).

Aethylester $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$. *D.* Man destillirt ein Gemenge von 18 Thln. Propionsäure, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Alkohol (von 95%) (SESTINI). — Siedep.: 98,8° (kor.); spec. Gew. = 0,9139 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 291), = 0,8964 bei 16° (LINNEMANN). Siedep.: 98,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,91238 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 317. Siedep.: 98,8—99° bei 756,9 mm; spec. Gew. = 0,7962 bei 98,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Verbrennungswärme = 77,1 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL. Kapillaritätskonstante beim Siedep.: $a^2 = 3,980$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 78). Natrium erzeugt Propionylpropionsäureester, Aethylalkohol und den Ester $C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$.

α-Chloräthylester $C_3H_5O_2.CHCl.CH_3$ s. Aldehyd C_2H_4O.

Propylester $C_6H_{12}O_2 = C_3H_5O_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 122,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8885 bei 13° (LINNEMANN, *A.* 161, 31); = 0,9022 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 271). Siedep.: 122,2° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,90192 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 321. Siedep.: 121—122° bei 760,2 mm; spec. Gew. = 0,76815 bei 121,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 687. Verdampfungswärme = 71,5 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedep.: $a^2 = 3,804$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 78).

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 109—111° bei 749,7 mm; spec. Gew. = 0,8931 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL.

Butylester $C_7H_{14}O_2 = C_3H_5O_2.C_4H_9$. 1. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 146° (kor.); spec. Gew. = 0,8828 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 194). Siedep.: 145,4°; spec. Gew. = 0,8953 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_21038.t + 0,0_52587.t^2 + 0,0_83296.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 265).

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 135,7°; spec. Gew. = 0,8926 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 283). Siedep.: 136,8° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,887595 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 326. Siedep.: 137—137,3° bei 763 mm; spec. Gew. = 0,7474 bei 137°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Kritische Temperatur: 318,7° (PAWLEWSKI, *B.* 15, 2463). Verdampfungswärme = 66 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,544$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

Isoamylester $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 160,2° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,887672 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 330. Siedep.: 160—161° bei 762,8 mm; spec. Gew. = 0,7295 bei 160,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Verdampfungswärme = 63,0 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,459$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

Chlorisoamylester $C_2H_3O_2.CHCl.C_4H_9$. Siehe Isovaleraldehyd.

Normalheptylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_3H_5O_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 208°; spec. Gew. = 0,8846 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39558.t + 0,0_68667.t^2 + 0,0_841331.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 266).

Normaloktylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_3H_5O_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 226,4°; spec. Gew. = 0,8833 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39214.t + 0,0_51043.t^2 + 0,0_824376.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 266).

Allylester $C_6H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_3H_5$. Siedep.: 124—124,5° bei 773,8 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,4330 + 0,0_388.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385).

Aethylenglykoldipropionat $C_8H_{14}O_4 = C_2H_4(C_3H_5O_2)_2$. Flüssig. Siedep.: 210,5 bis 212° (kor.); spec. Gew. = 1,05440 (bei 15°); = 1,04566 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 505).

4. Buttersäuren $C_4H_8O_2$.

1. ***Normale, Butansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras* [1823] 115). Die Butter enthält 2% buttersaures Glycerin; beim Ranzigwerden der Butter wird die Buttersäure zum Theil frei. Im rohen Holzessig. Im Schweifs (SCHOTTIN, *J.* 1852, 704). In der Fleischflüssigkeit (SCHERER, *A.* 69, 196). Im Dickdarminhalte, in den festen Exkrementen. In der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer von sich geben (PELOUZE, *J.* 1856, 716). Als Buttersäurehexylester im Oele der Früchte von Heracleum giganteum. Die Früchte von Pastinaca sativa enthalten Buttersäureoktylester. — *B.* Buttersäure tritt häufig bei Fäulniss und Gährungen in neutralen Flüssigkeiten auf und ist daher im (Limburger) Käse enthalten (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85; ILJENKO, *A.* 63, 268). Feuchtes Fibrin liefert, bei der Fäulniss, essig- und buttersaures Ammoniak (WÜRTZ, *A.* 52, 291). Milchsaurer Kalk geht, bei Gegenwart von Käse oder Fleisch, in buttersauren Kalk über, wobei CO_2 und H entweichen: $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$. Daneben entstehen Essigsäure und Capronsäure (GRILLONE). Bei der Gährung des, mit Calciumcarbonat versetzten, Glycerins durch einen Schizomyceten entsteht Buttersäure, neben Normalbutylalkohol und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348). Milchsaure Salze werden durch das Bacterium lactis aërogenes (Escherich) in Butyrate umgewandelt (BAGINSKY, *H.* 12, 462). Die Albuminate geben, bei der Oxydation mit Chromsäure (GUCKELBERGER, *A.* 64, 68), und die Fette, bei jener durch Salpetersäure, Buttersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 49). Beim Stehen einer mit Uranoxydnitrat versetzten wässerigen Lösung von Brenzweinsäure an der Sonne (SEEKAMP, *A.* 133, 253). Buttersäure wird bei der Oxydation von Coniin gebildet (BLYTH, *A.* 70, 89). Löst man Natrium in Essigester und behandelt das Produkt mit Aethyljodid, so entsteht Buttersäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218, indem zunächst Aethylacetessigester gebildet wird, welcher mit freiem Essigester und dem gleichzeitig vorhandenen Natriumalkoholat sich in Buttersäureester und Natriumacetat umsetzt. $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = 2C_2H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_3O_2$ (GEUTHER, *J.* 1868, 514). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 306). $C_2H_5O.Na + C_2H_3O_2.Na + CO = Na.C_4H_7O_2 + Na.CHO_2$. Beim Erhitzen von Essigäther mit CaO auf 250—280° entsteht, neben anderen Produkten, Buttersäure (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). Bildung von Buttersäure aus α-Crotonsäure: s. d. — *D.* **Durch Gährung von milchsaurem Kalk.** 5 kg Reis (oder Stärke) werden mit 60 l Wasser einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten giebt man 60 g Malz in 2 l Milch zerrührt, 1 kg fein zerschnittenes Fleisch und 2 kg Kreide hinzu. Das Gemenge bleibt einige Wochen bei 25—30° unter zeitweiligem Umrühren stehen (GRILLONE, *A.* 165, 127). Hat die Gasentwicklung aufgehört, so filtrirt man und kocht das Filtrat. Hierbei fällt Calciumbutyrat nieder, während Acetat und Capronat in Lösung bleiben. Das Kalksalz wird siedend heifs abfiltrirt und durch konc. HCl zerlegt. Oder man fällt die Lösung des Kalksalzes mit Soda, dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natronsalz mit Schwefelsäure und fraktionirt die rohe Buttersäure. Zur Reinigung löst man die Buttersäure in Wasser, filtrirt von der öligen Capronsäure ab, neutralisirt mit Kalk und dampft die Lösung des Kalksalzes ein. Das sich dabei ausscheidende Kalksalz wird abgeschöpft und durch Salzsäure zerlegt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146).

100 g Kartoffelstärke werden mit 2 l Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorsaures Kali, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak, 50 g kohlensaurer Kalk und eine Spur des Bacillus subtilis gefügt. Nach zehntägigem Stehen bei 40° werden 1 g Weingeist, 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure erhalten. Den Bacillus subtilis gewinnt man durch Bewegen einer Hand voll Heu in 1/4 l Wasser und fünf Minuten langes Kochen der abgeseihten Flüssigkeit (FITZ, *B.* 11, 52). — Stärkekleister (aus 2 kg Stärke und 60 l Wasser bereitet) wird mit 600 g fein zerschnittener, frischer, blutfreier Kalbsleber vermengt und bei 35—40° sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden fügt man 1 1/2 kg Kreide hinzu. Die Gährung ist in 14 Tagen vollendet (PŘIBRAM, *J.* 1879, 614).

Der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Im verdünnten Zustande haben ihre Dämpfe einen unangenehmen Geruch. Erstarrt bei —19° blätterig und schmilzt bei —2 bis +2° (LINNEMANN); bei —4,5 bis —2° (ZANDER). Siedep.: 162,3° kor. (LINNEMANN, *A.* 160, 228); 163,2° bei 748,7 mm (LIEBEN, ROSSI). Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, *B.* 16, 2480. Siedep.: 161,5—162,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9587 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 19). Siedep.: 162,3°; spec. Gew. = 0,9746 bei 0°; Volumen bei t (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}001\,001\,3.t + 0{,}0_680271.t^2 + 0{,}0_835882.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 64). Spec. Gew. = 0,8141 bei 161,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 15). Verbrennungswärme (flüssig) = 517,796 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418. Spec. Gew., spec. Wärme und Hydratationswärme der wässerigen Buttersäure: LÜDECKING, *J.* 1886, 216. Spec. Zähigkeit der wässerigen Buttersäure: TRAUBE, *B.* 19, 885. Hat dieselbe

spec. Wärme wie Essigsäure (R. SCHIFF). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht wesentlich Propylen (BUNGE, *Ж.* 21, 554). Beim Stehen einer mit Uranoxydnitrat versetzten, wässerigen Buttersäurelösung, an der Sonne, entweichen CO_2 und C_3H_8 (WISBAR, *A.* 262, 235). Beim anhaltenden Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Durch koncentrirtes Chromsäuregemisch wird Buttersäure zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (GRÜNZWEIG; HECHT, *B.* 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten Propylbutyrat und wenig Aethylbutyrat auf (VEIEL, *A.* 148, 164). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu CO_2 verbrannt (R. MEYER, *A.* 219, 241). Beim Glühen mit Zinkstaub liefert Buttersäure: Wasserstoff, CO, C_3H_6 und Ketone (darunter Butyron) (JAHN, *M.* 1, 703). Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 166.

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Man bindet die Säuren an Baryt und behandelt die trockenen Barytsalze mit absolutem Alkohol. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 30° 0,055 Thle. Baryumformiat, 0,284 Thle. Acetat, 2,61 Thle. Propionat und 11,717 Thle. Butyrat (LUCK, *Fr.* 10, 185). Siehe auch propionsaures Blei S. 419.

Salze (Butyrate): CHEVREUL: PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 248. — Elektrisches Leitungsvermögen des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104, 99, 102; 3, 175; des Mg-Salzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 532. Lösungswärme des Ca-Salzes: CHANCEL, PARMENTIER, *J.* 1887, 236. — $Na.C_4H_7O_2$ (CH.). — K.$\bar{A}$ (CH.). Prismen (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSS, *B.* 22 [2] 437). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen (P., G.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallisirt, bei freiwilliger Verdunstung, in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 18,1 Thle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 203); 1 Thl. Salz löst sich bei 14° in 3,5 Thln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 177). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 19,4 Thle.; bei 20° — 17,56; bei 40° — 15,92; bei 60° — 15,05; bei 65—80° — 15,0; bei 85° — 15,04; bei 100° — 15,81 Thle. wasserfreies Salz (HECHT, *A.* 213, 72). Bestimmungen der Löslichkeit: CHANCEL, PARMENTIER, *J.* 1887, 1647. Beim Kochen der kaltgesättigten wässerigen Lösung werden 23% der bei 0° gelösten Menge gefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. Die Ausscheidung beginnt bereits bei 30°. — $CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Auflösung von $CaCl_2$ in Buttersäure (LIEBEN, *M.* 1, 926). — Krystallinischer Niederschlag. Verliert, bei längerem Liegen über Schwefelsäure, alles Wasser und 1 Mol. Buttersäure. — $CaCl_2 + 4C_4H_8O_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von $CaCl_2$ in Buttersäure über Kalk (LIEBEN). — Nadeln oder Krusten. — $Sr.\bar{A}_2$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 39,2 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallisirt wie das Calciumsalz. Löslich in 2,45 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + Ca.\bar{A}_2$. Reguläre Oktaëder (FITZ, *B.* 13, 1314). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 10,7 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). Die wässerige Lösung scheidet, beim Erwärmen, ein basisches Salz ab. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 130°) (P., G.). Sehr langsam erstarrendes Oel (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361; BULK, *A.* 139, 66). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (CH.; P., G.). Krystallisirt mit $1H_2O$ triklin (ALTH, *A.* 91, 176). — $Cu.\bar{A}_2 + 2Cu(AsO_2)_2$ (WÖHLER, *A.* 94, 44). — Ag.$\bar{A}$. Krystallisirt, beim Erkalten der wässerigen Lösung, in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in monoklinen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei t°: $0,366 + 0,0_2515\,752.(t - 0,6) + 0,0_4498\,771.(t - 0,6)^2$, also bei 10° — 0,419 Thle; bei 20° — 0,485; bei 81° — 1,1444 Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 588). Zerfällt beim Glühen nach der Gleichung: $8Ag.C_4H_7O_2 = 7C_4H_8O_2$ (Buttersäure) $+ 8Ag + 3C + CO_2$ (IWIG, HECHT, *B.* 19, 241).

1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$. Siedep.: 102,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,91939 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 314. Siedep.: 102—102,5° bei 761,3 mm; spec. Gew. = 0,8054 bei 102°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,036$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 79). Verbrennungswärme = 851,250 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 130). Verdampfungswärme = 77,3 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343).

Aethylester $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 119,9° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8978 bei 18° (LINNEMANN, ZOTTA, *A*, 161, 178). Spec. Gew. = 0,89957 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 318. Siedep.: 119,5—120° bei 759,4 mm; spec. Gew. = 0,7704 bei 119,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Verdampfungswärme = 71,5 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,776$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 80). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Ester der Säuren $C_6H_{10}O_2$,

$C_6H_{12}O_2$, $C_{18}H_{24}O_4$, $C_{16}H_{28}O_4$, im Salz $Na.C_{10}H_{15}O_2$ und kleinen Mengen Ketone (Butyron, $C_9H_{16}O$, $C_{13}H_{22}O$, $C_{17}H_{28}O$) (Brüggemann, *A.* 246, 144).

Chloräthylester $C_6H_{11}ClO_2$. 1. ***α-Chloräthylester*** $C_4H_7O_2.CHCl.CH_3$. Siehe Acetaldehyd.

2. ***β-Chloräthylester*** $C_4H_7O_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Glykol, Buttersäure und HCl-Gas bei 100° (Simpson, *A.* 113, 119). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Propylester $C_7H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 142,7° bei 760 mm (Schumann). Spec. Gew. = 0,8789 bei 15° (Linnemann, *A.* 161, 33); = 0,89299 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient; Elsässer, *A.* 218, 322. Siedep.: 143—144° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,7461 bei 143°/4° (R. Schiff, 220, 333). Verdampfungswärme = 66,2 (R. Schiff, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,621$ (R. Schiff, *A.* 223, 80).

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° = 0,8652 bei 13° (Silva, *A.* 153, 135). Spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 690.

Dichlorpropylester $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_5Cl_2.C_4H_7O_2$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Butyrylchlorid bei 100° (Truchot, *A.* 138, 298). — Siedep.: 226—227° bei 738 mm. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

Butylester $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$. 1. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 164,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8760 bei 12° (Linnemann, *A.* 161, 195). Siedep.: 165,5° bei 735,7 mm; spec. Gew. = 0,8885 bei 0°; = 0,8717 bei 20°; = 0,8579 bei 40° (Lieben, Rossi, *A.* 158, 170). Siedep.: 165,7°; spec. Gew. = 0,8878 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_210402.t + 0,0_512306.t^2 + 0,0_835228.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 269).

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 156,9° bei 760 mm (Schumann, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,8798 bei 0°; 0,8664 bei 16° (Grünzweig, *A.* 162, 207). Spec. Gew. = 0,887 595 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Elsässer, *A.* 218, 326. Siedep.: 157—158° bei 763,2 mm; spec: Gew. = 0,7269 bei 157°/4° (R. Schiff, *A.* 220, 333). Verdampfungswärme = 61,9 (R. Schiff, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,361$ (R. Schiff, *A.* 223, 81).

Amylester $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$. 1. ***Normalamylester.*** Siedep.: 184,8°; spec. Gew. = 0,8832 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39791.t + 0,0_5158.t^2 + 0,0_816568.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 269).

2. ***Isoamylester.*** Siedep.: 178,6° bei 760 mm (Schumann). Spec. Gew. = 0,882 306 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Elsässer, *A.* 218, 331. Verdampfungswärme = 59,4 (R. Schiff, *A.* 234, 344).

Hexylester (aus Heracleumöl) $C_{10}H_{20}O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_{13}$ (Franchimont, Zincke, *A.* 163, 198). Siedep.: 205,1°; spec. Gew. = 0,8825 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39481.t + 0,0_512205.t^2 + 0,0_825055.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 270).

Normalheptylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_4H_7O_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 225,2°; spec. Gew. = 0,8827 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39119.t + 0,0_513663.t^2 + 0,0_99092.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 271).

Oktylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_4H_7O_2.C_8H_{17}$. *V.* Im Oele der Früchte von Pastinaca sativa (Renesse, *A.* 166, 80). — Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°; = 0,8692 bei 15_0 (R.). Siedep.: 242,2°; spec. Gew. = 0,8794 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39004.t + 0,0_510729.t^2 + 0,0_815116.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 272).

Cetylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_4H_7O_2.C_{16}H_{33}$. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 260—270° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,856 bei 20° (Dollfus, *A.* 131, 285).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_5$. Flüssig (Cahours, Hofmann, *A.* 102, 296; Berthelot, Luca, *A.* 100, 360). Siedep.: 142,5—143° bei 772 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,4330 + 0,0_388.t$ (R. Schiff, *Ph. Ch.* 1, 385).

3. Ester der mehratomigen Alkohole.

Aethylenglykolmonobutyrat $C_6H_{12}O_3 = OH.C_2H_4.C_4H_7O_2$. *B.* Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200° (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 267). — Siedep.: 220°. Unlöslich in Wasser.

Dibutyrat $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_4(C_4H_7O_2)_2$ (Würtz, *A. ch.* [3] 55, 434). Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

Acetobutyrin $C_8H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2).C_2H_4(C_4H_7O_2)$. *B.* Aus $CH_2Cl.CH_2.O.C_2H_3O$ und buttersaurem Silber (Simpson, *A.* 113, 117). Aus Aethylenglykolmonoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (Lourenço). — Siedep.: 212°.

Dipropylacetylenglykoldibutyrat (Dibutyryl) $C_{16}H_{28}O_4 = \begin{matrix} C_3H_7.C.O.C_4H_7O \\ C_3H_7.\ddot{C}.O.C_4H_7O \end{matrix}$. *B.* Aus Butyrylchlorid und Natriumamalgam (FREUND, *A.* 118, 35). — *D.* Man trägt Natrium in ein Gemisch aus (1 Mol.) Butyrylchlorid und (5 Vol.) absol. Aether ein, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionirt den mit Natron gewaschenen Rückstand (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1846). — Gelbliches Oel. Siedep.: 245—260°. Siedep.: 155—165° bei 12 mm (KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1272). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Butyroïn $C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7$ und Buttersäure.

Glycerinmonobutyrin $C_7H_{14}O_4 = (OH)_2.C_3H_5(C_4H_7O_2)$. *B.* Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 90). — Spec. Gew. = 1,088 bei 17°. 8 Vol. desselben mischen sich mit 3 Vol. Wasser. Auf Zusatz von fünf oder mehr Vol. Wasser entsteht eine Emulsion.

Dibutyrin $C_{11}H_{20}O_5 = CH_2(C_4H_7O_2).CH(OH).CH_2(C_4H_7O_2)$. *B.* Aus Buttersäure und Glycerin bei 275° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 92). — Spec. Gew. = 1,083 bei 17°.

Tributyrin $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$. *V.* Im Butterfett (CHEVREUL). — *D.* Man kocht 60 Stunden lang Glycerin mit (3 Mol.) Buttersäure (LEBEDEW, *H.* 6, 150). — Butterartige Masse. Nicht unzersetzt flüchtig (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 94). Siedet unzersetzt bei 285°; spec. Gew. = 1,052 (bei 22°) (LEBEDEW), = 1,056 (bei 8°) (B.).

Quercitmonobutyrat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$. *B.* Aus Quercit und (2—3 Thln.) Buttersäure bei 100—115° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 48). — Halbfeste Masse. Löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser.

Tributyrat $C_{18}H_{30}O_8 = C_6H_9(C_4H_7O)_3O_5$. *B.* Aus Quercit und 10—15 Thln. Buttersäure bei 150—160° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 50). — Syrup; löslich in Alkohol und Aether.

Pentabutyrat $C_{26}H_{42}O_{10} = C_6H_7(C_4H_7O_2)_5$. *B.* Aus dem Tributyrat und 20 Thln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 51). — Bitterer Syrup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Wasser.

Mannitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *B.* Aus Mannit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 319). — Halbflüssige Masse mit mikroskopischen Krystallen untermengt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Mannitantetrabutyrat $C_{22}H_{36}O_9 = C_6H_8(C_4H_7O)_4O_5$. Aus Mannit und überschüssiger Buttersäure bei 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 319). — Flüssig.

Dulcitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *B.* Aus Dulcit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 210). — Oelig; sehr leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Giebt beim Verseifen Dulcitan.

Perseïtheptabutyrat $C_{35}H_{58}O_{14} = C_7H_9(C_4H_7O_2)_7$. Syrup löslich in Alkohol und Aether, (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 13).

2. ***Isobuttersäure, Methylpropansäure*** $(CH_3)_2.CH.CO_2H$. *V.* Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- und Benzoësäure, im Johannisbrot (Früchte von Siliqua dulcis) (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 193; vgl. REDTENBACHER, *A.* 57, 177). In der Wurzel von Arnica montana (SIGEL, *A.* 170, 345). Im Römisch-Kamillenöl (KOPP, *A.* 195, 85), als Isobuttersäure-Isobutylester (?) (KÖBIG, *A.* 195, 96). In den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1029). — *B.* Aus Isopropylcyanid und Kali (ERLENMEYER, *J.* 1864, 489; MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361). Bei der Einwirkung von zwei Atomen Natrium auf 1 Mol. Essigäther und Behandeln des Produktes mit Methyljodid entsteht Isobuttersäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 337). Bei der Oxydation von Isobutylalkohol (ERLENMEYER, *A. Spl.* 5, 338). Aus Methakrylsäure $CH_2:C(CH_3).CO_2H$ und Natriumamalgam (PAUL, *A.* 188, 52). Durch sehr häufiges Erhitzen einer wässerigen Lösung von normalbuttersaurem Kalk entsteht etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, *A.* 181, 126). — *D.* In ein Gemenge von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 200 g H_2SO_4 und 1 l H_2O werden, unter beständigem Kühlen, 40 g Isobutylalkohol eingetragen. — Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g H_2SO_4 und 1500 g H_2O und trägt, unter Kühlung, allmählich 400 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$ ein. Die gebildete Aetherschicht (Isobuttersäure-Isobutylester) wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali (55 Thle. auf 100 Thle. des Esters) gegossen, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser versetzt ist. Das trockene Kalisalz übergiefst man mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser und fügt allmählich koncentrirte Schwefelsäure hinzu (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 366).

Der Buttersäure ähnlich, aber weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155,5°; spec. Gew. = 0,9697 bei 0° (PIERRE, PUCHOT); = 0,9503 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 162, 9); = 0,9208 bei 50°; = 0,8965 bei 100° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 153,5—153,8° bei 750,3 mm. (BRÜHL, *A.* 200, 180). Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, *B.* 16, 2480. Spec. Gew. = 0,8087 bei 153°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 105).

Siedep.: 154—154,2°; spec. Gew. = 0,9651 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + 0,0₃94796.t + 0,0₅23708.t² — 0,0₈31475.t³ (ZANDER, *A.* 224, 77). Dampftension bei 23,8°, bis 153,3°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 766; 50 mm bei 84,8°; 200 mm bei 114,5°; 350 mm bei 130,4°; 500 mm bei 141°; 650 mm bei 148,7°; 750 mm bei 153°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 175; des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 99, 102, 104. Spec. Zähigkeit der wässerigen Isobuttersäure: TRAUBE, *B.* 19, 886. Mittlere spec. Wärme bei t bis t^0_1 = 0,4352 + 0,0₃709.(t_1 + t) (R. SCHIFF, *A.* 234, 323). Löst sich in 5 Thln. Wasser bei 20° (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich auch mit wenig Wasser mischt (L.) — Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht wesentlich Propylen (BUNGE, *Ж.* 21, 552). Beim Erhitzen von Isobuttersäure mit Chromsäurelösung auf 140° werden CO_2 und Aceton gebildet (POPOW, *Z.* 1871, 4) und daneben Essigsäure (GRÜNZWEIG, SCHMIDT, *B.* 7, 1363). Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α-Oxyisobuttersäure. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure, etwas Dinitroisopropan. Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation: Diisopropylketon, das Keton $CH_3.CO.C(CH_3)_3$, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine bei 150 bis 152° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{12}O$ (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572).

Die Salze sind in Wasser leichter löslich, als jene der normalen Säure. — $Mg.\bar{A}_2$ (bei 100°) (MARKOWNIKOW). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 532. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 36 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). 100 Thle. Wasser lösen bei t° = 20,383 + 0,080609.(t—1) + 0,0₃65217.(t—1)² Thle. wasserfreien Salzes (SEDLITZKY, *M.* 8, 569; vgl. CHANCEL, PARMENTIER, *J.* 1887, 1648). Lösungswärme: CHANCEL, PARMENTIER. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,1 Thle. wasserhaltiges Salz (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1316; *J.* 1881, 704). — $Ba(C_4H_7O_2)_2 + C_4H_8O_2$ (MIXTER, *Am.* 8, 345). — Doppelsalz mit Baryumacetat $C_2H_3O_2Ba.C_4H_7O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (FITZ). — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Thle. krystallisirtes Salz (G.). In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (R. MEYER, *B.* 11, 1790). — $Pb.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, löslich in 11 Thln. Wasser bei 16°. Schmilzt unter kochendem Wasser (M.) — $Ag.\bar{A}$. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch). 100 Thle. Wasser lösen 0,928 Thle. bei 16° (G.). 100 Thle. Wasser lösen bei t° = 0,8008 + 0,0₂757805.(t—0,6) + 0,0₄20289.(t—0,6)² + 0,0₆734379.(t—0,6)³, also bei 10° 0,8744 Thle., bei 20° 0,9608; bei 80° 1,898 Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 590).

Methylester $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$. Siedep.: 92,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,911181 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 332. Siedep.: 92,4° bei 760,7 mm; spec. Gew. = 0,8049 bei 92,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 333). Verdampfungswärme = 75,5 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a² = 3,965 (R. SCHIFF, *A.* 223, 81). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 682.

Aethylester $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 110,1° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,890367 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 333. Siedep.: 110,1° bei 757,3 mm; spec. Gew. = 0,7681 bei 110,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL. Verdampfungswärme = 69,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a² = 3,692 (R. SCHIFF, *A.* 223, 82). Verbrennungswärme = 845,720 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 131). Natrium erzeugt Aethoxylcaprylsäureester $C_2H_5O.C_8H_{14}O_2.C_2H_5$.

Propylester $C_7H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 133,9° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,884317 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 334. Siedep.: 134,8—135,4 bei 760,3 mm; spec. Gew. = 0,7446 bei 134,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 333). Verdampfungswärme = 63,9 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a² = 3,544 (R. SCHIFF, *A.* 223, 82). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 689.

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 118—121° bei 727 mm; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 691.

Isobutylester $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$. Siedep.: 146,6° bei 760 mm (SCHUMANN); 147,5° (SCHMIDT, *B.* 7, 1362); spec. Gew. = 0,8752 bei 0° (GRÜNZWEIG). Spec. Gew. = 0,874957 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 335. Siedep.: 148,5—149,5° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,7249 bei 148,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Siedep.: 41° bei 9,3 mm; 51,3° bei 18,1 mm; 62,4° bei 32,5 mm; 70,5° bei 50 mm; 75,2° bei 67,26 mm; 147,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 89). Verdampfungswärme = 60 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a² = 3,368 (R. SCHIFF, *A.* 223, 82). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1693.

Isoamylester $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 168,8° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,875965 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 336. Verdampfungswärme = 57,6 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344).

Allylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_5$. Siedep.: 133,5—134° bei 766,4 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4305 + $0,0_388$.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385).

5. Säuren $C_5H_{10}O_2$.

1. ***Normale Valeriansäure (Pentansäure)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 58). *V.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1358). — *B.* Aus normalem Butylcyanid und Aetzkali (LIEBEN, ROSSI). Durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit Aethyljodid und Silber auf 150—180° (SCHNEIDER, *Z.* 1869. 342). Bei der Oxydation von α-Normaloxycapronsäure mit Chromsäure (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840; vgl. LEY, *B.* 10, 231). Beim Erhitzen von β-Acetylpropionsäure $C_5H_8O_3$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und Phosphor auf 150—200° (KEHRER, TOLLENS, *A.* 206, 236) oder beim Behandeln dieser Säure mit Natriumamalgam (Darstellung von Valeriansäure) (WOLFF, *A.* 208, 110). Bei der Gährung von milchsaurem Calcium durch Spaltpilze (FITZ, *B.* 13, 1309; 14, 1084). Beim Erhitzen von Propylmalonsäure auf 180° (JUSLIN, *B.* 17, 2504). Beim Erhitzen des Anhydrids der γ-Oxyvaleriansäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor auf 220—250° (FITTIG, RÜHLMANN, *A.* 226, 346). Findet sich unter den Oxydationsprodukten des Ricinusöles durch verd. HNO_3 (WAHLFORSS, *B.* 22 [2] 438).

Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt bei —18 bis —20° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 273). Siedep.: 186—186,4° (kor.) (FÜRTH, *M.* 9, 310). Siedep.: 184—185° bei 736 mm; spec. Gew. = 0,9577 bei 0°, = 0,9415 bei 20°, = 0,9284 bei 40°, = 0,9034 bei 99,3° (LIEBEN, ROSSI). Siedep.: 185,4°; spec. Gew. bei 0° = 0,9562; Volumen bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_394728.t + 0,0_659172.t^2 + 0,0_830209.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 65). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466. 1 Vol. Säure löst sich bei 16° in 27 Vol. Wasser (L., R.).

Salze: FÜRTH, *M.* 9, 311. — K.Ā. Blättchen (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSS). — Ca.Ā$_2$ + H_2O. Blättchen; ist bei 60—70° am schwersten löslich in Wasser; 100 Thle. H_2O lösen bei t° an wasserfreiem Salz: 10,238 — 0,07643.(t—0,3) + $0,0_36293.(t-0,3)^2$ (F.). Hält $1\frac{1}{2}$ H_2O (SCHORLEMMER, *A.* 161, 270). — Ba.Ā$_2$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei t° an wasserfreiem Salze = 21,658 — 0,12348.(t—0,3) + $0,001767.(t-0,3)^2$ (F.). Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ H_2O (SCHORLEMMER). — Zn.Ā$_2$. Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 24—25° 2,54 Thle. Salz. — Mn.Ā$_2$ + H_2O. In kaltem Wasser viel leichter löslich, als in heifsem. — Cu.Ā$_2$. Kleine, dunkelgrüne Krystalle; in kaltem Wasser löslicher, als in heifsem. — Ag.Ā. — Kleine Blättchen (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 96; KEHRER, TOLLENS). 100 Thle. H_2O lösen bei t° = 0,2294 + 0,002668.(t—0,3) + $0,0_47543.(t-0,3)^2$ (F.).

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 127,3°; spec. Gew. = 0,9097 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_310342.t + 0,0_527519.t^2 + 0,0_823923.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 273).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 144,6° bei 736,5 mm; spec. Gew. = 0,894 bei 0°, = 0,8765 bei 20°, = 0,8616 bei 40° (L., R., *A.* 165, 117). Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_311059.t + 0,0_66495.t^2 + 0,0_890414.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 274).

Propylester $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_7$. Siedep.: 167,5°; spec. Gew. = 0,8888 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_310456.t + 0,0_511684.t^2 + 0,0_833404.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 274).

Normalbutylester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$. Siedep.: 185,8°; spec. Gew. = 0,8847 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_310048.t + 0,0_68342.t^2 + 0,0_848247.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 274).

Normalamylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 203,7°; spec. Gew. = 0,8812 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39626.t + 0,0_510264.t^2 + 0,0_826427.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 275).

Normalhexylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_5H_9O_2.C_6H_{13}$. Siedep.: 223,8°; spec. Gew. = 0,8797 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39547.t + 0,0_66232.t^2 + 0,0_83963.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 276).

Normalheptylester $_{12}CH_{24}O_2 = C_5H_9O_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 243,6°; spec. Gew. = 0,8786 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_38886.t + 0,0_6944.t^2 + 0,0_826166.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 277).

Normaloktylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 260,2°; spec. Gew. = 0,8784 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_38692.t + 0,0_68694.t^2 + 0,0_823965.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 277).

2. ***Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure. 3-Methylbutansäure)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 257). *V.* Im Thrane von Delphinus globiceps und von Delphinus phocoena („Phocensäure“) (CHEVREUL, s. dessen *recherches sur les corps*

gras [1823] 99). In der Wurzel von Valeriana officinalis (GROTE, *Berz. Jahresb.* 11, 225; TROMMSDORFF, *A.* 4, 229), von Angelica Archangelica (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 328), in den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus (CHEVREUL; MORO, *A.* 55, 330). — *B.* Bei der Oxydation von Isoamylalkohol (DUMAS, STAS, *A.* 33, 156; 35, 143). Beim Behandeln von Athamantin mit Kali oder Salzsäure (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 324). Beim Faulen von Albuminaten, daher im alten Käse (ILJENKO, *A.* 63, 269). Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, *A.* 59, 7) und Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 71) mit Chromsäure. Aus Isobutylcyanid und Kali (ERLENMEYER, *A. Spl.* 5, 337). Aus Essigäther, durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 84). — *D.* Die officinelle Valeriansäure wird theils aus der Baldrianwurzel, theils durch Oxydation des Fuselöls bereitet. Im ersten Falle (Ac. valerianicum e radice) wird die Wurzel mit Wasser, unter Zusatz von etwas Phosphorsäure (HAGER), destillirt. Es geht eine wässerige Säure sammt einem darauf schwimmenden Oel (Baldrianöl) über. Durch Soda wird die Valeriansäure ausgezogen, die Lösung des Natronsalzes verdunstet und der Rückstand mit starker Schwefelsäure destillirt. — 51 Thle. $K_2Cr_2O_7$ werden in einer Retorte mit 45 Thln. Wasser übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 Thln. Fuselöl und 39 Thln. H_2SO_4 sehr langsam eingetragen (LAWROW, JAZUKOWITSCH, *J.* 1864, 337). Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und hebt die Oelschicht (Valeraldehyd, Isoamylisovalerianat) ab. — Bei Arbeiten in kleinem Mafsstabe bringt man eine fünfprocentige Chromsäurelösung (im Liter 78 g $K_2Cr_2O_7$ und 105 g H_2SO_4) in eine Retorte, giefst den Amylalkohol hinzu und kocht am Rückflusskühler (ERLENMEYER). — Man mischt 3,5 l Wasser mit 1 kg $K_2Cr_2O_7$ und 1 l Fuselöl und giebt sehr langsam, unter beständigem Kühlen, ein kaltes Gemisch von 1400 g H_2SO_4 und 800 g Wasser hinzu. Man lässt 12 bis 24 Stunden stehen, hebt die Oelschicht (wesentlich Isovaleriansäure-Isoamylester) ab und rektificirt dieselbe. Das bei 175—192° Uebergehende wird getrennt aufgefangen und durch Aetzkali, das in 2 Thln. Wasser gelöst ist, zersetzt (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 29, 229).

Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. Siedep.: 176,3° (kor.) bei 760 mm (KOPP, *A.* 95, 310); 174,1° bei 724 mm (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Siedep.: 72,4° bei 10,48 mm; 78,4° bei 14,9 mm; 90,0° bei 27,28 mm; 99,2° bei 45,92 mm; 105,8° bei 71,94 mm; 173,7° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Dampftension bei 51,3°—176°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 767; 50 mm bei 104°; 200 mm bei 136,5°; 350 mm bei 151,5°; 500 mm bei 162,2°; 650 mm bei 170,4°; 750 mm bei 175,8°. Spec. Gew. = 0,9467 bei 0° (ERLENMEYER); 0,931 bei 20°. Verbrennungswärme: STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 175; des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 100, 103, 104; des Mg-Salzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 533. Spec. Zähigkeit der wässerigen Isovaleriansäure: TRAUBE, *B.* 19, 886. Hat dieselbe spec. Wärme wie Isobuttersäure (R. SCHIFF). Löst sich in 23,6 Thln. Wasser bei 20° und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ($CaCl_2$) ausgeschieden. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (ERLENMEYER). Liefert, bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, α-Methyloxybernsteinsäure, neben wenig Nitrovaleriansäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374; BREDT, *B.* 14, 1782). Wendet man Isovaleriansäure aus Valerianawurzel an, so entsteht daneben noch eine sehr kleine Menge Dinitroisopropan, während mit Säure aus Fuselöl etwas Dinitrobutan $CH_3.C(NO_2)_2.C_2H_5$ gebildet wird. Bei der Elektrolyse einer koncentrirten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes treten CO_2, H, Diisobutyl, Isobutylen und etwas Isobutylisovalerianat (?) auf (KOLBE, *A.* 69, 259). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat bei 160° entstehen die Säuren: $C_7H_{14}O_2$, $C_{11}H_{18}O_2$ (?), $C_{13}H_{20}O_2$ (?), $C_{23}H_{30}O_2$ (?), Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (Siedep.: 200—210°), $C_{27}H_{46}O$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Siedep.: oberhalb 360°) (LOOS, *A.* 202, 321). Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 166.

Ein übersaures Ammoniaksalz $NH_4.C_5H_9O_2 + 2C_5H_{10}O_2$ wird in der Medicin benutzt. — Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze krystallisiren leicht (LESCOEUR, *Bl.* 27, 104). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (BARONE, *A.* 165, 120). 100 Thle. Wasser lösen bei t° = 18,429 + 0,105 138.(t—0,2) — 0,001 090 7.(t—0,2)² Thle. wasserfreien Salzes (SEDLITZKY, *M.* 8, 567). — $Sr.\bar{A}_2$. Blätter (STALMANN, *A.* 147, 131). — $Ba.\bar{A}_2$. Trikline Blättchen. 100 Thle. einer wässerigen Lösung halten 48,4 Thle. Salz bei 18°; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 19,5° 3,2 Thle. Salz (ERLENMEYER). — $Zn.\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 90—100 Thln. kaltem Wasser. Officinell. — $Zn.\bar{A}_2.2NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Bi_3(C_5H_9O_2)_2(OH)O_3 + H_2O$ (?) (WITTSTEIN, *J.* 1847/48, 558). — $Bi_6(C_5H_9O_2)_4(OH)_8O_3$ (SCHACHT, *J.* 1873, 572). — $Fe(C_5H_9O_2)_3$, — $Fe(C_5H_9O_2)_2(OH)$, — $Fe_6(C_5H_9O_2)_5(OH)O_6$ (?) (LUDWIG, *J.* 1861, 433). — $Fe_3(C_5H_9O_2)_7(OH)_2$ (WITTSTEIN, RIECKHER, *J.* 1847/48, 557). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Monokline Krystalle (ALTH, *A.* 91, 176; SCHABUS, *J.* 1854, 442). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,185 Thle. (ERLENMEYER).

100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0{,}1774 + 0{,}003\,349.(t-0{,}2) + 0{,}0_5 6528.(t-0{,}2)^2$ (SEDLITZKY, *M.* 8, 565).

1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 116,7° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,900 650 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 214. Siedep.: 115,5—116° bei 755,1 mm; spec. Gew. = 0,7803 bei 115,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Verdampfungswärme = 69,9 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3{,}858$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 83).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 134,3° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8882 bei 0°; = 0,8717 bei 18° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 85). Spec. Gew. = 0,88514 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 318. Siedep.: 133 bis 134° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,7498 bei 133°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Verdampfungswärme = 64,6 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3{,}600$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 83). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen eine Oxycaprinsäure $C_{10}H_{20}O_3$, deren Aethersäureester $C_5H_9O.C_{10}H_{18}O_2.C_2H_5$ (HANTZSCH, *A.* 249, 64), Divalerylen-Divaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$ (?), bei 65° schmelzende Krystalle $C_{22}H_{48}O_5$ (?) und ölige Produkte: $(C_{10}H_{17})_2O$ (Siedep.: 180—190°); Aethylisoamylvaleral $C_{12}H_{26}O_2$ (Siedep.: 200—210°) u. a., wahrscheinlich dieselben Oele, welche aus Isovaleraldehyd und Natrium entstehen (GREINER, *Z.* 1866, 461).

α-Chloräthylester $C_5H_9O_2.CHCl.CH_3$. Siehe Acetaldehyd C_2H_4O.

Propylester $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 155,9° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,880 915 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 328. Siedep.: 155,5—156° bei 760,5 mm; spec. Gew. = 0,7300 bei 155,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Verdampfungswärme = 61,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3{,}459$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 84).

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 142° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,8702 bei 0°; = 0,8538 bei 17° (SILVA, *A.* 153, 136).

Dichlorpropylester $C_8H_{14}Cl_2O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_5Cl_2$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Siedep.: 245° (bei 737 mm); spec. Gew. = 1,149 bei 11°.

Isobutylester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$. Siedep.: 168,7° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,873 599 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 328. Verdampfungswärme = 57,9 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344).

Isoamylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 190,3° bei 748 mm; spec. Gew. 0,8700 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348); = 0,832 bei 50,7°; = 0,787 bei 100° (PIERRE, PUCHOT). Siedep.: 72,8° bei 10,96 mm; 82,5° bei 16,70 mm; 84,0° bei 17,36 mm; 100,7° bei 40 mm; 105° bei 50,58 mm; 112,2° bei 80 mm; 194° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 85). Siedep.: 187,5° bei 763,3 mm; Verdampfungswärme = 56,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen die Alkohole $C_9H_{20}O$ (Siedep.: 205—212°), $C_{10}H_{22}O$ (Siedep.: 225—235°), $C_{11}H_{24}O$ (Siedep.: 245—255°), $C_{12}H_{26}O$ (Siedep.: 265—275°) (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Oktylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 249—251°; spec. Gew. = 0,8624 bei 16° (ZINCKE, A. 152, 6).

Cetylester $C_{21}H_{42}O_2 = C_5H_9O_2.C_{16}H_{33}$. Fettartige Masse. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 280—290° bei 202 mm; spec. Gew. = 0,852 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 286).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylester $C_8H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_5$. Flüssig (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 296). Siedep.: 154—155° bei 767,4 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0{,}4330 + 0{,}0_388.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385).

3. Ester der mehratomigen Alkohole.

Aethylenglykolmonoisovalerat $C_7H_{14}O_3 = OH.C_2H_4.C_5H_9O_2$ (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 268). Siedep.: 240°.

Diisovalerat $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 272). Siedep.: 230°.

Trimethylenglykoldiisovalerianat $C_{13}H_{24}O_4 = CH_2(CH_2.O.C_5H_9O)_2$. Siedep.: 269 bis 270° (kor.); spec. Gew. = 0,980 bei 12° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 498).

Diisobutylacetylenglykol-Diisovalerat (Diisovaleryl) $C_{20}H_{36}O_4 = \frac{C_4H_9.C.O.C_5H_9O}{C_4H_9.C.O.C_5H_9O}$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in Isovalerylchlorid $C_5H_9O.Cl$, das vorher mit (5 Vol.) Aether verdünnt ist (Brühl, *B.* 12, 318). — Gelbliches Oel. Siedet, unter teilweiser Zersetzung, bei 270—280°. Destillirt unzersetzt bei 210—220° bei 80—100 mm (Br.), und bei 155—165° bei 12 mm (Klinger, Schmitz, *B.* 24, 1275). Alkoholisches Kali spaltet in Isovaleriansäure und Isovaleroïn $C_4H_9.CO.CH(OH).C_4H_9$. Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von Diisobutylacetylenglykol-Diisovalerat einwirken, so erhält man eine bei 220° siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{20}O$ (Br.).

Glycerinisovalerin $C_8H_{16}O_4 = (OH)_2C_3H_5.C_5H_9O_2$. Spec. Gew. = 1,100 bei 16° (Berthelot, s. dessen *Chim. org. synth.* 2, 84).

Diisovalerin $C_{13}H_{24}O_5 = (OH)C_3H_5(C_5H_9O_2)_2$. *B.* Gleiche Volume Glycerin und Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (Berthelot, s. dessen *Chim. organ. synth.* 2, 85). — Spec. Gew. = 1,059 bei 16°.

Triisovalerin $C_{18}H_{32}O_6 = C_3H_5(C_5H_9O_2)_3$. *V.* Im Delphinöl (von Delphinus globiceps) (Chevreul). — *B.* Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (Berthelot, s. dessen *Chim. organ. synth.* 2, 87).

Die im Nachstehenden beschriebenen Säuren sollten theoretisch mit Isovaleriansäure identisch sein. Da sie aber (in den Salzen) einzelne Abweichungen von dieser Säure zeigen, so sind sie, je nach ihrer Abstammung, gesondert abgehandelt.

a. ***Isobutylameisensäure.*** *D.* 300 g Isobutyljodid werden in 150 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann mit 150 g K(CN) in verschlossenen Flaschen zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt vom KJ ab, destillirt und zerlegt das Destillat mit alkoholischem Kali (Erlenmeyer, Hell, *A.* 166, 266; Schmidt, Sachtleben, *A.* 193, 92).

Siedep.: 171—172° bei 722,5 mm (E.; H.); 175° bei 754,8 mm (S.; S.). Spec. Gew. = 0,9471 bei 0°; = 0,9307 bei 19,7° (E.; H.), = 0,93087 bei 17,4° (S.; S.). Optisch inaktiv. Wird von verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung zu β-Oxyisobutylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ oxydirt. Die Salze reagiren, in wässeriger Lösung, meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen schwieriger, und zwar im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen auf 100° werden sie in freie Säure und basisches Salz gespalten (S., S.).

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich beständig. — $Ba(C_5H_9O_2)_2$. Trikline Krystalle (Prismen oder Blätter). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 96,1 Thle. Salz (E., H.). — $Zn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Mn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Cu(C_5H_9O_2)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_9O_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,185 Thle. Salz (E.; H.).

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 116—117° bei 763,8 mm; spec. Gew. = 0,885 465 bei 17° (Schmidt, Sachtleben, *A.* 193, 101).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 134—135° (Schmidt, Sachtleben, *A.* 193, 102).

b. ***Isopropylessigsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von Isopropylmalonsäure auf 180° (Conrad, Bischoff, *A.* 204, 151). $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + (CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. — Flüssig. Siedep.: 174°. Inaktiv. — Das Baryumsalz ist fast unlöslich in Alkohol von 99 %. — Vom Silbersalz lösen 100 Thle. Wasser bei 20° 0,192 Thle.

c. ***Säure im Harzöl.*** Bei der Destillation des Fichtenharzes geht mit den Kohlenwasserstoffen ein Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure über (Renard, *A. ch.* [6] 1, 253). Man schüttelt das Destillat mit Natron, fällt die Natronlösung mit HCl und destillirt die freien Säuren. Das Destillat neutralisirt man mit $CaCO_3$ und erhält dann zunächst eine Krystallisation des Buttersäuresalzes.

Die Valeriansäure im Harzöl gleicht sehr der Isovaleriansäure, unterscheidet sich von dieser aber durch das Zinksalz. Siedep.: 173—175°. Spec. Gew. = 0,941 bei 16°.

$Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem. Fällt, beim Erwärmen der Lösung, in Flocken aus.

Methylester. Siedep.: 114—116° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8908 bei 0° (Renard).

Aethylester. Siedep.: 131—133° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8743 bei 0° (Renard).

Isoamylester. Siedep.: 182—184° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8633 bei 0° (Renard).

3. ***Methyläthylessigsäure (2-Methylbutansäure)*** $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *V.* Frei (?) im ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. (R. Müller,

B. 14, 2476). — *B.* Aus Tiglinsäure und HJ bei 160° (Berendes, *A.* 191, 117). Beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure mit Natriumamalgam, in saurer Lösung (Pagenstecher, *A.* 195, 118). Aus Jodmethyläthylessigsäure $C_5H_9JO_2$ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (Schmidt, *A.* 208, 256). Methyläthylmalonsäure $CH_3.C(C_2H_5).(CO_2H)_2$ zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Methyläthylessigsäure (Bischoff, Conrad, *A.* 204, 151). Bei der Destillation gleicher Moleküle Methyläthylacetessigäther $CH_3.CO.C(CH_3, C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und Natriumalkoholat entsteht Methyläthylessigsäureäthylester (Saur, *A.* 188, 257). Beim Erwärmen von Propionylpropionsäureester mit Natriumäthylat und Aethyljodid (Israel, *A.* 231, 219). $C_3H_5O.C_2H_4.CO_2.C_2H_5 + NaO.C_2H_5 + C_2H_5J = C_3H_5O.C_2H_3(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH + NaJ = C_5H_9O_2.C_2H_5 + C_3H_5O_2.C_2H_5 + NaJ$. Beim Behandeln des entsprechenden Aldehyds $C_5H_{10}O$ mit Chromsäuregemisch (Lieben, Zeisel, *M.* 7, 56).

Die aus optisch-aktivem Isoamylalkohol gewonnene optisch-aktive Valeriansäure ist ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure (Erlenmeyer, Hell, *A.* 160, 301; Conrad, Bischoff, *A.* 204, 157). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Silbersalze. Das Salz der Isopropylessigsäure ist sechsmal weniger löslich als das der Methyläthylessigsäure.

Wird bei —19° nicht fest. Siedep.: 177° (i. D.). Spec. Gew. = 0,938 bei 24°/17,5° (Saur), = 0,941 bei 21°. Inaktiv. Riecht schwach nach Isovaleriansäure (Pagenstecher). Geht, bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung, in α-Oxymethyläthylessigsäure $(C_2H_5)C(CH_3)(OH).CO_2H$ über.

$Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. In heifsem Wasser löslicher als in kaltem (P.). 100 Thle. Wasser lösen bei t° 28,9822 + 0,33186.(t—0,6) — 0,004 417.(t—0,6)² Thle. wasserfreien Salzes (Sedlitzky, *M.* 8, 573). — $Ba.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph, gummiartig (Schmidt). — $Zn.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Nadeln, in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem (Schmidt). — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, krystallinischer Niederschlag; in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch leichter als in heifsem (Schm.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Krystallisirt aus Wasser (P.). 100 Thle. Wasser lösen bei t° 1,1116—$0,0_3$ 297 8.(t—1) + $0,0_3$ 210 5.(t—1)² Thle. Salz (Sedlitzky; vgl. Eltekow, Ж. 9, 176; Conrad, Bischoff).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 133,5° (i. D.) (Pagenstecher, *A.* 195, 120). Spec. Gew. = 0,8695 bei 22°/17,5° (Saur, *A.* 188, 262).

4. ***Trimethylessigsäure (Dimethylpropansäure)*** $(CH_3)_3.C.CO_2H$. *B.* Aus Trimethylcarbinolcyanid und rauchender Salzsäure bei 100° (Butlerow, *A.* 165, 322; 170, 151; 173, 355). Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (Friedel, Silva, *B.* 6, 146, 826). Bei der Oxydation von Trimethylbrenztraubensäure $(CH_3)_3C.CO.CO_2H$ durch Ag_2O oder durch CrO_3 (Glücksmann, *M.* 10, 777). — Reguläre Krystalle; Schmelzp.: 35,3—35,5°; Siedep.: 163,7—163,8° (i. D.). Spec. Gew. = 0,905 bei 50°; löslich in 45 Thln. Wasser bei 20°. Liefert kein Bromderivat (Reformatsky, *B.* 23, 1596).

Salze: Butlerow, *A.* 173, 359. — Die Salze sind fast alle in Wasser löslich; es entstehen leicht saure Salze, die zwar wenig beständig, aber charakteristisch sind. — $Na.C_5H_9O_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. — Das saure Kaliumsalz $KC_5H_5O_2 + 2C_5H_{10}O_2$ wird durch Versetzen der freien Säure mit koncentrirter Potaschelösung bereitet. Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz und krystallisirt in Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich löslich (B.). Hält $4H_2O$ (F., S.). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Flache Prismen. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Kann durch Fällung bereitet werden. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in Schuppen ab. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 1,7 Thl. wasserfreies Salz. Die kalt gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erkalten lost sich der Niederschlag wieder auf (charakteristisches Salz). — $Pb.\bar{A}_2$. Fällt aus mäfsig starker Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Wird durch Wasser zersetzt. Bildet mit freier Säure ein charakteristisches, saures Salz $Pb(C_5H_9O_2)_2 + C_5H_{10}O_2$, das in Nadeln krystallisirt. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisiren grüne, alkoholhaltige Nadeln (F., S.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, länglichen, dünnen Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 1,1038 + 0,005 131.(t—1) + $0,0_4$4642.(t—1)² Thle. Salz (Stiassny, *M.* 12, 601).

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 100—102° (Butlerow, *A.* 173, 372).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 118,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,875 bei 0° (Butlerow, *A.* 173, 372).

Trimethylcarbinolester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$. Siedep.: 134—135° (i. D.) (BUTLEROW, *A.* 173, 372).

Trimethyläthylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.CH_2.C(CH_3)_3$. Siedep.: 164—166° (TISSIER, *B.* 24 [2] 558).

6. Säuren $C_6H_{12}O_2$. Acht isomere Formen möglich.

1. ***Normale Capronsäure (Hexansäure)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.H$. *B.* Aus normalem Amylcyanid (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75; 165, 118). Durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 199). Bei der Gährung von Zucker mit faulem Käse (STICHT, *J.* 1868, 522; LINNEMANN, *A.* 160, 225; GRILLONE, *A.* 165, 127; LIEBEN, *A.* 170, 89); sie ist daher ein Nebenprodukt der Buttersäuredarstellung. Bei der Gährung von Weingeist oder Glycerin mit Fleisch und Kreide von SENS (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gährung von Weizenkleie (FREUND, *J.* 1871, 595). — *D.* Man fraktionnirt rohe Buttersäure und schüttelt das über 180° Siedende mit dem sechsfachen Volumen Wasser, um beigemengte Buttersäure zu entfernen (LIEBEN).

Oelige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Siedep.: 205°, erstarrt bei —18° und schmilzt bei —1,5° (FITTIG, *A.* 200, 49). Für die Gährungscapronsäure wurde gefunden (LIEBEN, *A.* 170, 92; 187, 127): Siedep.: 205° bei 746 mm; spec. Gew. = 0,945 bei 0°; = 0,9289 bei 20°; = 0,917 bei 40°. Schmelzp.: —1,5°; Siedep.: 204,5 bis 205°; spec. Gew. = 0,9446 bei 0°; Volumen bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0_3 91584 \,.\, t + 0{,}0_6 65767 \,.\, t^2 + 0{,}0_8 2640 \,.\, t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 67). Für die Capronsäure aus Normalamylcyanid wurde gefunden (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75): Siedep.: 204,5—205° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 0,9449 bei 0°; = 0,9294 bei 20°; = 0,9172 bei 40°; = 0,8947 bei 99,1°. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 830,209 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 25, 140); 831,246 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 176. Mischt sich nicht mit Wasser. Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essig- und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, *A.* 180, 215). Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen (70 maliger Polwechsel in der Sekunde) einer (mit Magnesiumdicarbonat versetzten) wässerigen Lösung von Magnesiumcapronat entstehen: Buttersäure, Valeriansäure, eine Oxycapronsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 34, 135). Capronsaures Silber und (1 At.) Jod setzen sich schon bei 100° um in AgJ, CO_2 und Amylcapronat $C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$ (SIMONII, *M.* 14, 323).

Salze der Säure aus Normalamylcyanid: LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 118. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. der bei 18,5° gesättigten, wässerigen Lösung halten 2,707 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kugeln. 100 Thle. der bei 18,5° gesättigten, wässerigen Lösung halten 8,4967 Thle. wasserfreies Salz. In heifsem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem.

Salze der Gährungscapronsäure: GRILLONE, *A.* 165, 132; KOTTAL, *A.* 170, 95; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 128. — $K.\bar{A}$. Blätter (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSS, *B.* 22 [2] 438). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11 bis 12° 2,36 Thle. (L., J.); bei 19,5° 2,75 Thle. (KOTTAL); bei 21—22° 4,428 Thle. (G.). wasserfreies Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei t° $2{,}727 - 0{,}014\,75.(t-0{,}7) + 0{,}0_3 2203.(t-0{,}7)^2$ Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH, *M.* 9, 593). — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 24° 8,89 Thle. wasserfreies Salz (KOTTAL). — $Ba.\bar{A}_2$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11,5° 12 Thle. (L., J.) und bei 21—22° 8,3 Thle. (G.) Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei t° $9{,}47 - 0{,}089\,75.(t-0{,}5) + 0{,}001\,498\,3.(t-0{,}5)^2$ Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH). — Krystallisirt mit $2H_2O$ (L., J.). 100 Thle. der mit diesem Salze bereiteten wässerigen Lösung halten bei 10,5° 11,14 Thle. wasserfreies Salz. — Krystallisirt mit $3H_2O$ in sehr kleinen Nadeln (KOTTAL). 100 Thle. der mit diesem Salz bereiteten wässerigen Lösung halten bei 23° 11,53 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird durch Eingiefsen von Capronsäure in eine Lösung von Zinkacetat krystallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure) (FREUND). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 24,5° 1,03 Thle. wasserfreies Salz (KOTTAL). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 23,5° 0,96 Thle. wasserfreies Salz (KOTTAL). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüne, kleine Rhomboëder (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöse Flocken. 100 Thle. Wasser lösen bei t° $0{,}077\,68 + 0{,}0_3 8268.t + 0{,}0_4 31213.t^2$ wasserfreies Salz (KEPPICH).

Salze der Säure aus Normalhexylalkohol: FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 200. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen oder Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Schwer löslich in heifsem Wasser und daraus sich in Flocken ausscheidend.

Methylester $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{11}O_2.CH_3$. Siedep.: 149,6°; spec. Gew. = 0,9039 bei 0°. Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_2 103\,76.t + 0{,}0_5 126\,34.t^2 + 0{,}0_8 475\,93.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 278).

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. 1. ***Ester der Gährungscapronsäure.*** Siedep.: 166,9—167,3° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,8898 bei 0°; = 0,8728 bei 20°; = 0,8596 bei 40° (LIEBEN, *A.* 170, 93).

2. ***Ester der Capronsäure aus Normalamylcyanid.*** Siedep.: 165,5—166° bei 735,8 mm; spec. Gew. = 0,8890 bei 0°; = 0,8732 bei 20°; = 0,8594 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 122). Siedep.: 166,6°; spec. Gew. = 0,8888 bei 0°; Ausdehnung. $V = 1 + 0{,}0_2 10093 . t + 0{,}0_5 168\,63 . t^2 + 0{,}0_8 168\,35 . t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 279).

Propylester $C_9H_{18}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_3H_7$. Siedep.: 185,5°; spec. Gew. = 0,8844 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_3 9985 . t + 0{,}0_5 112\,43 . t^2 + 0{,}0_8 3411 . t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 279).

Normalbutylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_4H_9$. Siedep.: 204,3°; spec. Gew. = 0,8824 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_3 9779 . t + 0{,}0_6 8375 . t^2 + 0{,}0_8 362\,02 . t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 280).

Normalamylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 222—227° (SIMONI, *M.* 14, 323).

Normalhexylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_6H_{13}$. Siedep.: 245,6° (kor.); spec. Gew. = 0,865 bei 17,5° (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 197).

Normalheptylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 259,4°; spec. Gew. = 0,8769 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_3 8755 . t + 0{,}0_6 8849 . t^2 + 0{,}0_8 247\,52 . t^3$ (GARTENMEISTER, A. 233, 281).

Normaloktylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_8H_{17}$. *V.* Im Heracleumöl (ZINCKE, *A.* 152, 18). — Siedep.: 275,2°; spec. Gew. = 0,8748 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_3 871 . t + 0{,}0_6 7217 . t^2 + 0{,}0_8 238\,36 . t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 281).

2. ***Isobutylessigsäure (4-Methylpentansäure)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, s. dessen *recherches corps gras* [1823] 134) und in der Cocosbutter (FEHLING, *A.* 53, 406; OUDEMANS, *J.* 1860, 322). Frei in den Blüthen von Satyrium hircinum (CHAUTARD, *J.* 1864, 340), und im Fruchtfleische von Ginko biloba (BÉCHAMP, *A.* 130, 364). Im Fuselöl aus Runkelrübenmelasse (MÜLLER, *J.* 1852, 499); vielleicht ist dies aber normale Capronsäure. Ebenso unsicher ist die Natur der bei der Oxydation von Fetten (REDTENBACHER, *A.* 59, 41; SCHNEIDER, *A.* 70, 112; ARZBAECHER, *A.* 73, 203), Oelen oder Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 70) gebildeten Capronsäure. — *B.* Beim Zerlegen von Isoamylcyanid mit Alkalien (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 303). Aus Natriumisoamyl und CO_2 (WANKLYN, SCHENK, *A. Spl.* 6, 120). Aus Leucin (HÜFNER, *Z.* 1868, 391) oder γ-Oxyisocapronsäure (MIELCK, *A.* 180, 57; vgl. FITTIG, RÜHLMANN, *A.* 226, 347) und Jodwasserstoffsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Isoamyljodid auf Oxalsäureäthylester und Destillation des Produktes mit Wasser entstehen Diisoamyloxalsäureisoamylester $C_{12}H_{23}O_2.C_5H_{11}$ und Isocapronsäure-Isoamylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 17). Beim Zerlegen von Isobutylacetessigäther mit Baryt (ROHN, *A.* 190, 316). — *D.* Man kocht Isoamylcyanid mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand durch Salzsäure (ROSSI, *A.* 133, 176; vgl. BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 256).

Schweifsähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 199,7° bei 732 mm (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 76). Spec. Gew. = 0,925 bei 20°. Elektrisches Leitungsvermögen (der Säure aus $C_5H_{11}.CN$): OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 320. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, das Anhydrid der Säure $C_6H_{12}O_3$ und bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Anhydrid der α-Methyloxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$.

Die Salze der Isobutylessigsäure gleichen im Aussehen ganz denen der normalen Capronsäure. Das Kalksalz krystallisirt leichter als das Barytsalz. Nach ROHN krystallisiren das Ca- und Ba-Salz in wasserfreien Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. einer wässerigen Lösung halten bei 21° 5,48 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK), 11,3 Thle. bei 18,5° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 124), 8,98 Thle. bei 19° (ROHN). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 22° 18,4 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK). Es krystallisirt mit $2H_2O$; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 34,65 Thle. Salz (LIEBEN, ROSSI); bei 14° 19,95 Thle. und bei 19° 20,31 Thle. wasserfreies Salz (ROHN).

Methylester $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{11}O_2.CH_3$. Siedep.: 150°; spec. Gew. = 0,8977 bei 18° (FEHLING, *A.* 53, 410). (Die benutzte Säure war aus Cocostalg dargestellt und der Ester daher möglicherweise Normalcapronsäuremethylester.)

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 160,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 0,8705 bei 20°; = 0,8566 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 125).

Isoamylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 215—220° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 18).

3. ***Dimethyläthylessigsäure (2-Methylbutan-2-Carbonsäure)*** $(CH_3)_2C(C_2H_5)$. CO_2H. *B.* Aus dem Cyanid des Dimethyläthylcarbinols und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). Bei der Oxydation des Pinakolins $C_8H_{16}O$ (durch Reduktion von Methyläthylketon erhalten) mit Chromsäure (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126). — Flüssig; schmilzt bei —14°; siedet bei 187°. Unlöslich in Wasser.

Das saure Natriumsalz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich als das amorphe, neutrale Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln, in Wasser leicht löslich. — Das Zinksalz wird aus erwärmten Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich in viel kaltem Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien Prismen. Beim Kochen der wässerigen Lösung wird ein basisches Salz gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln (W.).

4. ***Diäthylessigsäure (Pentan-3-Carbonsäure)*** $(C_2H_5)_2.CH.CO_2H$. *B.* Aus Essigäther, Natrium und Aethyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218). Chlordiäthylessigsäureäthylester (aus Diäthyloxalsäureäthylester und PCl_5 erhalten) giebt mit Natriumamalgam Diäthylessigsäureäthylester (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 308). $2C_2H_5O.Na + Na.C_2H_3O_2 = Na.C_6H_{11}O_2 + 2NaOH$. α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ zerfällt beim Erhitzen in Aldehyd C_2H_4O und Diäthylessigsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 70). Diäthylessigsäurechlorid entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-diäthyl-β-oxybuttersaures Natrium (BURTON, *Am.* 3, 393). Diäthylessigsäure wird auch bei der Einwirkung von HBr oder HJ auf α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure gebildet (BURTON). Aus Diäthylcarbinoljodid und K(CN) (SAYTZEW, *A.* 193, 349). Beim Behandeln von Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ mit Natriumamalgam (FITTIG, *A.* 200, 24). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure $(C_2H_5)_2.C(CO_2H)_2$ auf 170—180° (CONRAD, *A.* 204, 141). — Bleibt bei —15° flüssig (FITTIG). Siedep.: 190° (i. D.) bei 756,5 mm; spec. Gew. = 0,9355 bei 0°; = 0,9196 bei 18°/0° (SAYTZEW). Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 0,945 bei 19°/17,5° (SCHNAPP).

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Gummi, leicht löslich in Alkohol und Wasser (S.) Prismatische Zwillingskrystalle (aus Alkohol). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 23° 20,7 Thle. Salz (CONRAD). Krystallisirt mit $1H_2O$ in Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 26,5° 16 Thle. wasserfreies Salz; in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (FITTIG). 100 Thle. Wasser lösen bei t° 30,119—0,2617.(t—0,7) + 0,001 498.(t—0,7)² Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH, *M.* 9, 600). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 24,65 Thle. wasserfreies Salz (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 23, 292). — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Lange sechsseitige Tafeln (CONRAD). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Zn.\bar{A}_2$. Prismen, leichter löslich in kaltem als in heifsem Wasser. — $Pb.A_2$ (bei 160°). In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, löslich in 209,4 Thln. Wasser von 20°, und in 131 Thln Wasser von 100°. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 0,402 + $0,0_3$ 847.(t—0,7) + $0,0_4$38.(t—0,7)² Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH).

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Wird, neben Buttersäureester, erhalten beim Behandeln von Essigäther mit zwei Atomen Natrium und dann mit 2 Mol. Aethyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 221). — Siedep.: 151° bei 751,4 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,8826 bei 0°; = 0,8686 bei 18°/0° (SAYTZEW, *A.* 193, 352).

5. ***Methylpropylessigsäure (Pentan-2-Carbonsäure)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)$. CO_2H. *B.* Aus Methylpropylcarbinoljodid und Cyankalium bei 110—120° (SAYTZEW, *A.* 193, 349). Bei der Oxydation von Methylpropylcarbincarbinol $C_3H_7.CH(CH_3).CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 37). Bei der Reduktion von Methyläthylakrylsäure $C_2H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$ mit HJ oder mit Zn + HBr (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 63). Beim Erhitzen des Anhydrides der α-Methyl-γOxyvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3)$. CO_2H mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 200° (LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* 16, 1823). Ebenso aus Isosaccharin (KILIANI, *B.* 18, 632). Beim Behandeln von α-Methyl-β-Oxyvalvaleriansäure $C_2H_5.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ mit PJ_2 und Wasser (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* 20, 1321). Bei vierstündigem Erhitzen von 10 Thln. Methylpropylacetessigester mit 20 Thln. KOH, 3 Thln. H_2O und 3 Thln. Alkohol (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 17, 919). Bei der trockenen Destillation von α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure (JONES, *A.* 226, 291). $CH_3.CH(OH).C(CH_3, C_3H_7).CO_2H = CH_3.CHO + C_6H_{12}O_2$. Bei der Destillation von Methylpropylmalonsäure (STIASSNY, *M.* 12, 594). Bei der trocknen Destillation des Fichtenharzes, daher in der „Harzessenz“ (KELBE, WARTH, *B.* 15, 308).

Siedep.: 193° bei 748 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,9414 bei 0°; = 0,9279 bei 18°/0°. Wasser löst 0,57% Säure bei 17° (K., W.). Inaktiv. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Krystallisirt aus wässerigen Lösungen, beim Verdunsten an der Luft, mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in langen, strahlen-

förmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln. Aus einer auf 50° gehaltenen Lösung krystallisirt das Salz mit $1H_2O$ in kleinen, warzenförmig angeordneten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und daraus in wasserfreien Warzen krystallisirend (KELBE, WARTH). Die kaltgesättigte, wässerige Lösung des Salzes scheidet, beim Kochen, einen dicken Syrup ab, der beim Erkalten fest und allmählich krystallinisch wird (K., W.). Krystallisirt mit $3H_2O$, $4H_2O$ und mit $5H_2O$; aus Alkohol mit $1H_2$ (LIEBER, ZEISEL). Verdunstet man die Lösung, bis feste Ausscheidungen erfolgen, und löst diese dann durch Zutröpfeln von Wasser, so scheidet sich rasch das Salz mit $8H_2O$ (KILIANI) in langen, seideglänzenden Nadeln ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,81 Thle., bei 50° — 7,5 Thle. und bei 100° — 7,56 Thle. Salz (K., W.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 23,89 Thle. wasserfreies Salz (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 23, 293). 100 Thle. Wasser lösen bei t° 16,4994—0,083 75.(t—1) + $0,0_3642$ 4.$(t-1)^2$ Thle. wasserfreies Salz (St.). — $Ba.\bar{A}_2$. Syrup, trocknet im Exsiccator gummiartig ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Bildet Warzen; in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Schmilzt bei 72° (K., W.). — $Cd.\bar{A}_2$ (K., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (?). Lange Nadeln. Schmelzp.: 43° (L., SCH.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Aether. Scheidet sich aus wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung meist ölig ab (L. KI.). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüner Niederschlag. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen (K., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2CuO$. Hellgrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Calciumsalzes mit $CuCl_2$, in der Hitze. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, löslich in 215,6 Thln. Wasser von 20° und in 111,8 Thln. Wasser von 100°. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 0,511 66 + 0,001 72.(t—1) + $0,0_4$15 12. $(t-1)^2$ Thle. wasserfreies Salz (ST.). — Das Eisenoxydsalz ist ein fleischrother Niederschlag, löslich in überschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe.

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 153° (i. D.) bei 751,5 mm; spec. Gew. = 0,8816 bei 0°; = 0,8670 bei 18°/0° (SAYTZEW, *A.* 193, 352).

Hexylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_6H_{13}$. *B.* Bei der Oxydation von Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{13}.OH$ mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 35). — Schwach riechendes Oel. Siedep.: 223,5° (kor.) bei 744,5 mm. Wird durch Kalkmilch nur schwer verseift.

6. ***3-Methylbutan-2-Carbonsäure (Methylisopropylessigsäure, Isocapronsäure)*** $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Cyanid des Methylisopropylcarbinols (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 502). Durch Kochen von Methylisopropylacetessigsäureäthylester mit starker Kalilauge (ROMBURGH, *R.* 5, 231); beim Destilliren von Methylisopropylmalonsäure (ROMBURGH, *R.* 5, 236). — Flüssig. Siedep.: 189—191°; spec. Gew. = 0,928 bei 15° (R.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln (aus starkem Alkohol). Scheidet sich aus wässeriger Lösung amorph aus. In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem (R.). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

7. ***Aktive Capronsäure, 3-Methylpentansäure (β-Methyläthylpropionsäure)*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol (aus Römisch-Kamillenöl) (ROMBURGH, *R.* 5, 221; vgl. KÖBIG, *A.* 195, 102). — Flüssig. Siedep.: 196 bis 198° (i. D.) bei 770 mm. Spec. Gew. = 0,930 bei 15°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +8,92°$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus heißem Wasser).

Hexylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_6H_{13}$. *B.* Bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol durch Chromsäuregemisch (ROMBURGH). — Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei 233—234° (i. D.) bei 768 mm; spec. Gew. = 0,867 bei 15°; $[\alpha]_D = +12,86°$.

8. ***Inaktive β-Methyläthylpropionsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von sekund. Butylmalonsäure $CH_3.CH(C_2H_5).CH(CO_2H)_2$ (ROMBURGH, *R.* 6, 153). — Besitzt alle Eigenschaften der aktiven β-Methyläthylpropionsäure und ist nur optisch-inaktiv.

7. Säuren $C_7H_{14}O_2$. Siebzehn Formen möglich.

1. ***Normale Heptylsäure (Oenanthsäure, Heptansäure)*** $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Ricinusöl (TILLEY, *A.* 39, 160; WAHLFORSS, *B.* 21 [2] 711; vgl. ARZBÄCHER, *A.* 73, 199), Oenanthol (BUSSY, *A.* 60, 248; TILLEY, *A.* 67, 107) oder Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 50) mit Salpetersäure. Aus Normalhexylcyanid (FRANCHIMONT, *A.* 165, 237; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). Durch Oxydation von normalem Heptylalkohol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279; 170, 141). Beim Kochen von Dextrosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ mit Jodwasserstoffsäure (KILIANI, *B.* 19, 1130). Bei der Reduktion von Isodulcitcarbonsäure durch HJ (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2175). Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Colophonium (LWOW, *B.* 20, 1021). — *D.* In ein warmes Gemisch von 300 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2SO_4 und 900 g H_2O werden 300 g Oenanthol (Siedep.: 150—160°)

eingetragen, einige Stunden gekocht und die gebildete Oenanthsäure abgehoben. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas Oenanthsäure gewonnen. Man löst sie in Natron, zersetzt das trockene Natriumsalz durch Schwefelsäure und fraktionnirt die freie Säure, nach dem Entwässern über P_2O_5 (Schorlemmer, Grimshaw, *A.* 170, 141). — Man erwärmt 1 Thl. Oenanthol mit 2 Thln. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) und mäfsigt die heftige Reaktion durch zeitweiliges Abkühlen (der Retorte), destillirt die erhaltene Säure unter vermindertem Druck und stellt aus der destillirten Säure das Baryumsalz dar (Krafft, *B.* 15, 1717).

Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt und schmilzt bei —10,5° (Gr., Sch.). Siedep.: 222,4° bei 743,4 mm; spec. Gew. = 0,9350 bei 0°; = 0,9183 bei 20°; = 0,9016 bei 40° (Lieben, Janecek). Siedep.: 223—223,5°; spec. Gew. = 0,9313 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0_382420.t + 0{,}0_313202.t^2 - 0{,}0_929665.t_3$ (Zander, *A.* 224, 69). Wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydirt (Erlenmeyer).

Salze: Franchimont; Schorlemmer, Grimshaw; Mehlis, *A.* 185, 362. — $K.C_7H_{13}O_2$ (bei 100°) (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 ccm der bei 8,5° gesättigten Lösung halten 0,9046 g wasserfreies Salz (G., S.). — $Ba.\bar{A}$. Blätter. Schmelzp.: 238—239°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 12° 1,734 g Salz (G., S.); 1 Thl. löst sich bei 22° in 64 Thln. Wasser (M.). 100 Thle. Lösung halten bei 8—10° 1,6743 Thle. Salz (L., J.). Die kalt gesättigte, wässerige Lösung scheidet, beim Erhitzen, eine zähe Masse aus (Lwow, *B.* 20, 1022). — $Zn.\bar{A}_2$. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem absoluten Alkohol, daraus in Prismen krystallisirend. Schmilzt, nach dem Trocknen, bei 131—132°. Hält $^1/_2H_2O$ (F.). — $Cd.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (F.). — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (Lwow). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$ (Neuhof, *J.* 1866, 323). Siedep.: 172,5—173,5°; spec. Gew. = 0,889 bei 18° (Cahours, Demarçay, *Bl.* 34, 481). Spec. Gew. = 0,887 bei 0°. Siedep.: 172,1°; spec. Gew. = 0,8981 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_2102.t + 0{,}0_66927.t^2 + 0{,}0_857461.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 281).

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 187—188° (i. D.); spec. Gew. = 0,8879 bei 0°; = 0,8716 bei 20°; = 0,8589 bei 40° (Lieben, Janecek, *A.* 187, 143). Siedep.: 187,1°; spec. Gew. = 0,8861 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39977.t + 0{,}0_51143.t^2 + 0{,}0_831195.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 282).

Propylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_3H_7$. Siedep.: 206,4°; spec. Gew. = 0,8824 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39558.t + 0{,}0_511288.t^2 + 0{,}0_824548.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 283).

Normalbutylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_4H_9$. Siedep.: 225,1°; spec. Gew. = 0,8807 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39111.t + 0{,}0_512843.t^2 + 0{,}0_815475.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 284).

Normalheptylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 270—272° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,870 bei 16° (Cross, *B.* 10, 1602). Siedep.: 274,6°; spec. Gew. = 0,8761 bei 0°; Ausdehnung: $V = t + 0{,}0_38548.t + 0{,}0_68843.t^2 + 0{,}0_8229.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 284).

Normaloktylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 290,4°; spec. Gew. = 0,8757 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_38517.t + 0{,}0_67153.t^2 + 0{,}0_823464.t^3$ (Gartenmeister, *A.* 233, 285).

2. ***Methylbutylessigsäure, Hexan-2-Carbonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Lävulosecarbonsäure $(CH_2.OH)_4.C(OH.CH_2, OH).CO_2H$ mit HJ (Kiliani, *B.* 18, 3071). Durch Verseifen von Methylbutylacetessigsäureäthylester (Kiliani, *B.* 19, 225). — Flüssig. Siedep.: 210°.

$Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln, die an der Luft rasch verwittern. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen, 8,5 Thle. wasserfreies Salz. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, rasch verwitternde Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,3 Thle. wasserfreies Salz.

3. ***Isoheptylsäure (Methylbutylessigsäure*** (?)) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus dem Jodid des Methylbutylcarbinols und KCN (Hecht, *A.* 209, 313). Man zerlegt das Nitril durch sehr langes Kochen mit alkoholischem Kali. — Erstarrt nicht bei —25°. Siedep.: 211,5° bei 745,8 mm. Spec. Gew. = 0,9305 bei 0°; = 0,9138 bei 21°; = 0,8496 bei 100°/0°. 1 Thl. Säure löst sich bei 4° in 278 Thln. Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Terpentinöl. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, CO_2, Essigsäure und Buttersäure.

Schwache Säure; zersetzt nur äufserst langsam Carbonate. Die Salze verlieren bei 100° etwas Säure.

Li.Ā. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Na.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Gleicht dem Kaliumsalz. — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Sehr zerfliefsliche, undeutlich krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ca.$Ā_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Scheidet sich, beim Verdampfen in der Kälte, in kleinen, glänzenden Krystallen ab. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem; scheidet sich beim Erwärmen der Lösung auf 60—70° in wasserfreien, krystallinischen Häuten ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 11,88 Thle., bei 6,7° 13,86 Thle., bei 16,8° 12,14 Thle., bei 28° 11,33 Thle., bei 40° 10,32 Thle., bei 50° 8,81 Thle., bei 63,5° 7,70 Thle., bei 84° 6,59 Thle., bei 97,5° 6,16 Thle. — Sr.$Ā_2$ + $2H_2O$. Sehr lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 2—3° 19,18 Thle. trockenes Salz. — Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, alles Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 30,02 Thle. trockenes Salz. — Ag.Ā. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 4° 0,2304 Thle. Salz.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 156—157° (i. D.) bei 752,5 mm; spec. Gew. = 0,8790 bei 15° (HECHT, *A.* 209, 324).

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 172—173° (i. D.) bei 749,5 mm; spec. Gew. = 0,8685 bei 15°; = 0,8570 bei 27°/15° (HECHT, *A.* 209, 324).

Propylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 191 bis 192° (i. D.) bei 754,5 mm; spec. Gew. = 0,8635 bei 19°/15° (HECHT, *A.* 209, 324).

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,859 bei 19°/15° (HECHT, *A.* 209, 325).

4. ***Isoönanthsäure.*** *B.* Gechlortes Aethylisoamyl wird in den Alkohol $C_7H_{15}.OH$ übergeführt und dieser mit Chromsäure oxydirt (GRIMSHAW, *A.* 166, 168). — Die freie Säure ist ein Oel, das bei 210—213° siedet. — $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — Ag.Ā. Körniger oder flockiger Niederschlag.

Identisch mit Isoheptylsäure (?).

Dieselbe (?) ***Isoönanthsäure*** entsteht, neben anderen Produkten, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes, inniges Gemisch aus (42 g) Natriumacetat und trockenem Natriumisoamylat (mit 12 g Na bereitet) (POETSCH, *A.* 218, 66). $C_2H_3NaO_2 + C_5H_{11}O.Na + CO = C_7H_{13}O_2.Na + CHO_2.Na$. — Flüssig. Siedep.: 212—213°; 216,5 bis 218° (kor.). Spec. Gew. = 0,9260 bei 15°. — Na.Ā + H_2O. Feinkörnige Krystalle. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Verliert das meiste Krystallwasser über Schwefelsäure, den Rest erst bei 160°.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 166—167,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,8840 bei 15° (POETSCH).

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 181,5—182,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,8720 bei 15° (POETSCH).

5. ***Isoamylessigsäure (2-Methylhexansäure)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn man auf Essigäther nacheinander Natrium und Isoamyljodid einwirken lässt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 338). Bei der Destillation von Isoamylmalonsäure (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1498). — Oel. Siedep.: 208 bis 210°; spec. Gew. = 0,912243 bei 19° (P., H.). — $Ca(C_7H_{13}O_2)_2$. Krystallkruste. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 177° (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1499).

6. ***Methyldiäthylessigsäure (3-Methylbutan-3-Carbonsäure)*** $(C_2H_5)_2C(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Cyanid des Methyldiäthylcarbinols mit rauchender Salzsäure (SCHDANOW, *A.* 185, 120). — In Wasser fast unlösliches Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 207—208° bei 753 mm. — $Ba(C_7H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

7. ***Aethylpropylessigsäure (Hexan-3-Carbonsäure)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von Aethylpropylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (KILIANI, *B.* 19, 227). — Flüssig. Siedep.: 209,2° (kor.).

Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 11,4 Thle. wasserfreies Salz. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen. — Sr.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kleine, stark glänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 27,9 Thle. wasserfreies Salz. — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$ (?). Lange Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — Cu.$Ā_2$. Dunkelgrüne Warzen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Sehr feine, verfilzte Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,312 Thle. Salz.

8. ***Methylisopropylpropionsäure*** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (Loos, *A.* 202, 321). — Flüssig. Siedep.: 220°.

9. ***Amethensäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Diamylen von Chromsäurelösung (SCHNEIDER, *A.* 157, 209). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 185—230°. Schwache Säure; wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure verdrängt.

Salze: WYSCHNEGRADSKY, PAWLOW, *Ж.* 7, 170. — $Sr(C_7H_{13}O_2)_2 + 8H_2O$. Kleine Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Kleine Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung scheidet, beim Erwärmen, einen gelatinösen Niederschlag ab. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Normale Caprylsäure (Oktansäure)*** $CH_3.(CH_2)_6.CO_2H$. *V.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (LERCH, *A.* 49, 214) und besonders im Cocostalg (FEHLING, *A.* 53, 399). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85). An Aethyl- und Isoamylalkohol gebunden, im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *J.* 1852, 499). Im Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 315). Im Fuselöl aus Korn, Mais (WETHERILL, *J.* 1853, 441), Rübenmelasse (FEHLING, *J.* 1853, 441; PERROT, *A.* 105, 64). — *B.* Durch trockene Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63). Durch Oxydation des normalen Oktylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 9). — *D.* Cocostalg wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure destillirt. Die zuerst übergehenden flüssigen Säuren werden entwässert und fraktionnirt. Den bei 220—240° siedenden Antheil bindet man an Baryt und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren. (Gelöst bleibt caprinsaures Baryum.)

Krystallisirt, in der Kälte, in Blättern, die bei +16,5° schmelzen und bei 236—237° (i. D.) bei 761,7 mm sieden (RENESSE, *A.* 171, 380). Spec. Gew. = 0,9139 bei 20° (ZINCKE). Siedep.: 236—237°; spec. Gew. = 0,9270 bei 0°; Vol. bei 1° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_38934.t + 0,0_612263.t^2 + 0,0_837329.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 71). Verbrennungswärme: 1139,965 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418); 1138,694 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 221). Löst sich in 400 Thln. Wasser bei 100° und scheidet sich, beim Erkalten, fast völlig wieder ab.

Salze: ZINCKE; RENESSE. — $Na.C_8H_{15}O_2$ (SPIRIDONOW, *Ж.* 19, 652). — $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, schwerer löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen, 100 Thle. Wasser lösen bei 20° im 0,6192 Thle. Salz (R.). — $Zn.\bar{A}_2$. Schuppen; schmilzt bei 136°. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 83,5—84,5° (Z.). — $Cu.\bar{A}_2$. Grüne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 264—266° (Z.). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag (Z.).

Methylester $C_9H_{18}O_2 = C_8H_{15}O_2.CH_3$. Erstarrt bei —40 bis —41° blätterig (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 481). Siedep.: 192—194°; spec. Gew. = 0,887 bei 18°. Siedep.: 192,9°; spec. Gew. = 0,8942 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39301.t + 0,0_513406.t^2 + 0,0_825375.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 286).

Aethylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$. Erstarrt bei —47 bis —48° blätterig (CAHOURS, DEMARÇAY). Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 0,8871 bei 0°; = 0,8730 bei 16° (RENESSE, *A.* 171, 382). Siedep.: 205,8°; spec. Gew. = 0,8842 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39743.t + 0,0_68908.t^2 + 0,0_832736.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 286).

Propylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_3H_7$. Siedep.: 224,7°; spec. Gew. = 0,8805 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39106.t + 0,0_69541.t^2 + 0,0_825974.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 287).

Normalbutylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_4H_9$. Siedep.: 240,5°; spec. Gew. = 0,8797 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_39323.t + 0,0_6777.t^2 + 0,0_825184.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 288).

Normalheptylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_7H_{15}$. Schmelzp.: —6°. Siedep.: 289,8°; spec. Gew. = 0,8754 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_3857.t + 0,0_65453.t^2 + 0,0_829835.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 288).

Normaloktylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_8H_{17}$ (ZINCKE, *A.* 152, 6). Schmelzp.: —9 bis —12°; Siedep.: 305,9°; spec. Gew. = 0,8755 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0,0_38362.t + 0,0_66485.t^2 + 0,0_824248.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 289).

2. ***Aethylbutylessigsäure (Heptan-3-Carbonsäure)*** $C_4H_9.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Alkohols (RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 115). — Das Baryumsalz ist amorph; in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***Dipropylessigsäure (Heptan-4-Carbonsäure)*** $(C_3H_7)_2CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 20 g Dipropylacetessigsäureäthylester mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (von 15%) (BURTON, *Am.* 3, 389). Beim Erhitzen von Dipropylmalonsäure auf 180—200° (FÜRTH, *M.* 9, 319). — Flüssig. Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,9215 bei 0°/4°. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei t° an wasserfreiem Salze: $9{,}53 - 0{,}12516.(t-0{,}3) + 0{,}0_33358.(t-0{,}3)^2$ (F.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,7° 0,1231 Thle. und bei 72° 0,1904 Thle. (F.).

Aethylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 183° (BURTON).

4. ***Isodibutolsäure (2, 2-Dimethylpentan-4-Carbonsäure)*** $(CH_3)_3.C.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isodibutol $C_8H_{18}O$ (BUTLEROW, *A.* 189, 70). — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt gegen 212°.

5. ***Pentamethylpropionsäure*** (?) $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Ueberleiten von CO bei 200° über ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumacetat (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 313). — Flüssig. Siedep.: 210—230°.

6. ***Isooktylsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von primärem Diisobutylhydrat $C_8H_{17}(OH)$ (WILLIAMS, *Soc.* 35, 128). Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 218—220. Spec. Gew. = 0,926 bei 0°; = 0,911 bei 20°; = 0,903 bei 30°; = 0,846 bei 100°/4°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Thle. Säure. — $Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Amorph, zerfließlich. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 175° (WILLIAMS).

Diisobutylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_8H_{17}$. Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Diisobutylhydrat mit Chromsäuregemisch (WILLIAMS). — Siedep.: 278—281°.

9. Säuren $C_9H_{18}O_2$.

1. ***Pelargonsäure (Nonylsäure, Nonansäure)*** $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$. *V.* Im flüchtigen Oel von Pelargonium roseum (PLESS, *A.* 59, 54). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, *A.* 105, 64). — *B.* Bei der Oxydation von Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 52), Rautenöl (GERHARDT, *A.* 67, 245) oder Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (LIMPACH, *A.* 190, 297) durch Salpetersäure. Aus dem Cyanid des normalen Oktylalkohols (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 333). Beim Schmelzen von Undekylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Kali (KRAFFT, *B.* 10, 2034; 11, 1413). Beim Erhitzen von Heptylacetessigester mit festem Kali und wenig Wasser (JOURDAN, *A.* 200, 107). Bei 2—3-stündigem Erhitzen auf 300° von sebacinsaurem Baryum mit $CH_3O.Na$ (MAI, *B.* 22, 2136). — *D.* Man schmilzt ein Gemenge von 1 Thl. Undekylensäure, 3—4 Thln. KOH und wenig Wasser, einige Stunden lang im eisernen Kessel, solange noch Wasserstoff entweicht. Dann wird mit HCl übersättigt und die freie Säure im luftverdünnten Raume destillirt (KRAFFT, *B.* 15, 1691).

Oelige Flüssigkeit; erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch und schmilzt bei 12,5°. Siedep.: 253—254° (i. D.); spec. Gew. = 0,9065 bei 17,5 (Z., F.). Siedep.: 185° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,9109 bei 12,5°; = 0,9068 bei 17,5°; = 0,8433 bei 99,3° (KRAFFT). Verbrennungswärme = 1287,352 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 222).

$Ca(C_9H_{17}O_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem. Löslich in heißem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnSO_4$ und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol in kleinen Krystallen erhalten. Schmelzp.: 131—132°. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. Löslich in heißem Alkohol. Schmelzp.: 260° (F., Z.); 256° (JOURDAN). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_9H_{17}O_2.CH_3$. Siedep.: 213—214° (i. D.), bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,8765 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 338). Spec. Gew. = 0,8918 bei 0°; Ausdehnung: $V = 1 + 0{,}0_39037.t + 0{,}0_511894.t^2 + 0{,}0_82303.t^3$ (GARTENMEISTER, *A.* 233, 290).

Aethylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 227—228° (i. D.); spec. Gew. = 0,8655 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 339). Siedep.: 216—219° (SCHALFEJEW, *Ж.* 6, 119).

Stickoxydpelargonsäure $C_9H_{18}O_2.2NO$ (CHIOZZA, *A.* 85, 225). *B.* Man kocht gleiche Volume Rautenöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (ALEXEJEW, *Z.* 1865, 736), hebt das Oel ab und behandelt es mit koncentrirter Kalilösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Kalisalz der Stickoxydpelargonsäure krystallinisch gefällt. — Die freie Säure ist ein schweres Oel; ihre Salze sind meist schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.C_9H_{17}(NO)_2O_2$. Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol) (LIMPACH, *A.* 190, 298). — $K.\bar{A}$. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen Tafeln.

2. ***Isononylsäure (Oktan-2-Carbonsäure)*** $CH_3.(CH_2)_5.CH.(CH_3).CO_2H$. C. Aus dem Cyanid des Methylhexylcarbinols (aus Ricinulöl) (KULLHEM, *A.* 173, 319). Bei 244 bis 246° (kor.) siedendes Oel, erstarrt nicht bei —11°; spec. Gew. = 0,90325 bei 18°; in Wasser so gut wie unlöslich. — Na.Ā + H_2O. Feine Nadeln. — K.Ā (bei 140°). Amorph. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. Durch Fällung erhalten; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — Cu.$Ā_2$ (bei 100°). Grüne Warzen (aus Alkohol). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 213—215° (kor.); spec. Gew. = 0,86406 bei 17° (KULLHEM, *A.* 173, 328).

3. ***Heptylessigsäure (3-Methyloktansäure)*** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Heptylmalonsäure $C_7H_{15}.CH(CO_2H)_2$ auf 160° (VENABLE, *B.* 13, 1652). — Flüssig. Siedep.: 232°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich etwas in Wasser und Alkohol.

10. Caprinsäure (Dekansäure) $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8.CO_2H$ (?).

V. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, s. dessen *recherches corps gras* [1823] 143; LERCH, *A.* 49, 223). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85). Im Cocosöl (GÖRGEY, *A.* 66, 295). An Isoamylalkohol gebunden im Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264) und im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *A.* 79, 236). — *B.* Bei der Destillation der Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 54). Beim Kochen von Oktylácetessigester mit alkoholischem Kali (GUTHZEIT, *A.* 204, 5). Beim Gähren (8 tägigem Stehen) von Wollwaschwasser (Darstellung von Caprinsäure) (A. u. P. BUISINE, *J.* 1887, 1837).

Feine Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 268—270° (GRIMM, *A.* 157, 267). Schmelp.: 31,3—31,4° (KRAFFT, *B.* 15, 1696); Siedep.: 199,5—200° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 15, 1708). Spec. Gew. = 0,930 bei 37° (FISCHER, *A.* 118, 312). Verbrennungswärme für 1 Mol. = 1449,462 Cal. (St., *J. pr.* [2] 32, 418). In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem. Riecht in der Kälte schwach schweifsähnlich, stärker beim Schmelzen. Nur die caprinsauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Salze: ROWNEY, *A.* 79, 240. — Na.$C_{10}H_{19}O_2$. — Mg.$Ā_2$. — Ca.$Ā_2$. Aehnelt dem Baryumsalz, ist nur etwas leichter löslich (FISCHER). — Ba.$Ā_2$. Wird durch Fällung erhalten. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem und daraus in Blättchen krystallisirend. Löslich in kochendem Alkohol (R., F.). — Cu.$Ā_2$. — Ag.Ā. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Methylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.CH_3$. Siedep.: 223—224° (GRIMM, *A.* 157, 269).

Aethylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 243—245°; spec. Gew. = 0,862 (FISCHER, *A.* 118, 314).

Isoamylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.C_5H_{11}$. Ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöles. Siedet nicht unzersetzt bei 275—290° (GRIMM).

11. Säuren $C_{11}H_{22}O_2$.

1. ***Undekylsäure, Undekansäure.*** *B.* Durch Erhitzen von Undekylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—220° (KRAFFT, *B.* 11, 2219). Bei der Oxydation von Methylundekylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Schuppige Krystallmasse. Riecht schwach nach Capronsäure. Schmelzp.: 28,5°. Siedep.: 228° bei 160 mm; 212,5° bei 100 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Ba.$Ā_2$. Sehr schwer löslich. — Ag.Ā. Unlöslich.

2. ***Methyldibutylessigsäure (2, 2, 3, 4, 4-Pentamethylpentan-3-Carbonsäure)*** $CH_3.C.[C(CH_3)_3]_2CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isotributylen mit Chromsäuregemisch (BUTLEROW, *Ж.* 11, 203). — *D.* Ein Gemisch von 1 Thl. $C_{12}H_{24}$, 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 10 Thln. H_2O und 15 Thln. H_2SO_4 bleibt einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt, solange noch ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst und die filtrirte Lösung, nach dem Ansäuern, abermals mit Aether ausgezogen. — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei 66—70°. Siedet unzersetzt bei 260° (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache Säure.

Na.$C_{11}H_{21}O_2$ + $\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch. Das trockene Salz absorbirt an der Luft CO_2 und scheidet freie Säure ab. — Das Magnesiumsalz fällt aus konz. Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren. Aus verdünnter Lösung fällt es sofort

fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unterschied und Trennung von Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$).

Methylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 217—220° (BUTLEROW, *Ж.* 11, 210).

Aethylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 227—230° (BUTLEROW, *Ж.* 11, 214).

3. ***Umbellulsäure.*** *V.* Die Glycerinverbindung dieser Säure bildet den Hauptbestandtheil des Fettes in den Fruchtkernen des kalifornischen Lorbeerbaums (Umbellularia californica) (STILLMANN, O'NEILL, *Am.* 4, 206). — Krystallinisch. Schmelzp.: 21—23°. Siedet unzersetzt bei 275—280° (kor.). — Ag.Ā.

Methylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 244—246° (STILLMANN, O'NEILL, *Am.* 4, 206).

Aethylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 253—255° (ST., O'N.).

Isoamylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 295° (ST., O'N.).

12. Säuren $C_{12}H_{24}O_2$.

1. ***Laurinsäure*** $C_{12}H_{24}O_2$. *V.* An Glycerin gebunden im Lorbeerfett (aus den Früchten von Laurus nobilis (MARSSON, *A.* 41, 330), im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 295), in den Pichurimbohnen (STAHMER, *A.* 53, 393), im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 394). Fangkallak-Fett, aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera (auf Java zur Kerzenfabrikation benutzt), hält bis zu 85% Laurin und 15% Elaïn (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *D.* Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destillirt die freien Fettsäuren so lange, unter vermindertem Druck, als das Destillat noch rasch erstarrt. Die übergegangene Säure wird durch Rektificiren im Vakuum gereinigt (KRAFFT, *B.* 12, 1665). — Man verseift Cocostalg (oder andere Fette), entfernt die flüchtigen Säuren durch Destillation und bindet die nicht flüchtigen Säuren an Bleioxyd. Dem trocknen Bleisalz wird durch Aether das Oleat entzogen und der Rückstand durch konc. Salzsäure zerlegt. Die freien Säuren werden in Alkohol gelöst und durch Barymacetat fraktionnirt gefällt. Die ersten Niederschläge enthalten alle fremden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Die Laurinsäure ist die erste nicht unzersetzt an der Luft destillirende Fettsäure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, schmilzt bei 43,6° (HEINTZ). Siedep.: 225° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 13, 1415). Spec. Gew. = 0,883 bei 20°. Spec. Gew. beim Schmelzpunkt = 0,8750 (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Spec. Wärme: STOHMANN, WILSING, *J. pr.* [2] 31, 89. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 1768,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 374); 1759,720 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 222).

Salze: OUDEMANS, *J.* 1863, 331. — $NH_4.C_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 6 Thle. — Na.Ā. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 Thle. und bei Siedehitze 14,5 Thle. — $Na.C_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2 Thle. — K.Ā. Amorph. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Thle. und bei Siedehitze 38 Thle. — K.Ā + $C_{12}H_{24}O_2$. Krystallinisch. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 1,5 Thl., bei Siedehitze 400 Thle. — Ba.Ā₂. Perlmutterglänzende mikroskopische Blättchen (HEINTZ). — Pb.Ā₂. Unkrystallinisch. Schmelzp.: 110—120° (H.). — Ag.Ā. Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Löslichkeit der laurinsauren Salze (OUDEMANS).

Es lösen 1000 Thle.	Wasser		Absol. Alkohol	
	beim Siedep.	bei 15°	beim Siedep.	bei 15°
$Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$	0,411	0,230	126	15,25
$Ca.\bar{A}_2 + H_2O$	0,547	0,039	22,02	0,719
$Sr.\bar{A}_2 + H_2O$	0,360	0,272	3,59	9,598
$Ba.\bar{A}_2$	0,698	0,054	1,009	0,187
$Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ (?)	0,189	0,103	8,78	0,134
$Pb.\bar{A}_2$	0,011	—	2,35	0,047
$Mn.\bar{A}_2 + xH_2O$	0,401	0,011	3,82	0,481
$Co.\bar{A}_2 + H_2O$	0,376	0,072	18,01	0,174
$Ni.\bar{A}_2 + H_2O$ (oder $3H_2O$)	0,390	0,197	6,68	0,640
$Cu.\bar{A}_2$	0,029	0,023	6,53	0,775
$Ag.\bar{A}$	0,405	0,001	0,824	0,323

Aethylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_2H_5$. Oel, erstarrt bei — 10° (Görgey). Siedep.: 269°; spec. Gew. = 0,8671 bei 19° (Delffs, *A.* 92, 278).

Trilaurin (**Laurostearin**) $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$. *V.* In den Lorbeeren (Marsson, *A.* 41, 330); in den Pichurimbohnen (Stahmer, *A.* 53, 390); im Cocosnussöl (Görgey, *A.* 66, 290). — *D.* Man kocht Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Alkohol aus. — Nadeln. Schmelzp.: 45°. Schwer löslich in kaltem, absol. Alkohol, leicht in Aether. Verbrennungswärme = 5707,420 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 11, 226); = 5697,4 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 42, 375).

Das Nitril derselben (?) Laurinsäure entsteht beim Behandeln von Duodekylamin $C_{12}H_{25}.NH_2$ mit Brom und Natronlauge (Lutz, *B.* 19, 1441). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in Aether.

2. ***Hordeïnsäure.*** *B.* Bei der Destillation von 4 Thln. Gerste mit 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (Beckmann, *J.* 1855, 513). — Krystallinische Blättchen. Schmelzpunkt: 60°. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ā.

3. ***Säure aus Cacaobutter.*** Schmelzp.: 57,5° (Kingzett, *B.* 10, 2243).

13. Tridekylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

B. Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methyltridekylketon $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (Krafft, *B.* 12, 1669). Beim Kochen von Duodekyl-Tridekylharnstoff $NH(C_{12}H_{25}).CO.NH.C_{13}H_{25}O$ mit Kali (Lutz, *B.* 19, 1440). — Krystalle. Schmelzp.: 40,5°. Siedep.: 236° bei 100 mm. — $Ca.\bar{A}_2$. (L.). — Ag.Ā (K.).

14. Säuren $C_{14}H_{28}O_2$.

1. ***Myristinsäure.*** *V.* An Glycerin gebunden in der Muskatbutter (von Myristica moschata) (Playfair, *A* 37, 155); im Otobafett (von Myristica Otoba) (Uricoechea, *A.* 91, 369), in sehr kleiner Menge im Cocostalg (Görgey, *A.* 66, 314); sehr viel im Dikabrot (Oudemans, *J.* 1860, 322); an Aethal gebunden im Wallrath (Heintz, *A.* 92. 291). In sehr kleiner Menge in der Rindergalle (Lassar-Cohn, *B.* 25, 1829). — *B.* Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Aetzkali (Marasse, *B.* 2, 361). — *D.* Man verseift Muskatbutter und destillirt die freie Säure im luftverdünnten Raume (Krafft, *B.* 12, 1669). — Krystallblättchen. Schmelzp.: 53,8° (Krafft). Siedep.: 196,5° bei 15 mm; 250,5° (i. D.) bei 100 mm (Krafft, *B.* 16, 1719). Spec. Gew. = 0,8622 bei 53,8° (flüssig) (Krafft, *B.* 15. 1724). Verbrennungswärme für 1 g = 9.004 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] 31, 298; 32, 94); für 1 Mol. = 2064,598 Cal. (St., *J. pr.* [2] 32, 418); = 2061,713 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 11, 222). Spec. Wärme: Stohmann, Wilsing, *J. pr.* 32, 85. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1.3) entstehen aus Myristinsäure wesentlich Bernsteinsäure und Adipinsäure, weniger Glutarsäure und wenig Oxalsäure, Korksäure und Pimelinsäure (Nördlinger, *B.* 19, 1899).

Salze: Playfair; Heintz. — $K.C_{14}H_{27}O_2$. Krystallinische Seife (P.). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln (H.) — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver (H.). — $Cu.\bar{A}_2$ (H.). — Ag.Ā. Amorphes Pulver.

Aethylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 10,5—11,5° (Nördlinger, *B.* 18, 2623). Siedep.: 295° (Reimer, Will). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Ligroïn (Lutz, *B.* 19. 1434).

Trimyristin $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$. *V.* In der Muskatbutter (Playfair, *A.* 37, 153). — *D.* Gepulverte Muskatnüsse werden mit Benzol (oder besser mit Aether) ausgezogen. Die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen Krystalle presst man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus einem Gemenge von 1 Thl. Alkohol (von 90%) und 3 Thln. Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um (Comar, *J.* 1859, 366). — Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 55° (Masino, *A.* 202, 173). Erhitzt man geschmolzenes Trimyristin auf 57—58°, so erstarrt es porzellanartig und schmilzt dann wieder bei 49°. Erhitzt man es jetzt 1/2 Min. lang auf 50°, so wird es wieder fest und zeigt den ursprünglichen Schmelzpunkt 55° (Reimer, Will, *B.* 18, 2013). Leicht löslich ln Alkohol, Benzol und $CHCl_3$ (Lutz, *B.* 19, 1433). Verbrennungswärme für 1 g = 9,085 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] 31, 306); = 9,1439 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 11, 227).

2. ***Tridekan-6-Carbonsäure, Diönanthsäure (Amylheptylessigsäure)*** $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Capron- und Oenanthsäure, beim Behandeln von Diönanthaldehyd $C_{14}H_{28}O$ mit Wasser und Silberoxyd (W. Perkin, *Soc.* 43, 74). Wird von den mit entstandenen Säuren durch Fraktionniren getrennt. — Wird bei —10° nicht fest. Siedep.: 300—310°.

15. Säuren $C_{15}H_{30}O_2$.

1. ***Isocetinsäure.*** *V.* An Glycerin gebunden im Oele der Samen von Jatropha Curcas (Bouis. *J.* 1854, 462). — Blättchen. Schmelzp.: 55°.

Aethylester $C_{17}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29}O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 21° (Bouis).

2. ***Pentadekansäure, Quindekylsäure (Pentadekylsäure)*** $C_{15}H_{30}O_2$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methylpentadekylketon $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (Krafft, *B.* 12, 1671). Erstarrt, nach dem Schmelzen, zu perlmutterglänzenden Schuppen. Schmelzp.: 51°. Siedep.: 257° bei 100 mm. — $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$. — Ag.Ā.

Identisch mit Isocetinsäure?

3. ***Pentadekylsäure.*** *B.* Bei 2—3stündigem Kochen einer Lösung von 5 g Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$ in 75 g Eisessig mit der Lösung von 5 g CrO_3 in 10 g Eisessig (Liebermann, Bergami, *B.* 20, 962). Bei der Oxydation von Coccerinsäure $C_{30}H_{62}O_3$ mit CrO_3 und Eisessig (Liebermann, Bergami). Man fällt die Lösung mit dem 10fachen Vol. Wasser, kocht den gewaschenen Niederschlag mit Kalilauge und fällt die erkaltete, filtrirte Lösung durch KCl. Der Niederschlag wird in verd. NH_3 gelöst, mit $CaCl_2$ gefällt, das Calciumsalz mit Ligroïn gewaschen und durch HCl zerlegt. Die freie Säure krystallisirt man aus Eisessig um und entfernt die ersten Anschüsse. — Schmelzp.: 59—60°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroïn. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 115°). Schleimiger Niederschlag, der beim Aufkochen körnig wird. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 115°). Wie das Ca-Salz.

Methylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_{15}H_{29}O_2.CH_3$. Schmelzp.: 66—68° (Liebermann, Bergami).

4. ***Lactarsäure.*** *V.* Im Schwamme Agaricus integer, neben viel Mannit (Thörner, *B.* 12, 1636). Im Schwamme Lactarius piperatus (Chuit, *Bl.* [3] 2, 153). — *D.* Man kocht den getrockneten Schwamm wiederholt mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 69,5—70°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, kochendem Alkohol und Eisessig sehr schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Salze: Chuit, *Bl.* [3] 2, 155. — Die Salze bilden meist in Wasser unlösliche, flockige Niederschläge. — $Na.C_{15}H_{29}O_2$. Scheidet sich aus verdünnten, alkoholischen Lösungen in Blättchen aus, die sich gegen 250° zersetzen. — K.Ā.Blättchen. Zersetzt sich gegen 245°, ohne zu schmelzen. — $KC_{15}H_{29}O_2 + C_{15}H_{30}O_2$. Seideglänzende Blättchen. Schmilzt gegen 110°. — $Ba.\bar{A}_2$.Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das (saure) Bleisalz krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen, die bei 114° schmelzen.

Methylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_{15}H_{29}O_2.CH_3$. Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 38° (Chuit, *Bl.* [3] 2, 157).

Aethylester $C_{17}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29}O_2.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 35,5° (Chuit).

16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$.

1. ***Palmitinsäure.*** *V.* In den Fetten des Pflanzen- und Thierreiches allgemein verbreitet, meist neben Stearin- und Oelsäure. An Glycerin gebunden im Palmöl (Frémy, *A.* 36, 44), im chinesischen Talg (von Stillingia sebifera) (Borck, *J.* 1850, 404; Maskelyne, *J.* 1855, 519), im japanischen Wachs (Sthamer, *A.* 43, 339). An Aethal gebunden im Wallrath (Heintz, *A.* 92, 291), an Myricylalkohol gebunden im Bienenwachs (Brodie, *A.* 71, 150), im Menschenfett (Heintz, *A.* 80, 299) . . . . — *B.* Beim Erhitzen von Aethal mit Natronkalk auf 270° (Dumas, Stas, *A.* 35, 139). Beim Schmelzen von Oelsäure oder Elaïdinsäure mit Aetzkali, neben Essigsäure (Varrentrapp, *A.* 35, 210). — *D.* Man kocht eine Lösung von 10 Thln. gereinigtem Wallrath in 30 Thln. Weingeist mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Thln. Aetzkali längere Zeit, fällt mit $BaCl_2$, colirt heifs und presst den Niederschlag warm aus. Er wird mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit verdünnter HCl zerlegt. Aus dem Filtrat der Baryumsalze entfernt man den Alkohol durch Destillation und entzieht dem Rückstande, durch Aether, den Cetylalkohol (Heintz). — Ist der Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigemengt, so genügt es, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisiren. Im anderen Falle bereitet man eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2—3 mal mit einer etwa $^1/_{30}$ der Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat. Das Filtrat giebt beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisirt wird (Heintz). — Zur Darstellung von Palmitinsäure eignet sich am besten das Myrtenwachs (von Myrica cerifera), das, aufser Palmitinsäure, nur wenig Laurinsäure enthält (Chittenden, Smith, *Am.* 6, 218). — Man verseift 3 Thle. japanisches Wachs durch 1 Thl. KOH und 1 Thl. H_2O, fällt mit HCl, destillirt die gefällte Säure im Vakuum und

krystallisirt das Destillat aus dem dreifachen Gewichte Weingeist (von 70—75 %) um (KRAFFT, *B.* 21, 2265).

Krystallschuppen; Schmelzp.: 62°. Lässt sich zum gröfsten Theile unzersetzt überdestilliren. Siedep.: 339—356° (CARNELLEY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360); 268,5° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 12, 1670); 215° (i. D.) bei 15 mm; 271,5° (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Spec. Gew. = 0,8527 bei 62°/4° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 19,5° 9,32 Thle. Säure (CHITTENDEN, SMITH). Verbrennungwärme = 2361,856 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 299); 2371,789 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 223). Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen: Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Säuren $C_5H_9O_3$ und $C_{16}H_{32}O_4$, und zwar resultiren, bei Anwendung von concentrirter Chamäleonlösung, Säuren von niedrigerem und mit verdünnter Chamäleonlösung Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte (GRÖGER, *M.* 8, 497).

Quantitative Bestimmung der Palmitinsäure. Die Säure wird aus ihren Salzen durch HCl gefällt, mit Wasser gewaschen, in wenig kochendem absol. Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet und der über H_2SO_4 getrocknete Rückstand gewogen (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 223).

Salze: HEINTZ, *A.* 88, 298. — Die palmitinsauren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol unzersetzt. Durch viel Wasser werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zerlegt. Die übrigen Salze sind meist unlöslich in Wasser, lösen sich aber zum Theil in Alkohol. — $NH_4.C_{16}H_{31}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser (FREMY). — Na.Ā. Gallertartig; wird auf Zusatz von Alkohol blätterig (HEINTZ). — Na.Ā + $C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol (CHEVREUL). — K.Ā (DUMAS, STAS). K.Ā + $C_{16}H_{32}O_2$ (CHEVREUL; SCHWARZ, *A.* 60, 72). — Mg.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 120° (H.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,4869 Thle. Salz (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 221). — Ca.$\bar{A}_2$. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,0103 Thle. Salz (CH., SM.). — Ba.$\bar{A}_2$. Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen (H.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,0035 Thle. Salz und bei Siedehitze 0,0128 Thle. 100 g absol. Alkohol, enthaltend 10 Tropfen Essigsäure (spec. Gew. = 1,051) lösen bei 20° 0,0334 Thle. und bei Siedehitze 0,1486 Thle. Salz (CH., SM.). — Pb.$\bar{A}_2$. Pulver (H., MASKELYNE; FREMY). Schmelzp.: 112° (BORCK). Von dem amorphen Salz lösen 100 Thle. absol. Alkohol bei 19° 0,0027 Thle. und vom frisch gefällten krystallinischen Salze bei 21° 0,0157 Thle. 100 g absol. Alkohol, mit 10 Tropfen Essigsäure (spec. Gew. = 1,051) versetzt, lösen bei 21° 0,0391 Thle. des krystallisirten Salzes (CH., SM.). — Cu.$\bar{A}_2$. Hellgrünlichblaue, mikroskopische Blättchen (H. MASKELYNE). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Palmitinsäure mit NH_3 und dann mit alkoholischer Silberlösung, so fällt das palmitinsaure Silber allmählich in kleinen, glänzenden Blättchen aus (KRAFFT).

Methylester $C_{17}H_{34}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.CH_3$. Krystalle; Schmelzp.: 28° (BERTHELOT, *J.* 1853, 502).

Aethylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 24,2° (HEINTZ, *J.* 1853, 447).

Isoamylester $C_{21}H_{42}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_5H_{11}$. Wachsartig. Schmelzp.: 9° (BERTHELOT, *J.* 1853, 503).

Oktylester (aus Ricinusölalkohol) $C_{24}H_{48}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_8H_{17}$. Schmelzp.: 8,5° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Dodekylester $C_{28}H_{56}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{12}H_{25}$. *D.* Aus Palmitylchlorid und Dodekylalkohol (bei 160—180°) (KRAFFT, *B.* 16, 3019). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 41°. Destillirt im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft (oder unter einem Druck von 600 mm) in Palmitinsäure und Dodekylen.

Tetradekylester $C_{30}H_{60}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{14}H_{29}$. Schmelzp.: 48° (KRAFFT, *B.* 16, 3021).

Cetylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$. *V.* Hauptbestandtheil des Wallrathes (HEINTZ, *A.* 80, 297). Lässt sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren isoliren. — *B.* Aus Palmitylchlorid und Cetylalkohol bei 180° (KRAFFT, *B.* 16, 3023). — Schmelzp.: 53,5°. Verbrennungswärme für 1 g = 10,153 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 305).

Oktadekylester $C_{34}H_{68}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{18}H_{37}$. Krystalle. Schmelzp.: 59° (KRAFFT, *B.* 16, 3023).

Cerylester $C_{43}H_{86}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{27}H_{55}$. Hauptbestandtheil des Mohnwachses. Krystallpulver. Schmelzp.: 79° (HESSE, *B.* 3, 639).

Myricylester $C_{46}H_{92}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses. Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 72° (BRODIE, *A.* 71, 159).

Monopalmitin $C_{19}H_{38}O_4 = (OH)_2C_3H_5.C_{16}H_{31}O_2$. *B.* Aus Glycerin und Palmitinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 75). — *D.* Man erhitzt Palmitinsäure mit entwässertem Glycerin 18 Stunden lang auf 180—200° in einer Retorte, wäscht das Produkt mit Wasser und behandelt es dann mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt aus Alkohol krystallisirt. Hierbei krystallisirt zuerst Tripalmitin und zuletzt Monopalmitin (CHITTENDEN, H. SMITH, *Am.* 6, 225). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 22,5° 5,306 Thle. (CH., SM.).

Dipalmitin $C_{35}H_{68}O_5 = OH.C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2$. *B.* Palmitinsäure und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 76). — *D.* Siehe Monopalmitin (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp.: 61° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,2097 Thle. und bei 27° 0,5040 Thle. (CH., SM.).

Dipalmitochlorhydrin $C_{35}H_{67}ClO_4 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2.Cl$. *B.* Aus Glycerin und 2 Mol. Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ (VILLIER, *B.* 9, 1933). — Schmelzp.: 44°.

Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$. *V.* In allen Fetten, die beim Verseifen Palmitinsäure liefern. — *B.* Dipalmitin wird acht Stunden lang mit 8—10 Thln. Palmitinsäure auf 250° erhitzt (BERTHELOT, siehe dessen *chim. org. synth.* 2, 76). — *D.* Palmöl wird durch Pressen vom Flüssigen befreit und der Rückstand 6—7mal mit Alkohol ausgekocht, wodurch freie Palmitinsäure und Oelsäure in Lösung gehen. Das Ungelöste krystallisirt man wiederholt aus Aether um (STENHOUSE, *A.* 36, 54). — Je höher man das Gemisch von Palmitinsäure und Glycerin erhitzt, um so mehr bildet sich Tripalmitin; doch entsteht dieses sogar bei 100° (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 230). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 62° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 21° 0,0043 Thle. (CH., SM.). Sehr leicht löslich in Aether. Tripalmitin, aus dem Talg der Früchte von Stillingia sebifera dargestellt, schmolz bei 66,5° (MASKELYNE, *J.* 1855, 519).

Mannitandipalmitat $C_{38}H_{72}O_7 = C_6H_{10}(C_{16}H_{31}O)_2O_5$. *B.* Aus Mannit und Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 323). — Fest, löslich in Aether.

2. ***Di(normal)heptylessigsäure (Pentadekan-8-Carbonsäure)*** $CH(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diheptylacetessigester mit dem 3—4fachen Volumen Kalilauge (von 80—83%) (JOURDAN, *A.* 200, 116). — Krystallinisch. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 240—250° bei 80—90 mm. Fast unlöslich in Wasser. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; scheidet sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Röthet deutlich Lackmus.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Die Salze der Erden haben grofse Neigung, in basische Salze überzugehen. — $Ba.\bar{A}_2$. Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, amorpher Niederschlag, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, sich körnig-krystallinisch ausscheidet. Schmelzp.: 227°.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$. Entsteht direkt beim Kochen von Natriumalkoholat mit Heptylacetessigester und Heptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 114). — Flüssig. Siedep.: 308,5—311°.

17. Säuren $C_{17}H_{34}O_2$.

1. ***Margarinsäure.*** *V.* Im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — *B.* Durch Kochen von Cetylcyanid mit alkoholischem Kali (BECKER, *A.* 102, 209; HEINTZ, *J.* 1857, 355). — Krystalle; bei 59,9° schmelzend (H.) — $Ba.\bar{A}_2$ (B.).

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure die Margarinsäure identisch, welche, neben Essigsäure, bei der Oxydation des Ketons $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch entsteht (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Diese Säure schmilzt bei 59,8° und siedet bei 227° bei 100 mm. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Daturinsäure. *V.* An Glycerin gebunden im Oele aus den Samen von Datura Stramonium (GÉRARD, *Bl.* [3] 5, 96). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Ziemlich löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_{19}H_{38}O_2 = C_{17}H_{33}O_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 27° (GÉRARD).

18. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

1. ***Stearinsäure.*** *V.* An Glycerin gebunden in den meisten, besonders festen Fetten (Talg). Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher ist es gewöhnlich an Stearinsäure. — *B.* Beim Erhitzen von Cetylacetessigsäureester mit sehr koncentrirtem alkoholischen Kali (GUTHZEIT, *A.* 206, 354). Cetylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen glatt

in CO_2 und Cetylessigsäure (GUTHZEIT; KRAFFT, *B.* 17, 1630). — *D.* Man verseift Hammeltalg mit $^1/_4$—$^1/_3$ Thl. Aetzkali, zerlegt die Seife mit HCl und krystallisirt die freien Säuren wiederholt aus Alkohol um (vgl. PEBAL, *A.* 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearinsäure, da dieselbe, neben Tristearin, nur Trioleïn enthält. — Das Stearin der Stearinkerzen besteht wesentlich aus Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure (und zugesetztem Paraffin).

Blättchen. Schmilzt bei 69,2° (HEINTZ, *A.* 92, 295) und erstarrt beim Erkalten grofsblätterig-krystallinisch. Schmelzp.: 71—71,5° (SAYTZEW, *Ж.* 17, 425). Siedep.: 359—383° (CARNELLY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360). Siedep.: 232° bei 15 mm; 291° (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1722; vgl. *B.* 13, 1417). Spec. Gew. = 0,8454 bei 69,2° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724); bei t° (flüssig) = 0,8521—$0,0_382$.(t—69,5) + $0,0_4159$.(t—69,5)^2 (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Verbrennungswärme für 1 g = 9,429 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 299). Löst sich in 40 Thln. kaltem und bei 50° in 1 Thl. Weingeist (spec. Gew. = 0,794) (CHEVREUL). Bei 23° löst 1 Thl. Benzol 0,22 Thl. und 1 Thl. CS_2 0,3 Thl. Stearinsäure (VOGEL, *J.* 1866, 892). — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht die Stearinsäure gröfstentheils unzersetzt über; daneben entstehen Stearon $C_{35}H_{70}O$, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Essigsäure, CO_2 etc. (HEINTZ, *J.* 1855, 514). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Glutarsäure $C_5H_8O_4$. Die stearinsauren Salze gleichen denen der Palmitinsäure.

Salze: CHEVREUL (siehe dessen *recherches des corps gras*, 32); HEINTZ, *A.* 84, 299; REDTENBACHER, *A.* 35, 49. — Die Salze der Alkalien sind harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt werden. Sie lösen sich unzersetzt in heifsem Weingeist (CHEVREUL). — $Na.C_{18}H_{35}O_2$. — $Na.\bar{A} + C_{18}H_{36}O_2$. Unlöslich in Wasser (CH.). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $K.\bar{A} + C_{18}H_{36}O_2$. Blättchen (CH.). — $Mg.\bar{A}_2$. Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H.). — $Ca.\bar{A}_2$. Pulver (CH.). — $Sr.\bar{A}_2$ (CH.). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlöslicher Niederschlag (H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125° (H.) — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblaues, amorphes Pulver (H.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{19}H_{38}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.CH_3$. Schmelzp.: 38° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$. Krystallinisch, Schmelzp.: 33,7° (HEINTZ), 32,9° (PEBAL); siedet nicht unzersetzt bei 224° (DUFFY, *A.* 88, 292).

Isoamylester $C_{23}H_{46}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_5H_{11}$. Klebrige Masse; Schmelzp.: 25,5° (DUFFY), 2,5° (HANHART).

Oktylester (aus Ricinusöl-Oktylalkohol) $C_{26}H_{52}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_8H_{17}$. Schmelzp.: —4,5° (HANHART).

Cetylester $C_{34}H_{68}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{16}H_{33}$. Grofse, wallrathähnliche Blätter. Schmelzp.: 55—60° (BERTHELOT, *A.* 112, 360).

Aethylenglykoldistearat $C_{38}H_{74}O_4 = C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 76° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 436).

Glycerinmonostearin $C_{21}H_{42}O_4 = (OH)_2.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)$. *B.* Aus Glycerin und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 65). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Stearinsäure mit 2—2½ Thln. wasserfreiem Glycerin 40—50 Stunden lang auf 200—220°, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol und Aether um (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 225). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 61°. Siedet unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Aether (B.), sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether (H.).

Stearochlorhydrin $C_{21}H_{41}ClO_4 = OH.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)Cl$. *B.* Ein Gemenge von Stearinsäure und Glycerin wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt (BERTHELOT). — Krystalle. Schmelzp.: 28°.

Distearin $C_{39}H_{76}O_5 = OH.C_3H_5(C_{13}H_{35}O_2)_2$. *B.* Aus Stearinsäure und Monostearin u. s. w. (BERTHELOT, siehe dessen *chim. org. synth.* 2, 67). — *D.* Man erhitzt äquivalente Mengen (rohen) Monostearins und Stearinsäure so lange, in einer Retorte, auf 150—180° und zuletzt auf 180—200°, bis 1 Mol. H_2O übergegangen ist. Dann wird das Produkt mit der 50—60 fachen Menge absol. Alkohols erhitzt und die Lösung erkalten gelassen. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, presst ihn ab, löst ihn in warmem Ligroïn und entfernt, durch Schütteln der Lösung mit Kali, freie Stearinsäure. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 227). — Nadelnbüschel (aus Alkohol). Schmelzp.: 76,5°. Löslich in 150 Thln. heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem; leicht löslich in warmem Aether, Ligroïn, $CHCl_3$ und Benzol.

$NH_4.C_{39}H_{75}O_5$. Fällt, bei sehr anhaltendem Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine nicht zu koncentrirte Lösung des Distearins in Aether, als ein aus feinen prismatischen Kryställchen bestehender Niederschlag aus.

Distearylglycerinphosphorsäure $C_{39}H_{77}PO_8 = (C_{18}H_{35}O_2)_2.C_3H_5.O.PO(OH)_2$. *D.* Man erhitzt gleiche Theile Distearin und P_2O_5 einige Stunden lang auf 100—110°, zerreibt das Produkt mit Alkohol von 80—85% und wäscht es mit Alkohol aus. Dann zieht man dasselbe wiederholt mit heifsem Alkohol aus, sättigt die Auszüge mit trockner Soda und filtrirt heifs. Die ausgeschiedenen Salze kocht man mit Benzol oder Ligroïn aus und krystallisirt das in Lösung gegangene Salz wiederholt aus Benzol oder Ligroïn um. Zur Darstellung der Säure löst man das Natriumsalz in wenig warmem Eisessig, lässt erkalten, giebt verd. H_2SO_4 hinzu und schüttelt um. Der erhaltene Niederschlag wird durch Dekantation mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Oder man erhitzt das Ammoniaksalz auf 130—140° (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 233). — Sehr feine Nadeln (aus warmem Alkohol). Wird bei 55—56° butterartig weich und schmilzt bei 62,5°. Etwas löslich in warmem Wasser und verd. Essigsäure, sehr leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ätzenden oder kohlensauren Alkalien, leicht in Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure.

$(NH_4)_2.C_{39}H_{75}PO_8$. *D.* Man leitet in eine erwärmte Lösung der (rohen) Distearylglycerinphosphorsäure in Benzol oder Ligroïn Ammoniakgas, wäscht das ausgeschiedene Salz mit heifsem Alkohol und krystallisirt es aus Benzol oder Aether um. — Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol. Schmilzt bei 130—150° und verliert dann allmählich alles NH_3. — $Na_2.C_{39}H_{75}PO_8$. Flocken aus mikroskopischen Prismen bestehend. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, Aether, Ligroïn oder Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 180—200°. — Die Salze der Erden und schweren Metalle sind in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Niederschläge. — Das saure Neurinsalz (isomer mit Lecithin) ist amorph, leicht löslich in warmem Alkohol. Mit $PtCl_4$ liefert es einen Niederschlag von salzsaurem Neurin-Platinchlorid.

Chlorid $C_{39}H_{75}PO_6Cl_2 = (C_{18}H_{35}O_2)_2.C_3H_5.O.POCl_2$. *D.* Man erhitzt 4 Thle. Distearin $C_{39}H_{76}O_5$ einige Stunden lang mit 1 Thl. $POCl_3$, entfernt dann durch Einleiten von Luft bei 24—30° die gelöste Salzsäure, löst den Rückstand in wenig warmem Aether und fällt die Lösung durch das doppelte Volumen absol. Alkohols. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird im Vakuum über H_2SO_4 und KOH verdunstet und der Rückstand aus wenig Aether umkrystallisirt (HUNDESHAGEN). — Keilfömige, dreieckige Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 24°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aeufserst leicht zersetzbar; mit Wasser und Alkohol erfolgt Spaltung in HCl, Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure.

Andere Stearylglycerinphosphorsäuren: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 248.

Acetodistearin $C_{41}H_{78}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. *D.* Aus Distearin und Essigsäureanhydrid bei 120° (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 230). — Undeutliche Nadeln. Schmelzp.: 28—30°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Tristearin $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. *V.* In vielen Fetten, namentlich den festen Fetten des Thierreichs. — *B.* Monostearin wird 3 Stunden lang mit 15—20 Thln. Stearinsäure auf 275° erhitzt (BERTHELOT). — *D.* Es gelingt nicht, durch (selbst 32maliges) Umkrystallisiren von Hammelfett aus Aether (DUFFY, *J.* 1852, 507) völlig reines Tristearin darzustellen (HEINTZ, *J.* 1854, 447). Doch erhielten BOUIS und PIMENTEL aus dem Fett der Samen von Brindonia indica reines Tristearin. — Krystallisirt. Schmilzt vorübergehend bei 55° und dauernd bei 71,5° (HEINTZ). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,9245 bei 65,5° (DUFFY). Destillirt unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

Diglycerinstearat $C_{24}H_{48}O_6 = (OH)_2.C_3H_5.O.C_3H_5(OH).C_{18}H_{35}O_2$. *B.* Aus Stearinsäure und stark erhitztem Glycerin bei 230—250° (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 252). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 30°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Erythritmonostearat $C_{22}H_{44}O_5 = C_4H_9O_3(C_{18}H_{35}O_2)$. Wachsartig. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. org. synth.* 2, 224).

Quercitdistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *B.* Aus Quercit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 219). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Pinitdistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *B.* Aus Pinit und Stearinsäure bei 220—250° (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 216). — Fest.

Pinittetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (?). *B.* Aus dem Distearat und Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT). — Fest, wachsartig.

Mannitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (BERTHELOT giebt die Formel $C_{78}H_{152}O_{11}$). *D.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. organ. synth.* 2, 191). — Wachsartige Masse, aus mikroskopischen

Krystallen bestehend. Wenig löslich in Aether, löslich in CS_2. Zerfällt, beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd, in Mannitan und Stearinsäure.

Mannitanhexastearat (?) $C_{114}H_{216}O_{11}$. *B.* Aus Mannit und viel überschüssiger Stearinsäure bei 220—250° (BERTHELOT). — Fest.

Dulcitandistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *B.* Aus Dulcit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. organ. synth.* 2, 210). — Krystallinisch.

Dulcitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$. *B.* Aus Dulcit und stark überschüssiger Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT).

2. ***Neurostearinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von Phrenosin (s. Glykoside) mit dreiprocentiger Schwefelsäure auf 130° (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 25). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$. Krystallisirt. Lässt sich im Vakuum destilliren.

3. ***Dioktylessigsäure (Heptadekan-9-Carbonsäure)*** $CH(C_8H_{17})_2.CO_2H$. *B.* Dioktylmalonsäure $C(C_8H_{17})_2(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Dioktylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 165). Beim Kochen von Dioktylacetessigester mit 3 Thln. Kali und 3/4 Thln. Wasser (GUTHZEIT, *A.* 204, 11). — Warzen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 38,5°; Siedep.: 270—275° bei 100 mm (G.); siedet unzersetzt oberhalb 300 (B., C.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Wird aus wässerigen Lösungen als flockiger Niederschlag erhalten, der bei längerem Stehen etwas krystallinisch wird (G.). — Ag.Ā. Dicker Niederschlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Aether (G.).

Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 275—280° bei 100 mm (GUTHZEIT, *A.* 204, 13).

19. Nondekylsäure $C_{19}H_{38}O_2$.

B. Durch Kochen von Oktodekylcyanid $C_{18}H_{37}.CN$ mit alkoholischem Kali (SCHWEIZER, *J.* 1884, 1193). — Kleine, silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 297—299° bei 100 mm. — Ca.Ā₂. Krystallinischer Niederschlag. — Ba.Ā₂. — Cu.Ā₂. Blaugrüner, amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen anschiefst.

20. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$.

V. In der Butter (HEINTZ, *P.* 90, 146). Im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis hypogaea; GÖSSMANN, *A.* 89, 1). Das Fett aus den Fruchtkernen von Nephelium lappaceum (Ostindien) besteht aus Arachinsäureglycerid, gemengt mit sehr wenig Oelsäureglycerid (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *B.* Beim Schmelzen von Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Aetzkali (GOLDSCHMIDT, *J.* 1877, 728). Beim Kochen von Oktodekylacetessigester mit alkoholischem Kali (SCHWEIZER, *J.* 1884, 1193). — *D.* Wie bei Stearin- oder Palmitinsäure. — Kleine glänzende Blätter. Schmelzp.: 75°. Die Salze gleichen denen der Stearinsäure.

Salze: SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 257. — $K.C_{20}H_{39}O_2$. Scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. — Mg.Ā₂. Krystallpulver (aus Alkohol). — Sr.Ā₂. — Ba.Ā₂. Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Alkohol. — Cu.Ā₂. Blaugrüner Niederschlag. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung nadelförmig ab. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

Ester: CALDWELL, *A.* 101, 97. **Methylester** $C_{21}H_{42}O_2 = C_{20}H_{39}O_2.CH_3$. Schuppen. Schmelzp.: 54—54,5°.

Aethylester $C_{22}H_{44}O_2 = C_{20}H_{39}O_2.C_2H_5$. Zähe Krystallmasse. Schmelzp.: 50° (C.). Siedep.: 284—286° bei 100 mm (SCHWEIZER, *J.* 1884, 1193).

Isoamylester $C_{25}H_{50}O_2 = C_{20}H_{39}O_2.C_5H_{11}$. Schuppen. Schmelzp.: 44,8—45° (C.) Siedep.: 295—298° bei 100 mm (SCHWEIZER).

Monoarachin $C_{23}H_{46}O_4 = (OH)_2C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)$. Körner. Fast unlöslich in kaltem Aether (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 355).

Diarachin $C_{43}H_{84}O_5 = (OH)C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_2$. Feine Körner. Schmelzp.: 75°. Fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in CS_2 (BERTHELOT).

Triarachin $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$. Sehr wenig löslich in Aether (BERTHELOT).

21. Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

V. Im Behenöl (aus dem Samen von Moringa oleïfera) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 73° (V.); 77—78°; molek. Verbrennungswärme = 3332,5 Cal. (STOH-

MANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 379). — $Na.C_{22}H_{43}O_2$. Gallerte; wird durch viel Alkohol krystallinisch. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$.

Aethylester $C_{24}H_{48}O_2 = C_{22}H_{43}O_2.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 48—49° (VÖLCKER, *A.* 64, 344).

22. Säuren $C_{24}H_{48}O_2$.

1. ***Gingkosäure.*** *V.* Im Fruchtfleisch von Salisburia adiantifolia (Gingko biloba). — Schmelzp.: 35° (SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 529).

2. ***Paraffinsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Paraffin mit rauchender Salpetersäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 45—47°. — Die Akalisalze sind amorph und zerfließlich.

3. ***Lignocerinsäure.*** *V.* Im Buchenholztheerparaffin (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1713). Im Erdnussöl (KREILING, *B.* 21, 880). — *D.* Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von 90%). Beim Erkalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerinsäure ab. Der Alkohol wird vom erstarrten Paraffinkuchen abgegossen und dieser noch einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die ausgeschiedene Säure krystallisirt man erst aus Alkohol und dann aus Ligroïn um (behufs Entfernung eines beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Holzgeist und HCl — in den Methylester um und reinigt diesen durch Destillation. — Oder: Man löst die Säure in Soda, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Ligroïn und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen blätterig-krystallinisch.

Salze: HELL, HERMANN. — $Na.C_{24}H_{47}O_2$ (bei 100°). Pulver. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Pulver, löst sich in Wasser zur Seifengallerte. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als voluminöser Niederschlag erhalten. Pulver. Schmelzp.: 117°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag. Kaum löslich in absolutem Alkohol oder Aether; löslich in heißem Benzol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{25}H_{50}O_2 = C_{24}H_{47}O_2.CH_3$. Fettglänzende, spießige Blättchen. Schmelzp.: 56,5—57° (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1717). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in Aether, Benzol, Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol.

Aethylester $C_{26}H_{52}O_2 = C_{24}H_{47}O_2.C_2H_5$. Gleicht dem Methylester. Schmelzp.: 55°. Siedet unzersetzt bei 305—310° bei 15—20 mm (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1715). Zerfällt bei der Destillation, unter gewöhnlichem Druck, größtentheils in Aethylen und Lignocerinsäure und daneben in CO_2, ein Keton $C_{47}H_{94}O$ (?) und Paraffin.

4. ***Carnaubasäure.*** *V.* An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 306). — Schmelzp.: 72,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 103°). Niederschlag. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Eisessig.

23. Hyaenasäure $C_{25}H_{50}O_2$.

V. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von Hyaena striata, neben Palmitin- und Oelsäureglycerid (CARIUS, *A.* 129, 168). — Krystallkörner; Schmelzp.: 77 bis 78°. — $Ca(C_{25}H_{49}O_2)_2$. Krystallpulver; Schmelzp.: 85—90°. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol und daraus in mikroskopischen Nadeln sich abscheidend.

Säure $C_{25}H_{50}O_2$ oder $C_{24}H_{48}O_2$, gebildet durch Erhitzen des Alkohols $C_{25}H_{52}O$ (aus Bienenwachs) mit Natronkalk auf 250° (SCHWALB, *A.* 235, 145). — Feine Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5—75,7°. — $Pb.\bar{A}_2$.

24. Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ (oder $C_{26}H_{52}O_2$?).

V. Frei im Bienenwachs (BRODIE, *A.* 67, 180) und im Carnaubawachs (BÉRARD, *Z.* 1868, 415). Als Cerotinsäurecerylester im chinesischen Wachs (BRODIE). An Alkohole gebunden im Wollschweiße der Schafe (BUISINE, *Bl.* 42, 201). — *B.* Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 65). Mit rauchender Salpetersäure entsteht keine Cerotinsäure (POUCHET, *B.* 7, 1453). — *D.* Bienenwachs wird 4—5 mal mit Alkohol ausgekocht und die beim Erkalten entstehenden Niederschläge so lange aus Alkohol krystallisirt, bis sie bei 70° schmelzen. Dann löst man sie in kochendem Alkohol, fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und kocht das gefällte Bleisalz wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether aus. Man

zerlegt das Bleisalz durch Essigsäure und krystallisirt die Säure aus absolutem Alkohol um. Sie kann dann noch in kochender Kalilauge gelöst und durch $BaCl_2$ gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und durch eine Säure zerlegt (BRODIE). — Körnige Krystalle; Schmelzp.: 78°.

Salze: NAFZGER, *A.* 224, 237. — Na.Ā (bei 110°). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die aus mikroskopischen Krystallen besteht. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Benzol. — K.Ā. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die aus mikroskopischen Blättchen besteht. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. — $Mg.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 140—145°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; wenig löslich in Benzol. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 112,5—113,5°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in heifsem Benzol und krystallisirt daraus in Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Ist, nach dem Trocknen, ein feines, grünblaues Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in kochendem Benzol. — Ag.Ā. Niederschlag. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Methylester $C_{28}H_{56}O_2 = C_{27}H_{53}O_2.CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 60°. Destillirt im Vakuum unzersetzt (NAFZGER, *A.* 224, 233).

Aethylester $C_{29}H_{58}O_2 = C_{27}H_{53}O_2.C_2H_5$. Feine, fettglänzende Blättchen (aus Alkohol) (NAFZGER, *A.* 224, 234). Schmelzp.: 59—60° (BRODIE, *A.* 67, 189). Destillirt im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft in Cerotinsäure, Aethylen, CO_2, den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{54}$ und das Keton $C_{53}H_{106}O$.

Cerylester $C_{54}H_{108}O_2 = C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$. Bildet fast den einzigen Bestandtheil des chinesischen Wachses und kann daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden. Im Opiumwachs (HESSE, *B.* 3, 638). — Schmelzp.: 82° (BRODIE, *A.* 67, 213).

Säure $C_{27}H_{54}O_2$ oder $C_{26}H_{52}O_2$, gebildet durch Erhitzen des Alkohols $C_{27}H_{56}O$ (aus Bienenwachs) mit Natronkalk auf 250° (SCHWALB, *A.* 235, 143). — Schmelzp.: 78,5°. Feine krystallinische Nadeln (aus Ligroïn). — $Pb.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 115°.

25. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

B. Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf 220° (BRODIE, *A.* 71, 149; PIEVERLING, *A.* 183, 353; STÜRCKE, *A.* 223, 295). Zu den Versuchen von PIEVERLING und STÜRCKE diente der Myricylalkohol aus Carnaubawachs. — Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 90° (STÜRCKE). Leicht löslich, in der Wärme, in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn, schwer in Aether.

Lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether in eine bei 91° schmelzende und eine andere unter 88° schmelzende Säure trennen (?) (SCHALFEJEW, *Ж.* 11, 113).

$Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in kochendem Chloroform. Krystallisirt aus Toluol, bei gewöhnlicher Temperatur, in Nadeln (P.). Schmilzt bei 118—119° (STÜRCKE). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag; schmilzt unter Zersetzung bei 94—95°. Löslich in $CHCl_3$ und Toluol (P.).

Aethylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_2H_5$. Schüppchen; Schmelzp.: 73° (PIEVERLING, *A.* 183, 355).

Isoamylester $C_{35}H_{70}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_5H_{11}$. Nadeln; Schmelzp.: 69° (PIEVERLING, *A.* 183, 356).

SCHWALB (*A.* 235, 135) ertheilt der Melissinsäure (aus dem Myricylalkohol des Bienenwachses) die Formel $C_{31}H_{62}O_2$. Sie krystallisirt aus Ligroïn in kleinen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 88,5—89°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

$Mg.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol und Ligroïn. Löst sich ziemlich leicht in heifsem Benzol und scheidet sich daraus gelatinös aus. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 115—116°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in siedendem Toluol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Dunkelgrünes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in siedendem Toluol. — Ag.Ā.

Methylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_{31}H_{61}O_2.CH_3$. Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—71,5° (SCHWALB, *A.* 235, 138). Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Etwas löslich in kaltem Alkohol, Aether oder Ligroïn.

Aethylester $C_{33}H_{66}O_2 = C_{31}H_{61}O_2.C_2H_5$. Verfilzte, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5—70° (SCHWALB). Zerfällt, bei der Destillation, in C_2H_4 und Melissinsäure.

Eine bei 89—90° schmelzende **Säure** $C_{30}H_{60}O_2$ (?) ist, in kleiner Menge, im Bienenwachse enthalten (NAFZGER, *A.* 224, 249; vgl. SCHALFEJEW, *B.* 9, 278; *Ж.* 9, 96 u. 325; ZATZEK, *M.* 3, 678).

26. Dicetylessigsäure $C_{34}H_{68}O_2 = CH(C_{16}H_{33})_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dicetylmalonsäure (GUTHZEIT, *A.* 206, 365). — Krystallinisch. Schmelzp.: 69—70°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Ag.C_{34}H_{67}O_2$. Amorpher Niederschlag.

Fruchtäther.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an den vieler Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation künstlicher Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte mit diesen Estern übereinstimmt, konnte, wegen der ausnehmend geringen Menge von Riechstoffen in den Früchten, bisher nicht festgestellt werden.

Aepfeläther: 1 Thl. Isovaleriansäureisoamylester und 6—8 Thle. Weingeist.

Ananasäther: Buttersäureäthylester in 8—10 Thln. Weingeist gelöst.

Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Isoamylalkohol.

Birnenäther: 15 Thle. Essigsäureisoamylester, 1,5 Thl. Essigäther und 100—120 Thle. Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester.

Kirschenäther: Essig- und Benzoësäureäthylester.

Quittenäther: Pelargonsäureäthylester (KLETZINSKY, *Jahresber. d. chem. Technol.* 1866, 305).

Cognacessenz: Essigäther und Salpetrigäther, meist gemischt mit Weinfuselöl.

Rumessenz: Ameisensäureäthylester gemengt mit anderen Estern und gefärbt mit gebranntem Zucker.

Fette und fette Oele.

Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette bestehen fast ganz aus Glycerinestern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Die Fette des Pflanzen- und Thierreiches sind Neutralfette und enthalten nur wenig freier, flüchtiger und nicht flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs-, resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren (RECHENBERG, *J. pr.* [2] 24, 512; vgl. KÖNIG, *Fr.* 19, 291). Gehalt verschiedener Oele an freien Säuren: NÖRDLINGER, *Fr.* 28, 183; 29, 9. Speiseöle enthalten 1—2% freier Säure. Die Fette sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroïn). Man bezeichnet die flüssigen Fette als fette Oele, um sie von den für sich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, ätherischen Oelen zu unterscheiden. Die Fette verursachen auf Papier einen dauernden, durchsichtigen Fleck. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist unter Entwickelung von Akroleïn, dem Spaltungsprodukte des Glycerins. Im reinen Zustande sind die Fette farb- und geruchlos. Beim Stehen an der Luft werden Fette leicht ranzig und dann übelriechend. Es beruht diese Erscheinung auf einer partiellen Zersetzung der Fette durch die Feuchtigkeit der Luft, wodurch Zerlegung in Glycerin und freie Fettsäuren eintritt. Durch überhitzten Wasserdampf geschieht diese Spaltung schneller. Ebenso durch Kochen mit Alkalien (Verseifung) oder mit Bleioxyd. Alkoholisches Ammoniak zerlegt die Fette, bei längerem Stehen in der Kälte, in Glycerin und Säureamide (ROWNEY, *J.* 1855, 531). — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf Fette und liefert vorzugsweise Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure etc.). — Kleine Mengen salpetriger Säure bewirken das Erstarren von ölsäurehaltigen Fetten, indem das flüssige Oelsäureglycerid in das isomere, feste Elaïdinsäureglycerid übergeht. — Am meisten verbreitet in den Fetten sind: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. Je mehr Oelsäure in einem Fette enthalten ist, um so dünnflüssiger ist es; je mehr Stearinsäure darin enthalten ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt des Fettes.

Die trocknenden Oele absorbiren an der Luft Sauerstoff und werden fest (verharzen). Durch Kochen wird die Fähigkeit des Eintrocknens bedeutend beschleunigt (Firnissdarstellung). Die trocknenden Oele halten wasserstoffärmere Säuren (das Leinöl — die Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$) an Glycerin gebunden.

Pfanzenfette enthalten Linolsäure, thierische Fette meistens aber nicht. Man kann daher Pflanzenfette (in thierischen Fetten) dadurch nachweisen, dass man die Fette mit $KMnO_4$ oxydirt, wobei — in Gegenwart von Pflanzenfetten — Sativinsäure gebildet wird (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 10, 354).

Quantitative Bestimmung der Fette. Die zu untersuchenden Substanzen werden mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Einen hierzu geeigneten, einfachen Apparat hat TOLLENS (*Fr.* 17, 320; vgl. *Fr.* 14, 82) zusammengestellt. — Apparat von TSCHAPLOWITZ, *Fr.* 18, 441. Den Gehalt der Fette und Oele an freien Fettsäuren ermittelt man durch Titriren einer, mit Rosolsäure versetzten, alkoholischen (10 g Oel, 100 ccm Alkohol von 90%) oder ätherisch-alkoholischen Lösung der Fette mit Barytwasser (7 g Barythydrat im Liter) (STOHMANN, *J. pr.* [2] 24, 510). — Bestimmung von Neutralfett in Fettsäuregemengen: HAUSAMANN, *Fr.* 21, 447; GRÖGER, *Fr.* 22, 289; vgl. ZULKOWSKY, *B.* 16, 1140, 1315. Totalanalyse der Fette: YSSEL, GEITEL, *Fr.* 22, 456. Bestimmung der freien Fettsäuren: HOFMANN, *J. Th.* 1875, 36; KRECHEL, *Fr.* 23, 261. Gehalt der Fette und Oele an (in Wasser unlöslichen) Säuren: BENSEMANN, *Fr.* 24, 629. Gehalt verschiedener Samen und Früchte an Oel: CLOËZ, *J.* 1865, 630.

Eigenschaften der Fette und der aus ihnen darstellbaren Fettsäuren: DUBOIS, PADÉ, *Bl.* 43, 207. — Löslichkeit der Fette in Alkohol, Fuselöl, Aceton und Essigäther: DUBOIS, PADÉ, *Bl.* 44, 603. — Specifisches Gewicht der fetten Oele und Verhalten gegen Vitriolöl: DOBB, *J.* 1885, 1967. Specifisches Gewicht und Brechungsvermögen fetter Oele: LONG, *Am.* 10, 392.

Verhalten der Oele im polarisirten Lichte: PETER, *Bl.* 48, 483.

Verbrennungswärme der Fette: STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 362; vgl. 31, 275.

Die Fette und Oele lassen sich erkennen durch ihr Verhalten gegen Jod; Fette, welche ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ u. s. w. enthalten, nehmen direkt Jod auf (HÜBL, *Fr.* 25, 432; vgl. MOORE, *Am.* 6, 416). Man löst zu diesem Zweck 0,3 g des Oeles in 10 ccm (oder nöthigenfalls mehr) $CHCl_3$ und giefst 20 ccm Jodlösung hinzu (25 g Jod und 30 g $HgCl_2$ gelöst in 1 l Alkohol von 95%). Entfärbt sich die Flüssigkeit, nach dem Schütteln und einigem Stehen, so sind noch 5—10 ccm Jodlösung zuzusetzen. Bleibt die Flüssigkeit nach 1½—2 Stunden braun gefärbt, so giebt man 10—15 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) hinzu, schwenkt um, verdünnt mit 150 ccm Wasser und lässt Natriumhyposulfitlösung (24 g Salz in 1 l H_2O) zutröpfeln, bis die Chloroformschicht nur noch schwach gefärbt ist. Dann giebt man Stärkekleister hinzu und titrirt mit $Na_2S_2O_3$, unter Umschütteln, bis zur Farblosigkeit. Der Titer der Jodlösung und des $Na_2S_2O_3$ wird, nach jedem Versuche, durch Titriren mit einer Lösung von sublimirtem Jod in HJ ermittelt. Bei den Bestimmungen ist stets ein Ueberschuss (etwa 30%) der Jodlösung anzuwenden (BENEDIKT, *Fr.* 27, 531). 100 Thle. Rüböl nehmen 100 Thle. Jod auf; 100 Thle. Mandelöl 98,4 Thle.; Ricinusöl 84,4 Thle.; Olivenöl 82,8 Thle. Jod; 100 Thle. Schweineschmalz 59 Thle.; 100 Thle. Talg 40 Thle.; 100 Thle. Palmfett 51,5 Thle.; Cacaofett oder Butter 31 Thle.; 100 Thle. Cocosnussöl 8,9 Thle. Jod. BENEDIKT (*Fr.* 27, 531) fand für 100 Thle. Leinöl 170—181 Thle. Jod: Hanföl 157,5; Nussöl 145,7; Mohnöl 141,4 Thle.

Zur Untersuchung der Fette ist es geeigneter, die Jodzahlen nicht der Fette selbst, sondern der daraus abgeschiedenen, freien Säuren zu ermitteln (VALENTA, *Fr.* 25, 437; RÖSE, *Fr.* 27, 532). — Jodzahlen der Oele und Fette: MOORE, *J.* 1885, 1967. — Ermittelung der Bromzahl: LEVALLOIS, *Fr.* 27, 536.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten der Fette und Oele gegen eine gleiche Gewichtsmenge Eisessig: VALENTA, *Fr.* 24, 295; *D.* 253, 418. Aufserdem bestimmt man, wie viel Kali zur Verseifung der Fette nöthig ist, und ermittelt den Schmelzpunkt der freien Säuren der Fette (VALENTA, *D.* 249, 270).

Nachweis von Oxysäuren in Fetten durch Behandeln der aus den Fetten abgeschiedenen freien Säuren mit Essigsäureanhydrid und Bestimmung des Acetyls im Einwirkungsprodukt: BENEDIKT, ULZER, *M.* 8, 46; *Fr.* 27, 524. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Prüfung von Ricinusöl.

1. **Pflanzenfette** (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches S. 191).

a. **Nicht trocknende Oele.** Zusammensetzung einiger ostindischer Fette: OUDEMANS, *J.* 1866, 696.

Im Fette aus den Samen einer **Anacardiacee** fand REINITZER (*M.* 3, 266) 57,9% Tristearin und 42,1% Trioleïn.

Bassiafett. Wird aus den Samen mehrerer Bassiaarten in Indien und an der Westküste Afrikas gewonnen und dient als Genussfett. Wird in Europa zur Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt. Das Fett aus Bassia latifolia hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (HARDWICK, *J.* 1849, 342; HEINTZ, *J.* 1852, 521).

Die Fettsäuren der Sheabutter (von Bassia Parkii) bestehen aus 29,7% Oelsäure und 70,3% Stearinsäure (OUDEMANS, *J.* 1863, 333).

Das Illipeöl (Indien) stammt wahrscheinlich von Bassia latifolia. — Aufserdem werden aus B. butyracea und B. longifolia Fette gewonnen.

Das Oel der **Baumwollensamen** (**Cottonöl**) enthält überwiegend Oelsäure und daneben Palmitinsäure (SLESSOR, *J.* 1859, 366). Spec. Gew. = 0,8672 bei 100°; Brechungsvermögen = 1,4902 bei 10°; 1,4859 bei 23°; zur Verseifung von 1 g Oel sind 0,2105 g KOH erforderlich; 95,84% der Säuren des Oeles sind fest, sie schmelzen bei 36—40° und erstarren bei 34—30° (LEONE, LONGI, *G.* 16, 395). Die flüssigen Säuren des Baumwollsamenöles bestehen blos aus Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und Oelsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 205).

Das Oel der **Para-Nüsse** (Bertholletia excelsior) besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (CALDWELL, *A.* 98, 120).

Borneo-Talg (Minjak Tengkawang), aus den Samenlappen von Shorea stenoptera (auf Borneo gewonnen), besteht zu $^1/_3$ aus Oelsäureglycerid und zu $^2/_3$ aus Stearinsäureglycerid (GEITEL, *J. pr.* [2] 36, 515).

Das Oel von **Brindonia indica** hält Stearinsäure und Oelsäure (?) (BOUIS, D'OLIVEIRA, *J.* 1857, 356).

Die **Cacaobutter** besteht vorwiegend aus Stearinsäureglycerid und hält daneben Palmitin-, Oelsäureglycerid (GÖSSMANN, SPECHT, *A.* 90, 126), sowie Laurin- und Arachinsäureglycerid (TRAUB, *J.* 1883, 1422). Die Cacaobohnen (Samen von Theobroma Cacao — Centralamerika) haben 50% Fett (HERBST, *Fr.* 22, 278), das schwer ranzig wird. Die Cacaobutter schmilzt (durchschnittlich) bei 32°; spec. Gew. = 0,980 bei 18°; sie liefert, beim Verseifen, 95,3% (im Mittel) Fettsäuren (DUBOIS, PADÉ, *Bl.* 45, 162).

Das Oel der Früchte von **Cyperus esculentus** („Erdmandeln") hält wesentlich Oelsäureglycerid, neben wenig Myristinsäureglycerid (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1743).

Das **Cocosnussfett** wird durch Pressen der Fruchtkerne der Cocospalme (Cocos nucifera — Indien) gewonnen. Es hält an flüchtigen Säuren: Capronsäure, Caprylsäure (FEHLING, *A.* 53, 390), Caprinsäure (GOERGEY, *A.* 66, 290), und zwar $^1/_5$% von der ersteren Säure, $^2/_5$% von der zweiten und $3^1/_3$% von der letzteren (OUDEMANS, *J.* 1863, 311); — an nicht flüchtigen Säuren: wesentlich Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322), neben wenig Myristin- und Palmitinsäure (GOERGEY, BIZIO, *J.* 1864, 340). — Die Cocosnüsse halten 67,9% Fett (NALLINO, *B.* 5, 731).

Das Fett der Früchte von **Cylicodaphne sebifera** (Java) hält 14% Elaïn und 85,2% Laurostearin.

Das **Craböl** aus den Samen von Hylocarpus carapa gewonnen, hält Palmitinsäureglycerid (WONFOR, *J.* 1870, 862).

Das **Crotonöl**, aus den Samen von Croton Tiglium gewonnen, hält die Glyceride der flüchtigen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure und einer Säure $C_7H_{12}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1870, 26 u. 549; SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 94), — und der nicht flüchtigen Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Oelsäure (SCHLIPPE, *A.* 105, 9). — Das Crotonöl, innerlich eingenommen, wirkt heftig purgirend.

Das Fett des **Dikabrotes** (Früchte von Mangifera Gabonensis Aubry — Gabon) besteht zur Hälfte aus Myristinglycerid und hält daneben Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322). — Gewöhnlich wird als Dikafett das Fett der Samen von Irwingia Barteri Hook (Gabon) bezeichnet. Die Samen selbst dienen, wie Cacaobohnen, zur Darstellung einer chokoladenartigen Masse.

Erdnussöl aus den Samen von Arachis Hypogaea (in den Tropenländern). Die Samen enthalten 43—50% eines Oeles, das aus den Glycerinverbindungen der Arachinsäure (GÖSSMANN, *A.* 89, 1), Hypogäsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230) und Palmitinsäure (CALDWELL, *A.* 101, 97) besteht. Der Gehalt an Hypogäsäure ist schwankend, daneben enthält das Erdnussöl Oelsäure (SCHÖN, *A.* 244, 253) und Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 10, 247).

Kartoffelfett. Weifse Kartoffeln haben 0,065—0,082% Fett (EICHHORN, *J.* 1852, 521), Palmitinsäure und Myristinsäure enthaltend.

Kokkelskörnerfett (aus dem Samen von Menispermum Cocculus) hält Oelsäure und Stearinsäure, auch Palmitinsäure (?) (FRANCIS, *A.* 42, 254; CROWDER, *J.* 1852, 520).

Lorbeerfett wird durch Auspressen und Auskochen der Früchte von Laurus nobilis gewonnen. Hält Laurinsäure (MARSSON, *A.* 41, 329; GROSOURDI, *J.* 1851, 562).

Madiaöl, aus den Samen von Madia sativa gewonnen, hält Palmitin- und Stearinsäure (LUCK, *A.* 54, 124).

Mafurratalg, von einer in Mozambique wachsenden Pflanze, hält Oleïn und Palmitin (PIMENTEL, BOUIS, *J.* 1855, 520).

Das Oel der **Maissamen** löst sich vollkommen in Alkalicarbonaten, dabei eine Seife bildend. Zusammensetzung: C = 79,72; H = 11,5% (FRESENIUS, *A.* 45, 127). Spec. Gew. des Oeles = 0,9086 bei 12°. Es enthält 76,5—79,9% Oelsäure und 12,4—13,9% Palmitinsäure und Stearinsäure (LEBEDEW, *H.* 6, 143).

Mandelöl wird durch Pressen von süfsen oder bitteren Mandeln gewonnen. Erstere geben eine gröfsere Ausbeute an Oel (über 50%), welches aus Trioleïn und Leinölsäureglycerid (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 10, 248) besteht.

Moringaöle. Die Samen von M. oleïfera Sam. sind sehr ölreich. Das Oel — Behenöl — wird auf Martinique und Guadeloupe gewonnen. Es enthält Glyceride der Behensäure, Oelsäure und Palmitinsäure (?) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Im Oele von Moringa aptera fand WALTER (*A.* 60, 271) Behensäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Fette von **Myristica**-Arten. Muskatbutter wird durch Pressen der Muskatnüsse (Samen von M. moschata) gewonnen (Banda-Inseln). Sie enthält flüchtige Bestandtheile und nicht flüchtige Fette, die nur zum Theil verseifbar sind. Das verseifbare Fett besteht wesentlich aus Myristin (PLAYFAIR, *A.* 37, 152).

Otobafett von M. Otoba (Neu-Granada) hält Myristin, Oleïn und indifferentes Otobit (URICOCHEA, *A.* 91, 369).

Bicuhybafett von M. officinalis (= M. bicuhyba) (Brasilien) enthält die Glyceride der Myristinsäure und Oelsäure und daneben kleine Mengen Harz und freier Fettsäure (NÖRDLINGER, *B.* 18, 2617).

Das Oel der Früchte von M. surinamensis Rol. („Oelnüsse") besteht wesentlich aus Trimyristin, neben etwas freier Myristinsäure und Harzen (REIMER, WILL, *B.* 18, 2011).

Olivenöl (Baumöl) wird aus den Früchten von Olea europaea gewonnen. Das durch kalte Pressung zuerst erhaltene, reinere Produkt heifst Provenceröl (Jungfernöl); das zweite Produkt, durch heifse Pressung und durch Auskochen der Oliven bereitet, heifst Baumöl; es ist chlorophyllhaltig und daher grün gefärbt. Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und vielleicht Arachinsäure (HEINTZ, *J.* 1857, 353). Enthält eine kleine Menge Linolsäureglycerid (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 946). Spec. Gew. = 0,8618 bei 100°; Brechungsvermögen = 1,4880 bei 10°; = 1,4827 bei 23°; zur Verseifung von 1 g Olivenöl sind 0,1938 g KOH erforderlich; 96,22% der Säuren des Olivenöles sind fest, sie schmelzen bei 24—27° und erstarren bei 17,5° (LEONE, LONGI, *G.* 16, 394). Spec. Gew. = 0,9167—0,9177 bei 15°; Prüfung: LEVALLOIS, *Fr.* 27, 236. Verhalten zu H_2SO_4: s. Oelsäureglycerid.

Palmöl wird aus den Früchten von Elaeis guineensis (Westküste von Afrika) bereitet. Es enthält Oelsäure, Palmitinsäure, theils frei, theils an Glycerin gebunden (PELOUZE, BOUDET, *A.* 29, 42). — Aus den Samen der Früchte von Elaeis guineensis wird das **Palmkernöl** bereitet. Dasselbe enthält 26,6% Trioleïn, — 33% Tristearin, Tripalmitin, Trimyristin, — 40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproïn (OUDEMANS, *J.* 1870, 862).

Pichurimtalg aus den Fabae pichurim majores (Samen von Nectandra Puchury major NEES — Brasilien) hält Laurinsäureglycerid (STHAMER, *A.* 53, 390).

Pineytalg, aus den Samen des ostindischen Copalbaumes (Vateria indica) bereitet, hält freie Fettsäuren: 75 Thle. Palmitinsäure auf 25 Thle. Oelsäure (DAL SIE, *J.* 1877, 954).

Rapsöl (Raps, Winterraps) wird aus den Samen von Brassica Napus bereitet; — Br. campestris D.C. liefert den Sommerraps und daraus das Colzaöl; — Br. Rapa L. liefert das Rübsenöl. Das Rüböl enthält die Glyceride der Erucasäure, Rapinsäure und wenig Behensäure (REIMER, WILL, *B.* 20, 2387). Br. campestris ist am ölreichsten (die Samen liefern bis zu 40% Oel). — Die Zusammensetzung der Oele aus Brassica-Arten stimmt überein mit jener der fetten Oele der Senfsamen.

Ricinusöl (Castoröl). Die Samen von Ricinus communis halten 40—45% Oel, das aus den Glyceriden der Stearinsäure und Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$ besteht (SAALMÜLLER, *A.* 64, 108; SVANBERG, KOLMODIN, *J.* 1847/48, 564). Ricinusöl enthält eine sehr kleine Menge Stearinsäure, aber keine Palmitinsäure (KRAFFT, *B.* 21, 2733). Bei der trockenen Destillation von Ricinusöl entweicht Akroleïn, es destillirt Oenanthol über, und im Rückstande bleibt Polyundekylensäure $(C_{11}H_{20}O_2)_X$. Bei der Destillation unter schwachem Druck erhält man Oenanthol und Undekylensäure (KRAFFT, *B.* 10, 2035). $C_{18}H_{34}O_3 = C_7H_{14}O + C_{11}H_{20}O_2$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Ricinusöl zu Oenanthsäure, Buttersäure, Normalvaleriansäure, Capronsäure (WAHLFORSS, *B.* 22 [2], 437); daneben entstehen die Nitrile der Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure (WAHLFORSS, *B.* 23 [2], 404) und Caprylsäure (HELL, KITROSKY, *B.* 24, 979); mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Azelaïnsäure und Korksäure (ARPPE, *A.* 120, 288) und β-Pimelinsäure. Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron werden Methylcaprinyl $CH_3.CO.C_6H_{13}$, sekundärer Oktylalkohol und Sebacinsäure erhalten. Liefert mit Vitriolöl zunächst die Verbindung $OH.C_{17}H_{32}.CO_2.C_3H_5\left\langle\begin{matrix}O.SO_3\\CO_2\end{matrix}\right\rangle C_{17}H_{32}$, dann Polyricinölsäure und deren Schwefelsäurederivate (JUILLARD, *Bl.* [3] 6, 640). Nachweis von Ricinusöl durch Bestimmung der sog. „Acetylzahl": BENEDIKT, ULZER, *Fr.* 27, 528.

Dem Ricinusöle nahe verwandt ist das Oel aus den Samen von **Curcas purgans** (Cap Verdische Inseln). Es wirkt heftig purgirend und liefert bei der Destillation mit

Aetznatron ebenfalls sekundären Oktylalkohol (SILVA, *Z.* 1869, 185). — Das Oel der Samen von **Jatropha Curcas** besteht aus den Glyceriden der Isocetinsäure $C_{15}H_{30}O_2$ und einer Säure $C_{18}H_{34}O_3$ (BOUIS, *J.* 1854, 462), offenbar Ricinolsäure, insofern das Oel bei der Destillation mit Kali sekundären Oktylalkohol liefert (UBALDINI, ARNAUDON, *J.* 1858, 536).

Fett der schwarzen **Senfsamen** (Sinapis nigra L. = Brassica nigra KOCH). Es enthält die Glyceride von Erucasäure, Behensäure und einer flüssigen Säure, aber keine Stearinsäure (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1874, 920; vgl. DARBY, *J.* 1849, 348). In dem fetten Oele aus weifsem Senfsamen (Sinapis alba) fand DARBY Erucasäure und Oelsäure (?).

Bestandtheile des Fettes der **Sabadill-Samen**: OPITZ, *B.* 24 [2] 647.

Sesamöl wird aus den Samen von Sesamum orientale L. gewonnen. Es findet eine ähnliche Verwendung wie Olivenöl, zu dessen Verfälschung es benutzt wird. Reaktionen des Sesamöles: POHL, *J. pr.* 63, 400. Spec. Gew. = 0,8672 bei 100°; Brechungsvermögen = 1,4902 bei 10°; = 1,4854 bei 23°; zur Verseifung von 1 g Oel sind 0,1946 g KOH erforderlich; 96,39 % der Säuren des Oeles sind fest, schmelzen bei 36,5—40° und erstarren bei 34—30° (LEONE, LONGI, *G.* 16, 395). Enthält die Glyceride der Oelsäure und Leinölsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 10, 247).

Oel der Samen von **Soja hispida**. Spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Hält Tripalmitin und Tristearin (MEISEL, BÖCKER, *M.* 4, 365).

Das als Speiseöl vielfach benutzte Oel der **Sonnenblumensamen** (Helianthus annuus L.) besteht wesentlich aus dem Glycerid der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und wenig Oelsäureglycerid (HAZURA, *M.* 10, 195).

Im Oele der Samen des **Spindelbaumes** (Evonymus europaeus) hat SCHWEIZER (*J.* 1851, 444) die Glyceride von Oelsäure, Palmitinsäure und daneben von Essigsäure und Benzoësäure nachgewiesen.

Der **chinesische Pflanzentalg**, aus den Früchten von Stillingia sebifera gewonnen, hält nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid (MASKELYNE, *J.* 1855, 519).

Das Oel aus den Samen von **Thevetia nereïfolia** besteht aus 63 % Trioleïn und 37 % Tripalmitin und Tristearin (DE VRY, *J.* 1881, 1024).

Die **Traubenkerne** enthalten 15—18 % fettes Oel, das aus den Glyceriden der Erucasäure (bildet etwa die Hälfte des Säuregemenges), Palmitinsäure, Stearinsäure (beide in sehr geringer Menge) und einer Säure besteht, deren Blei- und Baryumsalz schmierige Massen sind (FITZ, *B.* 4, 910).

b. **Trocknende Oele.** Die trocknenden Oele enthalten keine Oelsäure; sie erhärten daher nicht beim Behandeln mit salpetriger Säure. Beim Eintrocknen an der Luft absorbiren sie Sauerstoff und geben dabei einen Theil des Kohlenstoffes als CO_2 und einen Theil des Wasserstoffes als H_2O ab. Nach 18 Monaten wogen z. B. 10 g Leinöl 10,703 g und zeigten folgende Zusammensetzung (CLOËZ, *Bl.* 3, 41):

	Leinöl		Mohnöl	
	Frisch	nach 10 Monaten	Frisch	nach 10 Monaten
C	77,57	67,55	77,50	66,68
H	11,33	9,88	11,40	9,94

Oxydation der trocknenden Oele an der Luft: BAUER, HAZURA, *M.* 9, 459. — Untersuchung von Fetten und Oelen, die ungesättigte Säuren enthalten: HAZURA, *Fr.* 31, 103.

Leinöl wird durch Pressen der Leinsamen (von Linum usitatissimum) bereitet. Die Leinsaat hält etwa 33 % Oel, von welchem durch kaltes Pressen 21—22 %, durch heifses Pressen bis zu 28 % gewonnen werden. Der Rückstand bildet die als Viehfutter geschätzten Oelkuchen. Das durch kaltes Pressen erhaltene Oel ist gelb, das durch heifses Pressen erhaltene dunkelgelb. Spec. Gew. = 0,93515 bei 15° (CLOËZ). Besteht aus den Glyceriden der Leinölsäure (SCHÜLER, *A.* 101, 252), Palmitinsäure und Myristinsäure (MULDER, *J.* 1865, 323). Die flüssigen Säuren des Leinöls bestehen aus Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, Isolinolensäure, Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und wenig Oelsäure (HAZURA, *M.* 9, 194). Bei der trockenen Destillation des Leinöls bilden sich Akroleïn, Palmitin-, Myristin-, Sebacinsäure und ein kautschukartiger Rückstand $C_{32}H_{54}O_3$ (?) (MULDER). — Die ausgedehnteste Verwendung findet das Leinöl in der Malerei und zur Darstellung von Firnissen. Durch Erhitzen mit Bleiglätte, Braunstein oder borsaurem Manganoxydul gewinnt das Leinöl die Eigenschaft, viel rascher an der Luft einzutrocknen, als im ungekochten Zustande. Das gekochte Leinöl führt den Namen Leinölfirniss. Er wird für sich angewendet und bildet den Hauptbestandtheil der fetten Firnisse, welche durch Auflösen von Copal, Bernstein u. s. w. in Leinölfirniss dargestellt werden.

Der mit Kienrufs und etwas Seife versetzte Leinölfirniss bildet die Druckerschwärze. — Der Glaserkitt besteht aus gekochtem Leinöl und Kreide.

Das Oel des **chinesischen Oelbaumes** (aus den Samen von Elaeococcus vernicia) ist das am schnellsten trocknende Oel. Die Samen halten 41% Oel vom spec. Gew. = 0,9362 (CLOËZ, *Bl.* 26, 286). 72% des Oeles bestehen aus dem Glycerid der Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$; der Rest besteht aus dem Glycerid der Oelsäure. Wird das Oel dem Lichte ausgesetzt, so wird es fest, weil es, ohne Gewichtsänderung, in das Glycerid der isomeren Elaeostearinsäure übergeht. Erhitzt man das Oel längere Zeit bei Luftabschluss auf 180°, so verliert es die Fähigkeit, am Lichte fest zu werden. Es ist dann in das isomere Elaeolinsäureglycerid umgewandelt (CLOËZ, *J.* 1876, 905).

Hanföl, aus den Samen von Cannabis sativa bereitet, enthält wesentlich Linolsäure (Hanfölsäure) $C_{18}H_{32}O_2$ und wenig Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, Isolinolensäure und Oelsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 204).

Das **Mohnöl** wird aus den Mohnsamen (Papaver somniferum) dargestellt. Gewöhnlich verwendet man die Samen von P. nigrum D. C., doch giebt P. album D. C. ein feineres Oel. Oelgehalt etwa 50%. Spec. Gew. = 0,9270 bei 15° (CLOËZ). Hält Palmitinsäure und Stearinsäure, aber weder Myristin-, noch Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1858, 304; 1863, 333; vgl. dagegen MULDER, *J.* 1865, 323). Die flüssigen Säuren des Mohnöls bestehen wesentlich aus Linolsäure, Oelsäure und sehr wenig Linolensäure und Isolinolensäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 205).

Wallnussöl wird durch Pressen der von ihrer äufseren Schale befreiten Nüsse (Juglans regia) bereitet. Es enthält Myristin- und Laurinsäure (MULDER, *J.* 1865, 323). Die flüssigen Säuren des Nussöles bestehen wesentlich aus Linolsäure und sehr wenig Linolensäure, Isolinolensäure und Oelsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 205).

Folgende Oele trocknen ebenfalls ziemlich rasch ein: Sesamöl, Oel aus den Samen von Hesperis matronalis, Sonnenblumenöl, Oel aus Pinus sylvestris, vgl. CLOËZ, *Bl.* 3, 46.

2. **Thierische Fette.** Bestandtheile: HEINTZ, *J. pr.* 66, 17. Elementarzusammensetzung der Fette: SCHULZE, REINECKE, *A.* 142, 191.

	Hammel	Ochse	Schwein	Hund	Katze	Pferd	Mensch	Butter
C	76,6	76,5	76,5	76,6	76,6	77,1	76,6	75,6
H	12,0	11,9	11,9	12,0	11,9	11,7	11,9	11,9.

Age, Axin ist das Fett einer mexikanischen Coccus-Art (Coccus axin) und besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure und Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ (HOPPE, *J.* 1860, 324).

Butter besteht aus den Glyceriden der nicht flüchtigen Säuren: Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und wenig Arachinsäure (HEINTZ) und der flüchtigen Säuren: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (LERCH, *A.* 49, 212). Butter enthält etwa 88% in Wasser unlösliche Fettsäuren (HEHNER, *Fr.* 16, 145; FLEISCHMANN, VIETH, *Fr.* 17, 287) und 14% mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren (REICHERT, *Fr.* 18, 70). (Nachweis fremder Fette in der Butter). Der Gehalt an flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren ist ein wechselnder. Im Oktober, November, December und Januar hält die Butter am wenigsten flüchtige Säuren, vom Mai bis August am meisten (MUNIER, *Fr.* 21, 397; vgl. dagegen REICHARDT, *Fr.* 23, 566). Die Butter hält 2,08—2,26% Capronsäure und 3,46—3,65% Buttersäure (DUCLAUX, *J. Th.* 1886, 155). Butter enthält 5,08% Buttersäureglycerid, 1,02% Capronsäure-, 0,307% Capryl- und Caprinsäureglycerid und 93,593% Glyceride fester Säuren (SPALLANZANI, *J. Th.* 1890, 156). Spec. Gewicht des geschmolzenen und filtrirten Butterfettes = 0,9275 bei 15° (BLYTH, *Fr.* 21, 437). Analyse von Kuh-, Ziegen- und Schafbutter: SCHMIDT, *J.* 1885, 2136).

Cantharidenfett. *D.* Durch Ausziehen der Canthariden mit Aether. — Hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden (GÖSSMANN, *A.* 86, 317; 89, 123).

Cochenillefett, durch Ausziehen der Cochenille mit Aether bereitet, hält wesentlich myristinsaures Glycerin, daneben die Säuren $C_{12}H_{22}O_2$ und $C_{14}H_{26}O_2$ und die alkoholartigen Körper $C_{36}H_{72}O$ und $C_{15}H_{26}O$ (RAIMANN, *M.* 6, 897).

Eieröl hält Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid und etwas Cholesterin (GOBLEY, *A.* 60, 277). Der Farbstoff scheint mit dem Farbstoff des Blutes verwandt zu sein.

Elephantenfett besteht aus 21% Palmitin und 79% Oleïn (FILHOL, JOLY, *J.* 1852, 519).

Gänsefett hält Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und derselben flüchtigen Säuren wie in der Kuhbutter (GOTTLIEB, *A.* 57, 34).

Im Gänsefett fand LEBEDEW (*H.* 6, 143): Peritonealfett (aus Umhüllung der Leber) spec. Gew. = 0,9227, 64,3—66,2% Oelsäure, 24,6—27,3% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzpunkt des Gemenges 28°); Darmfett 63,7—66,4% Oelsäure, 29,9—31,3% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzp.: 39,5°); Fett aus dem Mesenterium (Schmalz) 68,7% Oelsäure, 21,2% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzp.: 37,5°).

Hammelfett besteht wesentlich aus Tristearin und, zum kleinern Theile, aus Tripalmitin und Trioleïn (HEINTZ).

Leichenwachs (Adipocire). Bildet sich beim Verwesen von Thierkörpern in feuchtem Boden. Entsteht aus Muskeln (Eiweifssubstanzen), aber weder aus fettfreien Muskeln, noch aus reinem Fibrin (KRATTER, *J. Th.* 1881, 45). Besteht aus freien Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (GREGORY, *A.* 61, 361; WETHERILL, *J.* 1855, 517). Nach EBERT (*B.* 8, 775) besteht Leichenwachs wesentlich aus Palmitinsäure und hält daneben Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Oxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_3$.

Menschenfett hält vorwiegend Palmitin, daneben Stearin und Oleïn (weniger als in Hammelfett) (HEINTZ). Das Fett von Neugeborenen hält dreimal so viel feste Fettsäuren, als das Fett von Erwachsenen (LANGER, *M.* 2, 390). An flüchtigen Fettsäuren sind im Menschenfett nur etwas Buttersäure und Capronsäure. 100 Thle. der festen Fettsäuren bestehen (nach LANGER) aus:

	Kind	Erwachsener
Oelsäure	67,75	89,80
Palmitinsäure	28,97	8,16
Stearinsäure	3,28	42,0.

Das Fett des Unterhautzellengewebes hält 79,80% Oelsäure und 15—17% Stearin- und Palmitinsäure; Darmfett hält 74,4—76,6% Oelsäure und 20,9—22,0% Stearin- und Palmitinsäure; Fett eines Lipoms: 67,0% Oleïnsäure, 28—29% Stearin- und Palmitinsäure; Fett aus einer Lungenembolie: 73,2—76,1% Oelsäure, 14% Stearin- und Palmitinsäure; Fett aus einer Fettleber: 65% Oelsäure, 29% Palmitinsäure und Stearinsäure (LEBEDEW, *H.* 6, 144). — Menschenfett hält 0,02—0,2% flüchtiger, flüssiger Fettsäuren (LEBEDEW).

Rindstalg hält ebenso viel Oleïn wie Hammelfett. Der Gehalt an Palmitin und Stearin steht in der Mitte zwischen jenem im Menschen- und Hammelfett (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,860—0,861. Schmelzp.: 46—47° (Hammeltalg), 45—46° (Rindstalg) (WOLCKENHAAR, *Fr.* 23, 258).

Schweineschmalz hält Palmitin, Stearin und Oleïn. Nachweis und Prüfung von Schweineschmalz: *Fr.* 31, 107.

Das Fett der **Seeschildkröte** hält Palmitin und Oleïn, aber kein Stearin (LINCK, *J.* 1850, 403).

Thran. **Leberthran.** Wird aus den Lebern von Gadusarten (Dorsch = G. Cellarius, Kabeljau = G. Morrhua u. a.) durch Ausschmelzen mit Dampf bereitet, am meisten in Bergen (Norwegen), ferner in New-Foundland (Nordamerika) und auch in Newhaven (Schottland). Der aus frischen Lebern und in niederer Hitze (bei etwa 50°) gewonnene Thran ist wenig gefärbt und am reinsten. Durch stärkeres Erwärmen und Pressen gewinnt man die zweite Sorte (braungelber) Thran und durch Auskochen der Rückstände mit Wasser die dritte Sorte, den braunen Thran.

Der Leberthran besteht zum gröfsten Theil aus Oelsäureglycerid und daneben aus Palmitinsäureglycerid. Er enthält aufserdem kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Cholesterin (SALKOWSKI, *Fr.* 26, 567) und Spuren von Jod und meist auch von Brom (JONGH, *A.* 48, 362). Das Jod kann dem Leberthran weder durch Wasser, noch durch Alkohol oder Aether entzogen werden. Erst nach dem Verseifen kann das Jod in gewöhnlicher Weise nachgewiesen werden. Der Leberthran enthält: kleine Mengen (0.3%) freier Fettsäuren (FR. HOFMANN, *J. Th.* 1875, 41) und Basen (s. Alkaloïde des Leberthrans). Nachweis und Prüfung von Leberthran: E. SALKOWSKI, *Fr.* 26, 557.

Wallfischthran, durch Auslassen des Wallfischspecks (von Balaena misticetus) bereitet, hält die Glyceride der Oelsäure und Palmitinsäure.

Delphinthran von Delphinus globiceps, hält Wallrathfett und die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). — Der Thran von Delphinus phocaena (Meerschwein) hält ebenfalls Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). Der Thran aus der Leber des Haifisches (Squalus maximus) scheint keine Oelsäure zu enthalten, wohl aber ziemlich viel Jod (RONALDS, *J.* 1852, 520).

Wallrathöl findet sich, mit dem Wallrath, in einer Höhlung des Kopfes vom Potfisch (Physeter macrocephalus). Das direkt ausgelassene Oel scheidet an der Luft den gelösten Wallrath ab. Wallrathöl liefert, beim Verseifen, nur sehr wenig Glycerin. Es enthält wesentlich Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Valeriansäure und eine kleine Menge einer festen, fetten Säure (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 185).

Wachsarten.

Bienenwachs. Besteht wesentlich aus wechselnden Mengen (5.2%, SCHWALB, *A.* 235, 109) von Cerotinsäure (in Alkohol löslich) und Palmitinsäuremyricylester

(in Alkohol unlöslich) (BRODIE, *A.* 67, 180; 71, 144), neben kleinen Mengen einer bei 75 bis 76° und einer bei 89—90° (Melissinsäure) schmelzenden Säure, sowie des Esters einer flüssigen Säure $C_nH_{2n-2}O_2$ (?), von welchem der Geruch des Wachses herrührt (NAFZGER, *A.* 224, 258). Aufserdem enthält Bienenwachs Ester des Cerylalkohols $C_{27}H_{56}O$ (oder $C_{26}H_{54}O$) und des Alkohols $C_{25}H_{52}O$ (oder $C_{24}H_{50}O$) und die Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{56}$ und $C_{31}H_{64}$ (SCHWALB). Zum Brennen eignet sich nur ein wenig gefärbtes Wachs. Das rohe Wachs wird deshalb gebleicht. Eine Bleichung durch Chlor ist nicht ausführbar, weil Chlor auf das Wachs zersetzend (substituirend) einwirkt. Sie gelingt aber durch Thierkohle. — Spec. Gew. des Wachses = 0,965—0,969. Schmelzp.: 63—64°. Eine gewöhnliche Verfälschung des Bienenwachses ist mit Paraffin oder Ceresin (gebleichter Ozokerit). Die Gegenwart von Paraffin kann leicht durch rauchende Schwefelsäure nachgewiesen werden, welche in der Wärme das Wachs verkohlt, auf Paraffin aber nicht einwirkt (LANDOLT, *J.* 1861, 876). Fälschungen werden am besten durch ihren Einfluss auf die Krystallform des Wachses unter dem Mikroskop erkannt (LONG, *J.* 1885, 1971). Analyse und Prüfung von Wachsarten: A. u. P. BUISINE, *Bl.* [3] 5, 655; ANTUSCHEWITSCH, *Ж.* 23, 232.

Pflanzenwachs. Das vegetabilische Wachs findet sich meist in Form eines Ueberzuges an der Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte. Das eigentliche Pflanzenwachs besteht, wie das Bienenwachs, aus zusammengesetzten Estern einwerthiger Alkohole. Da aber häufig feste Pflanzenfette ebenfalls als „Wachs" bezeichnet werden (z. B. Myricawachs), so ist leicht zu begreifen, dass es auch Wachsarten giebt, die aus Fettsäureglyceriden bestehen.

Carnaubawachs. Findet sich auf der Oberfläche der Blätter der Carnaubapalme, Copernicia cerifera Mart. (Brasilien) und wird durch einfaches Schütteln derselben gewonnen (STORY-MASKELYNE, *J.* 1869, 784; PIEVERLING, *A.* 183, 344). Besteht wesentlich aus freiem Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ und Myricylcerylat $C_{27}H_{53}O_2.C_{30}H_{61}$ und hält daneben eine Säure $C_{24}H_{48}O_2$, das Anhydrid $C_{21}H_{40}O_2$ einer Oxysäure, Cerylalkohol, einen Alkohol $C_{25}H_{50}(OH)_2$ und kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffes (STÜRCKE, *A.* 223, 283).

Das **chinesische Insektenwachs** stammt von einem anderen Insekt als die Biene. Es besteht aus fast reinem Cerotinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{27}H_{53}O_2$ (BRODIE, *A.* 67, 199).

Das Wachs von **Ficus gummiflua** (Java) besteht wesentlich aus einem in kaltem Aether leicht löslichen Bestandtheil $C_{15}H_{30}O$ und (5%) des darin schwer löslichen Isocerylalkohols $C_{27}H_{56}O$. Beide Körper verhalten sich alkoholartig, entwickeln mit PCl_5 Salzsäure und geben mit Acetylchlorid Acetate. Bei der trocknen Destillation des Wachses gehen flüssige Verbindungen und eine krystallisirte, alkoholartige Stubstanz $C_6H_{12}O$ über (KESSEL, *B.* 11, 2112).

Japanisches Wachs wird durch Pressen der Samen von Rhus succedanea bereitet. Hält Palmitinsäure und Glycerin (STHAMER, *A.* 43, 343).

Myricawachs (Myrthenwachs) wird durch Auskochen der Beeren von Myrica cerifera (Nordamerika) mit Wasser bereitet. Auch andere Myricaarten (M. caracassana — Neugranada; M. quercifolia . . . — am Cap) dienen zur Darstellung von Myrthenwachs. Schmelzp.: 47—49%. 4/5 des Wachses lösen sich in siedendem Alkohol und bestehen aus Palmitinsäure und wenig Laurinsäure. Das in Alkohol unlösliche Fünftel besteht aus palmitinsaurem Glycerin (MOORE, *J.* 1862, 506).

Opiumwachs. Bildet sich auf der Samenkapsel des Mohns, nachdem die Blumenblätter abgefallen sind. Die Lösung des Opiumwachses in Chloroform scheidet bei + 10° Cerotinsäurecerylester ab, und das Filtrat davon giebt, beim Abkühlen auf —10°, Krystalle von Palmitinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$ (HESSE, *B.* 3, 637).

Tabackswachs. Kentucky-Taback enthält 0,14% eines durch Aether ausziehbaren Wachses, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol als atlasglänzende, bei 63° schmelzende Masse erhalten wird. Formel: $C_{70}H_{140}O_2$. Ganz unlöslich in kaltem Alkohol. Daneben ist eine kleine Menge eines Körpers $C_{60}H_{120}O_2$ enthalten, welcher bei 64,5° schmilzt und in kaltem Aether schwer löslich ist (KISSLING, *B.* 16, 2433).

Derivate der Fettsäuren.

I. Säurefluorid $C_nH_{2n-1}O.Fl$.

Acetylfluorid $C_2H_3FlO = CH_3.CO.Fl$. *B.* Aus Acetylchlorid und AgFl (oder $AlFl_3$) bei 300° (MESLANS, *B.* 25 [2] 503). — Gas; raucht an der Luft. Wird bei + 10,5° (und 750 mm Druck) flüssig. Brennt mit blauer Flamme. Riecht wie $COCl_2$. Löslich in 20 Vol. Wasser. Wirkt auf Wasser, Alkohole u. s. w. wie Acetylchlorid, nur langsamer.

2. Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$.

(GERHARDT, *A.* 87, 63.)

Ersetzt man in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor, so entstehen Säurechloride. Sie entsprechen den analogen Verbindungen NO_2Cl, SO_2Cl_2, $POCl_3$ der unorganischen Chemie. Man kann sie als gemischte Anhydride betrachten, entstanden durch Vereinigung der Säuren mit Chlorwasserstoff, unter Abscheidung von Wasser. Durch Wasser, und noch leichter durch Alkalien, werden die Säurechloride in HCl und die organische Säure zerlegt:

$$C_nH_{2n-1}O.Cl + H_2O = HCl + C_nH_{2n}O_2.$$

Daher können Säurechloride nicht durch bloſses Behandeln der Säuren mit Salzsäure dargestellt werden. Das frei werdende Wasser würde das gebildete Chlorid sofort wieder zersetzen. Hemmt man aber die Wirkung des Wassers, etwa durch hinzugefügtes Phosphorsäureanhydrid (FRIEDEL, *Z.* 1869, 489; vgl. BEKETOW, *A.* 109, 256), so lassen sich aus Säure und HCl (selbst bei 0° DEMOLE, *B.* 10, 1790) Säurechloride darstellen. Auf diese Weise erklärt sich auch die Bildung zusammengesetzter Aether beim Sättigen der Lösung einer Säure in einem Alkohol mit Salzsäuregas (S. 318). Es entsteht zunächst ein Säurechlorid:

$$CH_3.CO.OH + HCl = CH_3.CO.Cl + H_2O,$$

das vom Alkohol eher zersetzt wird als durch Wasser:

$$CH_3.COCl + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl.$$

Die Säurechloride sind nämlich in Wasser schwer oder unlöslich. Das Wasser wirkt daher nur langsam ein. In Alkoholen lösen sich aber die Chloride sehr leicht, und deshalb wirken Alkohole auf sie viel rascher ein als Wasser. SAPPER (*A.* 211, 210) hat übrigens durch einen direkten Versuch nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Acetylbromid auf ein äquivalentes Gemisch von Aethylalkohol und Wasser nicht blos HBr und Essigsäure, sondern auch Essigester und HBr entstehen.

Die Darstellung der Säurechloride erfolgt allgemein durch Behandeln der Säuren oder ihrer trocknen Salze mit PCl_5.

$$C_nH_{2n-1}O.HO + PCl_5 = C_nH_{2n-1}O.Cl + HCl + POCl_3.$$

Besitzt das entstandene Chlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie das gleichzeitig gebildete Phosphoroxychlorid, so wendet man zweckmäſsiger PCl_3 an (BÉCHAMP, *J.* 1855, 504):

$$2PCl_3 + 3C_2H_3O.OH = 3C_2H_3O.Cl + 3HCl + P_2O_3.$$

Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salze entstehen ebenfalls Chloride (S. 88). Man braucht zu diesem Zweck nicht erst Phosphoroxychlorid darzustellen. Man mischt gleiche Moleküle Säure und PCl_5, entfernt durch Erwärmen die gebildete Salzsäure und giebt noch 2 Mol. des trocknen (Natrium-)Salzes hinzu. — Phosphoroxychlorid wirkt auch auf die freien Säuren ein, unter Bildung von Chlorid (KANONNIKOW, *B.* 7, 1650).

Die Säurechloride sind meist flüchtige, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von niederem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Sie sind sehr reaktionsfähig. Bei der Einwirkung von Alkoholen (s. oben) entstehen zusammengesetzte Aether. Ammoniak wirkt lebhaft ein unter Bildung von Säureamiden. Mit Alkalisalzen organischer Säuren geben sie Säureanhydride. Zinkalkyle liefern, je nach der Art der Einwirkung, sekundäre, tertiäre Alkohole oder Ketone. Chlor wirkt, bei Gegenwart von Jod, viel leichter substituirend ein, als auf Säuren (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). Behandelt man das Gemenge einer Säure und ihres Chlorides mit Natriumamalgam, so wird das Chlorid zu Alkohol reducirt. Auf diese Weise (LINNEMANN, *A.* 161, 184) können Säuren leicht wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol übergeführt werden (BAEYER, *B.* 2, 98). Säurechloride wirken lebhaft ein auf Nitrate der schweren Metalle und erzeugen Säureanhydride. Am geeignetsten hierzu ist Bleinitrat, doch gelingt die Reaktion auch mit $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$. Sie gelingt aber nicht mit Nitraten der Erden (LACHOWICZ, *B.* 18, 2993). In gleicher Weise wirken Säurechloride auf Carbonate ($PbCO_3$, $CuCO_3$, K_2CO_3, $BaCO_3$, $ZnCO_3$) ein, nur erhält man sofort Salze der Säuren, weil die gebildeten Anhydride sich alsbald mit den Carbonaten weiter umsetzen. $2C_3H_5OCl + K_2CO_3 = (C_3H_5O)_2O + 2KCl + CO_2$ und $(C_2H_3O)_2O + K_2CO_3 = 2C_2H_3O_2.K + CO_2$. Aus demselben Grunde entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Oxyde (CuO, ZnO, PbO, HgO—BaO, Fe_2O_3, Sb_2O_3 wirken nicht ein) ebenfalls sofort Salze der organischen Säuren (LACHOWICZ). Auch aus $NaNO_2$ und Säurechloriden entstehen Säureanhydride.

Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entwickeln die Säurechloride Salzsäure und hinterlassen Produkte, aus welchen Wasser Ketone $C_nH_{2n}O$ abscheidet. Alkohole zerlegen jene Produkte unter Bildung von Ketonsäureestern und Acetonen. Beim Behandeln von Säurechloriden, gelöst in absolutem Aether, mit Natriumamalgam entstehen Ester. $4C_3H_7.COCl + 4Na = \frac{C_3H_7.C.O.C_4H_7O}{C_3H_7.\ddot{C}.O.C_4H_7O} + 4NaCl$.

Im Nachfolgenden sind nur die Chloride der Carbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ behandelt. In den sauren Estern mehrbasischer (unorganischer) Säuren kann das Hydroxyl in gleicher Weise durch Chlor ersetzt werden. Es resultiren dann Esterchloride, z. B. $Cl.SO_2.OC_2H_5$, $Cl_2.PO.OC_2H_5$, $Cl_2.P.OC_2H_5$, $Cl_2.Si(OCH_3)_2$. Diese Verbindungen sind bei den betreffenden Estern abgehandelt.

Die Chloride der Sulfonsäuren, z. B. $CH_2Cl.SO_2Cl$, $CCl_3.SO_2Cl$, $C_2H_5.SO_2Cl$ werden ebenso dargestellt und verhalten sich, im Allgemeinen, wie die Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ u. s. w. Auch diese Chloride sind bei den betreffenden Säuren beschrieben.

Wärmetönung bei der Zersetzung der Säurechloride durch Wasser: Berthelot, Luginin, *A. ch.* [5] 6, 289; Luginin, *A. ch.* [5] 6, 311.

Verhalten der Säurechloride gegen $AlCl_3$: s. Acetylchlorid.

1. Essigsäurechlorid (Acetylchlorid) $C_2H_3O.Cl = CH_3.COCl$. *D.* Man giefst allmählich 6 Thle. PCl_3 zu 9 Thln. Eisessig, erwärmt gelinde, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, und destillirt aus dem Wasserbade.

Erstickend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 50,9° (kor.); spec. Gew. = 1,13773 bei 0°/4° (Thorpe, *Soc.* 37, 188). Siedep.: 51—52° bei 720 mm; spec. Gew. = 1,1051 bei 20°/4° (Brühl, *A.* 203, 14). PCl_5 wirkt bei 190° leicht ein unter Bildung von $CH_2Cl.COCl$ (Samosadsky, *Z.* 1870, 105), $CCl_3.COCl, C_2H_3Cl_3$ und C_2Cl_6 (Hübner, *A.* 120, 330; vgl. Frederici, *B.* 11, 1971; Michael, *J. pr.* [2] 35, 95). Zink wirkt reducirend, indem sich Acetylid $C_{16}H_{18}O_4$ bildet, das aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirt (Tommasi, Quesneville, *J.* 1873, 534). Wird von Pyridin oder Pikolin in HCl und Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ zerlegt. Liefert mit Chloraluminium eine Verbindung $C_6H_7O_3AlCl_4$ (s. u.).

Verbindungen des Acetylchlorids. — $TiCl_4.C_2H_3OCl$. Gelbe Oktaëder. Schmelzpunkt: 25—30° (Bertrand, *Bl.* 33, 403). Raucht an der Luft; wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile. Löslich in CS_2.

Verbindung $C_6H_7O_3AlCl_4 = (CH_3.CO)_2.CH.CCl_2.OAlCl_2$. *B.* Scheidet sich aus, beim allmählichen Eintröpfeln von 91 g $AlCl_3$ in ein (auf dem Wasserbade) erwärmtes Gemisch aus 158 g Acetylchlorid und 522 g $CHCl_3$ (Combes, *A. ch.* [6] 12, 204). $3C_2H_3OCl + AlCl_3 = C_6H_7O_3AlCl_4 + 2HCl$. — Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 100°. Höchst unbeständig. Wird von Wasser heftig zerlegt in CO_2, Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, HCl und Thonerde. Alkohol wirkt lebhaft ein und erzeugt Essigäther $C_2H_3O_2.C_2H_5$, Acetessigester $C_4H_5O_3.C_2H_5$, Diacetylessigester $C_6H_7O_4.C_2H_5$ und ein Aluminiumsalz des letzteren.

2. Propionsäurechlorid (Propionylchlorid) $C_3H_5O.Cl = C_2H_5.CO.Cl$. Siedep.: 80° (Sestini, *Bl.* 11, 470); 77,8—78,3° (bei 723,7 mm); spec. Gew. = 1,0646 bei 20°/4° (Brühl, *A.* 203, 14).

3. Buttersäurechloride C_4H_7OCl. 1. ***Normalbutyrylchlorid*** $CH_3(CH_2)_2.COCl$. *D.* Man tröpfelt auf 96 Thle. Buttersäure 100 Thle. reines PCl_3 und destillirt dann (Burcker, *A. ch.* [5] 26, 468). — Siedep.: 100—101,5° (Linnemann. *A.* 161, 179). Spec. Gew. = 1,0277 bei 20°/4° (Brühl, *A.* 203, 19). Mit Natriumamalgam erhält man daraus Dibutyryl.

2. ***Isobutyrylchlorid*** $(CH_3)_2CH.COCl$. Siedep.: 92° (Markownikow, *Z.* 1866, 501). Spec. Gew. = 1,0174 bei 20°/4° (Brühl, *B.* 203, 20).

4. Valeriansäurechloride C_5H_9OCl. 1. ***Isovalerylchlorid*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.COCl$. Siedep.: 113,5—114,5° bei 725,7 mm. Spec. Gew. = 0,9887 bei 20°/4° (Brühl, *A.* 203, 24). Spec. Gew. = 1,005 bei 6° (Béchamp, *J.* 1856, 429).

2. ***Trimethylessigsäurechlorid*** $(CH_3)_3.C.COCl$. Siedep.: 105—106° (Butlerow).

5. Capronsäurechloride $C_6H_{11}OCl$. 1. ***Normalcapronylchlorid*** $CH_3.(CH_2)_4.COCl$. Siedep.: 136—140° (Béchamp, *A.* 130, 364).

2. ***Dimethyläthylessigsäurechlorid*** $(C_2H_5)C(CH_3)_2.COCl$. Siedep.: 132° (Wyschnegradsky, *A.* 178, 105).

3. ***Diäthylacetylchlorid*** $(C_2H_5)_2.CH.COCl$. Flüssig. Siedep.: 134—137° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 189).

6. Oenanthylchlorid $C_7H_{13}O.Cl$. Siedep.: 145°; 77° bei 23 mm (KRAFFT, *B.* 19, 2987). Siedep.: 170° (BÉHAL, *Bl.* [3] 6, 133).

7. Caprylsäurechlorid $C_8H_{15}O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 83° bei 15 mm (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2384).

8. Pelargonsäurechlorid $C_9H_{17}O.Cl$. Siedep.: 220° (CAHOURS, *J.* 1850, 402); 98° bei 15 mm (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2384).

9. Caprinsäurechlorid $C_{10}H_{19}O.Cl$. Siedep.: 200—220° (GRIMM, *A.* 157, 272); 114° bei 15 mm (KRATFT, KÖNIG, *B.* 23, 2385).

10. Laurylchlorid $C_{12}H_{23}O.Cl$. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei —17°. Siedep.: 142,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

11. Myristylchlorid $C_{14}H_{27}O.Cl$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —1°. Siedep.: 168° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

12. Palmitinsäurechlorid $C_{16}H_{31}O.Cl$. Schmelzp.: 12°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 192,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1319; vgl. VILLIERS, *B.* 9, 1932).

13. Stearylchlorid $C_{18}H_{35}O.Cl$. Krystallmasse. Schmelzp.: 23°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

14. Arachinsäurechlorid $C_{20}H_{39}O.Cl$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 66—67°. Sehr unbeständig (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

15. Lignocerinsäurechlorid $C_{24}H_{47}O.Cl$. Gelbliche Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 48—50° (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1720). Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn.

3. Säurebromide $C_nH_{2n-1}O.Br$.

Darstellung und Verhalten genau wie bei den Säurechloriden.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Säurebromide durch Wasser ist annähernd gleich jener der Säurechloride durch Wasser (BERTHELOT, LUGININ; LUGININ).

1. Essigsäurebromid (Acetylbromid) $C_2H_3O.Br$. *D.* 33 Thle. rother Phosphor werden mit 90 Thln. Eisessig übergossen und 240 Thle. Brom zugetröpfelt (GAL, *A.* 129, 53). Nach HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 83) nimmt man 1 Thl. Phosphor, 15 Thle. Essigsäure und 40 Thle. Brom. — Siedep.: 81° (RITTER, *A.* 95, 208). Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entstehen die Bromide der gebromten Essigsäuren (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 23, 1688.

2. Propionsäurebromid $C_3H_5O.Br$. Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,465 bei 14° (SESTINI, *Bl.* 11, 468). Siedep.: 104—106° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 81). Siedep.: 103,5—104° (i. D.); spec. Gew. = 1,52 bei 9,5° (LOBRY, *R.* 3, 389).

3. Butyrylbromide $C_4H_7O.Br$. 1. ***Normalbutyrylbromid.*** Siedep.: 128° (BERTHELOT, *J.* 1857, 344).

2. ***Isobutyrylbromid.*** Siedep.: 116—118° (KASCHIRSKY).

4. Isovalerylbromid $C_5H_9Br.O = (CH_3)_2.CH.CH_2.COBr$. Siedep.: 143° (SESTINI, *Bl.* 11, 470).

4. Säurejodide $C_nH_{2n-1}O.J$.

B. Durch Destillation der wasserfreien Alkalisalze mit Jodphosphor (CAHOURS, *A.* 104, 111). Aus den Säurechloriden mit krystallisirtem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 272). Verhalten wie bei den Säurechloriden.

1. Essigsäurejodid (Acetyljodid) $C_2H_3O.J$. *B.* 1 Thl. Phosphor wird mit $3^3/_4$ Thln. Essigsäureanhydrid übergossen, und dann werden allmählich 5 Thle. Jod zugefügt. Aus Acetylchlorid und krystallisirtem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 272). — Braune Flüssigkeit von erstickendem Geruch; raucht stark an der Luft. Siedep.: 108°; spec. Gew. = 1,98 bei 17° (GUTHRIE, A. 103, 335).

2. Propionsäurejodid $C_3H_5O.J$. Siedep.: 127—128° (SESTINI, *Bl.* 11, 469).

3. Normalbutyryljodid $C_4H_7O.J$. Siedep.: 146—148° (CAHOURS, *A.* 104, 111).

4. Isovaleryljodid $(CH_3)_2.CH.CH_2.COJ$. Siedep.: 168° (CAHOURS).

5. Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$.

Die Anhydride unterscheiden sich von den Säuren durch die Elemente des Wassers, doch können aus Säuren, durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5), nur geringe Mengen Anhydrid gebildet werden. Die Anhydride entstehen aber sehr leicht bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkalisalze der Säuren (GERHARDT, *A.* 87, 149). $C_nH_{2n-1}O.Cl + C_nH_{2n-1}O.ONa = (C_nH_{2n-1}O)_2O + NaCl$. Die Darstellung fällt daher zuweilen mit jener der Säurechloride zusammen. Gewinnt man nämlich Letztere unter Anwendung von Alkalisalzen, so braucht nur, für den vorliegenden Zweck, die doppelte Menge an Salz genommen zu werden. $POCl_3 + 4C_nH_{2n-1}O_2Na = 2(C_nH_{2n-1}O)_2O + NaPO_3 + 3NaCl$.

Durch Erwärmen der Säurechloride mit Säuren lassen sich ebenfalls sehr zweckmäfsig Säureanhydride darstellen (LINNEMANN, *A.* 161, 169).

Säureanhydride entstehen ferner: 1. beim Zusammenbringen von Säurechloriden mit Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* 17, 1281; 18, 2890). $2C_2H_3O.Cl + Pb(NO_3)_2 = (C_2H_3O)_2O + PbCl_2 + N_2O_4 + O$. Ebenso wirkt Natriumnitrit (MINUNNI, CARBETTI, *G.* 20, 655). $2C_7H_5O.Cl + 2NaNO_2 = (C_7H_5O)_2O + 2NaCl + N_2O_3$. 2 Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzte Salze der Säuren (HENTSCHEL, *B.* 17, 1285). $2C_2H_3O_2.Na + CO.Cl_2 = 2NaCl + (C_2H_3O)_2O + CO_2$.

Die Anhydride sind flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von höherem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Ihr Verhalten entspricht ganz dem der Säurechloride. Durch Wasser gehen sie langsam, rascher durch Alkalien, in Säuren über. Mit Alkohol bilden sie zusammengesetzte Aether, mit Ammoniak Säureamide.

$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH \text{ und}$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2C_2H_5.OH = 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O.$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O_2.NH_4.$$

Durch Natriumamalgam werden die Anhydride zu Alkoholen reducirt (LINNEMANN, *A.* 148, 249). Die Anhydride verbinden sich mit wasserfreien Oxyden (CaO, BaO, PbO, HgO), beim Erhitzen über 100°, zu Salzen. Buttersäureanhydrid liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether $(C_2H_5)_2O$ auf 100° etwas Buttersäureester (J. BÉCHAMP, *A. ch.* [5] 12, 507). Beim Erwärmen mit Vitriolöl resultiren Sulfonsäuren: $(C_2H_3O)_2O + H_2SO_4 = SO_3H.CH_2.CO_2H + C_2H_4O_2$.

Wirken Säurechloride auf die Salze einer anderen Säure ein, so entstehen gemischte Anhydride. Besonders leicht gelingt dies mit dem Chlorid der Benzoësäure $C_7H_5O.Cl$ (Benzoylchlorid). Die gemischten Anhydride dieser Säure zerfallen sämmtlich bei der Destillation: $2C_2H_3O.O.C_7H_5O = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O$. Da nun das Anhydrid der Benzoësäure nicht flüchtig ist, so ergiebt sich aus dieser Reaktion folgendes Verfahren zur Darstellung einfacher Säureanhydride: man destillirt ein Alkalisalz der Säure mit Benzoylchlorid (GERHARDT). $2C_2H_3O_2.Na + 2C_7H_5O.Cl = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$. Gemischte Essigsäureanhydride erhält man auch durch $^1/_4$—$^1/_2$stündiges Kochen von organischen Säuren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 20, 3188). Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Sodalösung entfernt. Ammoniak und Phenylhydrazin liefern mit den gemischten Anhydriden wesentlich Derivate des kohlenstoffreicheren Säureradikals. $C_2H_3O.O.C_7H_5O + NH_3 = NH_2.C_7H_5O + C_2H_3O.OH$. — $C_6H_5.N_2H_3 + C_2H_3O.OC_5H_9O = C_6H_5.N_2H_2.C_5H_9O + C_2H_4O_2$.

1. Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ existirt nicht. Benzoylchlorid wirkt auf Natriumformiat nach der Gleichung: $CHO_2.Na + C_7H_5OCl = CO + C_7H_5O.OH + NaCl$ (GERHARDT). $COCl_2$ wirkt auf Natriumformiat bei 140° nach der Gleichung: $2Na.CHO_2 + COCl_2 = CH_2O_2 + CO + CO_2 + 2NaCl$ (OTTO, *B.* 21, 1267).

2. Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid) $C_4H_6O_3 = (CH_3.CO)_2O$. *B.* Siehe oben. Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Essigsäure (GAL, ETARD, *B.* 9, 444). Aus Acetylchlorid und BaO bei 100° (GAL). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff auf 165° (BROUGHTON, *Z.* 1865, 306). $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2 = 2(C_2H_3O)_2O + 2PbS + CO_2$. — *D.* Man tropft 1 Mol. $POCl_3$ auf 4 Mol. Natriumacetat und destillirt (GERHARDT). — Man destillirt 1 Mol. $C_2H_3O_2Na$ mit 1 Mol. Acetylchlorid. — Man digerirt gleiche Moleküle Eisessig und Acetylchlorid (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 192).

Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137,9° (kor.); spec. Gew. = 1,0969 bei 0°; = 1,0799 bei 15,2° (KOPP, *A.* 94, 293). Siedep.: 44,6° bei 15,02 mm; 53,4° bei 25,86 mm; 59,0° bei 33,7 mm; 62,6° bei 41,24 mm; 68,2° bei 53,04 mm; 81,2° bei 105,46 mm; 136,4° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2481). Molekularwärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 12, 534; Wärmetönung bei der Zersetzung durch Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [5] 6, 294. Salzsäuregas wirkt bei 100° lebhaft ein, indem Essigsäure und Acetylchlorid entstehen (GAL, *A. ch.* [3] 66, 187). $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH$. Chlor und Brom wirken bei 100° ebenfalls leicht ein nach der Gleichung: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_2Cl.CO_2H + C_2H_3O.Cl$ (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1687. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Aceton (JAHN, *M.* 1, 696). PCl_5 erzeugt Acetylchlorid (RITTER, *A.* 95, 208). Gepulvertes Chlorzink wirkt bei 100° ein unter Bildung von Essigsäure und einem braunen Huminkörper $(C_4H_2O)_X$ (BAUER, *J.* 1861, 438). Zerfällt, beim Erhitzen mit (festem) Chloraluminium, unter Abscheidung von Acetylchlorid. $3(C_2H_3O)_2O + AlCl_3 = 3C_2H_3OCl + Al(C_2H_3O_2)_3$ (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 116).

Bestimmung von Essigsäureanhydrid, neben freier Essigsäure. Beim Versetzen eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure, von nicht mehr als 40 Thln. Säure auf 60 Thle. Anhydrid, mit Anilin, vereinigt sich genau die Hälfte des Anhydrids mit Anilin zu Acetanilid $(C_2H_3O)_2O + 2C_6H_5.NH_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_5 + C_2H_4O_2.C_6H_5(NH_2)$. Die Säure des Anilinacetats lässt sich durch Titriren mit Barytwasser bestimmen (MENSCHUTKIN, WASILJEW, *Ж.* 21, 190).

Geschwindigkeit der Säurebildung aus Essigsäureanhydrid und Wasser: MENSCUTKIN, WASILJEW, *Ж.* 21, 192. Die Geschwindigkeit der Reaktion steigt mit zunehmender Menge des angewandten Wassers und mit steigender Temperatur. Bei Anwendung gleicher Thle. Wasser und Essigsäureanhydrid und bei 19° sind in ca. 6 Stunden 50% des Anhydrids in Säure übergegangen; beendet ist die Reaktion erst nach 11 Tagen.

Verbindungen. $(C_2H_3O)_2O + 2C_2H_3O_2.K$. Entsteht beim Auflösen von trocknem Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid bei 100°. — Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Kaliumacetat (GERHARDT). — $SnO_2.2(C_2H_3O)_2O$. Entsteht beim Erhitzen von getrockneter Metazinnsäure mit Essigsäureanhydrid auf 165° (LAURENCE, *J.* 1872, 492). — Lange Nadeln. — Beim Waschen mit Aether hinterbleibt die Verbindung $SnO_2.(C_2H_3O)_2O$.

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Chlor) $C_2H_3ClO_2 = CH_3.CO.OCl$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 113; *J.* 1862, 240). *B.* Essigsäureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid verbinden sich bei 0° zu einer, nur in der Kälte und im Dunkeln beständigen, Flüssigkeit. $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O = 2C_2H_3O.OCl$. Wasser spaltet die Verbindung sofort in Essigsäure und HClO. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Lichte zersetzt sie sich allmählich und bei 100° explosionsartig in Essigsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff. Metalle (Hg, Zn) wirken ein unter Bildung von Acetaten. Verbindet sich direkt mit Aethylen zu Chloräthylacetat $C_2H_3O_2.C_2H_4.Cl$. Durch Brom oder Jod wird Chlor ausgeschieden, indem Unterbromig-Essigsäureanhydrid u. s. w. entstehen.

ARONHEIM (*B.* 12, 26) vermochte diese Verbindung und ebenso das „essigsaure Jod“, nicht zu erhalten.

Unterjodig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Jod) $C_2H_3O_2J$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorjod auf trocknes Natriumacetat, lässt sich aber nicht isoliren. Leitet man Cl_2O in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, so scheiden sich zunächst gelbe Nadeln $J(C_2H_3O_2)_2Cl$ aus. Diese sind eine Verbindung von essigsaurem Chlor und Jod $(C_2H_3O_2.Cl + C_2H_3O_2.J)$, welche durch Wasser sofort in Essigsäure, Chlorjod, HCl und HJO_3 gespalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf 100° tritt Zersetzung in Jodessigsäure, Acetylchlorid, Methylacetat und CO_2 ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 482, 590).

Aus $(C_2H_3O)_2O$, Jod und mehr Cl_2O erhält man farblose Prismen von $(C_2H_3O)_3O_2J = (C_2H_3O)_2O.C_2H_3O_2J$. Dieser Körper zerfließt rasch an der Luft unter Jodabscheidung. Bei 100—140° explodirt er. Kupfer spaltet ihn in Acetat und Jodkupfer. — Als Endprodukt der Einwirkung von Cl_2O auf das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Jod entsteht die Säure $C_6H_9ClO_6$.

Schweflig-Essigsäureanhydrid $C_4H_6SO_5 = (C_2H_3O)_2SO_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und Bleisulfit (TOMMASI, *B.* 7, 826). — Stark riechende Flüssigkeit; wird durch Wasser in Essigsäure und SO_2 gespalten.

Acetylphosphorige Säure $C_2H_5PO_4 = C_2H_3O_2.P(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von $P(OH)_3$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WEDENSKY, *Ж.* 20, 31). — Kleine Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr zerfliefslich.

Acetylpyrophosphorige Säure $C_2H_6P_2O_6 + 2H_2O = P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$. *B.* Gleiche Moleküle Acetylchlorid und phosphorige Säure werden 50 Stunden lang auf 120° erhitzt (MENSCHUTKIN, *A.* 133, 317). — Krystallinische Masse, die bei 100° das Krystallwasser verliert und sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzt. — $K_2.P_2H(C_2H_3O)O_5 + 2^1/_2 H_2O$. In Wasser sehr lösliche, schief-rhomische Krystalle. — $Ba.P_2H(C_2H_3O)O_5$. Niederschlag. — $Pb.P_2H(C_2H_3O)O_5$. Niederschlag.

Acetylpyrophosphorsaures Baryum $C_2H_4P_2O_8.Ba + 2H_2O = Ba.P_2H(C_2H_3O)O_7 + 2H_2O$ erhält man als krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren schwer löslichen Niederschlag, durch Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorigsaurem Baryum mit einer Lösung von BaO_2 in verdünnter HCl (MENSCHUTKIN, *A.* 136, 254). Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr leicht aber beim Schmelzen mit KHO oder Na_2CO_3.

Diacetylphosphorsäure $C_4H_9PO_7 = PH_3(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Aus Acetylchlorid und Silberphosphat (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 170). — Zähe Flüssigkeit; zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Essigsäure und H_3PO_4. — $Ca.PH(C_2H_3O)_2O_5 + 2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz wird durch Fällung erhalten.

Kiesel-Essigsäureanhydrid $C_8H_{12}SiO_8 = Si(C_2H_3O)_4O_4$. *B.* Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 174). — Krystallinische Masse, zieht rasch Wasser an und zersetzt sich mit Wasser heftig in Essigsäure und gelatinöse Kieselerde. Schmelzp.: 110°; Siedep.: 148° bei 5—6 mm. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Körper bei 160—170° in $(C_2H_3O)_2O$ und SiO_2. Alkohol zerlegt ihn in Essigäther und Kieselerde; Ammoniakgas in Acetamid und Kieselerde.

Kieselsäureacetyl-Triäthylester $C_8H_{18}SiO_5 = Si(OC_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$. *B.* Aus Kieselsäuretetäthylester und Essigsäureanhydrid bei 180° (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1866, 491). — Flüssig; Siedep.: 192—197°.

Verhalten des Essigsäureanhydrids gegen As_2O_3, B_2O_3: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 438; gegen $TiCl_4$: FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 178; gegen $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$: BERTRAND, *Bl.* 33, 253; gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 177.

3. Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3 = (C_2H_5.CO)_2O$. Siedep.: 165° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 322), 168—169°; spec. Gew. = 1,0169 bei 15° (PERKIN, *J.* 1875, 520). Siedep.: 67,5° bei 17,94 mm; 72,0° bei 21,44 mm; 77,2° bei 28,06 mm; 80° bei 33,42 mm; 85° bei 44,02 mm; 167° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2481). Verbrennungswärme (flüssig) = 747,084 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192).

4. Buttersäureanhydride $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$. 1. ***Normalbuttersäureanhydrid.*** Siedep.: 191—193° (LINNEMANN, *A.* 161, 179). Spec. Gew. = 0,978 bei 15,5° (GERHARDT, *A.* 87, 156).

Unterchlorig-Buttersäureanhydrid $C_3H_7.CO_2Cl$. *B.* Aus Cl_2O und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1862, 248). — Gelbes Oel. Zerfällt mit Jod in Cl und buttersaures Jod $(C_4H_7O)_3O_3J$, das auch aus ClJ und Natriumbutyrat entsteht und in Nadeln krystallisirt.

2. ***Isobuttersäureanhydrid*** $[(CH_3)_2.CH_2.CO]_2O$. *D.* Man stellt aus 600 g Isobuttersäure und 350 g PCl_3 Isobutyrylchlorid dar, kocht das rektificirte Chlorid 12 Stunden lang mit 400 g Isobuttersäure und fraktionnirt das gebildete Anhydrid (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 850). — Flüssig. Siedep.: 181,5° bei 734 mm; spec. Gew. = 0,9574 bei 16,5°.

5. Valeriansäureanhydride $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$. 1. ***Säure aus Fuselöl.*** Siedep.: 215° (CHIOZZA, *A.* 84, 107).

Acetylisovaleriansäureanhydrid $C_7H_{12}O_3 = C_2H_3O.O.C_5H_9O$. Flüssig. Siedep.: 147—160° (AUTENRIETH, *B.* 20, 3189).

2. ***Aus Trimethylessigsäure.*** Siedep.: 190° (BUTLEROW, *A.* 173, 374).

6. Anhydride $C_{12}H_{22}O_3$. 1. ***Capronsäureanhydrid*** $(C_6H_{11}O)_2O$. Flüssig (CHIOZZA, *A.* 96, 259).

Acetylcapronsäureanhydrid $C_8H_{14}O_3 = C_2H_3O.O.C_6H_{11}O$. Flüssig. Siedep.: 165 bis 175° (AUTENRIETH, *B.* 20, 3188).

2. ***Diäthylessigsäureanhydrid*** $[(C_2H_5)_2.CH.CO]_2O$. Flüssig. Siedep.: 230° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 190).

7. Oenanthsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3 = (C_7H_{13}O)_2O$. Siedep.: 268—271°; spec. Gew. = 0,932 bei 21° (MEHLIS, *A.* 185, 371; vgl. MALERBA, *A.* 91, 102).

8. Caprylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$. Siedep.: 280—290° (CHIOZZA, *A.* 85, 229).

9. Pelargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_3 = (C_9H_{17}O)_2O$. Oel, leichter als Wasser, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei +5° (CHIOZZA, *A.* 85, 231).

10. Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3 = (C_{16}H_{31}O)_2O$. Schmelzp.: 64° (VILLIER, *B.* 9, 1932).

11. Gemischte Arachinsäureanhydride. 1. **Acetyl-Arachinsäureanhydrid** $C_{22}H_{42}O_3 = C_2H_3O.O.C_{20}H_{39}O$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 60° (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

2. **Isovaleryl-Arachinsäureanhydrid** $C_{25}H_{48}O_3 = C_5H_9O.O.C_{20}H_{39}O$. Schmelzp.: 68° (TASSINARI).

6. Superoxyde der Säuren $(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$.

Beim Behandeln von Baryumsuperoxyd mit Säureanhydriden entstehen wenig beständige Superoxyde organischer Säuren: $2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$. Wie ihre Bildung, so entspricht auch ihr Verhalten dem des Wasserstoffsuperoxydes. Es sind ölige Körper, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (BRODIE, *J.* 1863, 317).

1. Acetylsuperoxyd $C_4H_6O_4 = (C_2H_3O)_2O_2$. *D.* BaO_2 wird in eine Lösung von $(C_2H_3O)_2O$ in Aether eingetragen. — Klebrige Flüssigkeit, zersetzt sich rasch an der Luft. Bleicht Indigolösung, scheidet aus HJ Jod ab, oxydirt Manganoxydulhydrat, reducirt aber nicht CrO_3 oder $HMnO_4$.

2. Butyrylsuperoxyd $C_8H_{14}O_4 = (C_4H_7O)_2O_2$ und **Isovalerylsuperoxyd** $C_{10}H_{18}O_4 = (C_5H_9O)_2O_2$ sind in Wasser wenig lösliche Oele (BRODIE).

7. Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

a. Chlorderivate.

Chlor wirkt auf die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ substituirend ein, und zwar um so leichter, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Bei der Essigsäure muss die Einwirkung durch zugesetztes Jod oder anfängliches Arbeiten im Sonnenlicht eingeleitet, resp. beschleunigt werden. Das Chlor geht vorzugsweise an die α-Stelle (an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom), wenn die Temperatur bei der Einwirkung 100° nicht übersteigt. Bei höheren Temperaturen tritt das Chlor, in stärkerem Maſse, an die β-Stelle (ERLENMEYER, *B.* 14, 1318). Führt man in eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ zwei Atome Chlor ein, so werden, wie es scheint, wesentlich α-Säuren gebildet. $CH_3.CH_2.CO_2H + Cl_4 = CH_3.CCl_2.CO_2H + 2HCl$. Leichter als auf Säuren wirkt das Chlor auf manche Säurederivate, wie Chloride, Nitrile, ein. Durch Zerlegen dieser Körper mit Wasser werden dann ebenfalls substituirte Fettsäuren erhalten. Substituirte Säuren entstehen auch durch Erwärmen der (Ester der) Diazosäuren mit Haloïdsäuren oder Haloïden: I. $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + HCl = N_2 + CH_2Cl.CO_2 + C_2H_5$. — II. $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + J_2 = N_2 + CHJ_2.CO_2.C_2H_5$. — Eine andere Methode der Darstellung von substituirten Fettsäuren beruht in der Einwirkung von PCl_5 auf Salze der Oxysäuren. $[CH_3.CH(OH).CO_2]_2Ca + 4PCl_5 = 2CH_3.CHCl.COCl + CaCl_2 + 4POCl_3 + 2HCl$. Das entstandene Säurechlorid wird mit Alkohol (oder Wasser) zerlegt. Man erhält den Ester oder die freie gechlorte Säure. Die substituirten Fettsäuren entstehen ferner durch Anlagerung von Chlor oder Chlorwasserstoff an ungesättigte Säuren. Hierbei tritt das Chlor der Salzsäure vorzugsweise an die β-Stelle und nur in einigen Fällen, in kleinerer Menge, auch an die α-Stelle (ERLENMEYER). $CH_2:CH.CO_2H + HCl = CH_2Cl.CH_2.CO_2H$.

Die gechlorten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ sind starke Säuren, deren Salze aber wenig beständig sind. Die Lösungen derselben müssen im Vakuum verdunstet werden, da beim Kochen

gewöhnlich Zersetzung unter Bildung von Chlormetall eintritt. Das Chlor wird dabei gegen Hydroxyl ausgetauscht und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ gebildet. $C_nH_{2n-1}ClO_2 + KHO = C_nH_{2n-1}(OH)O_2 + KCl$. Schon durch anhaltendes Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser werden die einfach gechlorten Fettsäuren völlig zerlegt in HCl und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ (THOMSON, *A.* 200, 75). Diese Spaltung erfolgt aber glatt nur bei α-monohalogenisirten Säuren. Mit alkoholischer Basenlösung wird das Chlor gegen Alkoxyl ausgetauscht. $CH_3.CHCl.CO_2H + 2KHO + C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2K + KCl + 2H_2O$. — β-Halogensäuren verlieren, beim Kochen mit Wasser, HCl u. s. w. und bilden ungesättigte Säuren; daneben tritt Zerlegung in CO_2, HCl und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} ein.

γ-Halogensäuren zerfallen, beim Kochen mit Wasser, oder beim Stehen mit Sodalösung, in der Kälte, glatt in Haloïdwasserstoffsäure und ein Lakton, d. h. das Anhydrid einer γ-Oxysäure (FITTIG, *A.* 208, 116). $(CH_3)_2.CBr.CH_2.CH_2.CO_2H = (CH_3)_2.\overline{C.C_2H_4.CO}$ (—O—) $+ HBr$. Durch Behandeln mit KCN, KSH, K_2SO_3 u. a. wird in den einfachgechlorten Säuren das Chlor gegen CN, SH, SO_3H u. s. w. ausgetauscht.

αα-Dihalogensäuren (z. B. $CH_3.CH_2.CCl_2.CO_2H$) werden durch kochendes Wasser wenig angegriffen; auch alkoholisches Kali wirkt nicht sehr leicht ein und erzeugt zunächst Säuren $C_nH_{2n-3}ClO_2$ und dann Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. Aus Dichloressigsäure $CHCl_2.CO_2H$ entsteht übrigens, durch Basen, sehr leicht Glyoxylsäure $(OH)_2CH.CO_2H$. Eine analoge Reaktion ist bei der Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$ nicht ausführbar: dieselbe wird durch Alkalien in CO_2 und Chloroform zerlegt. — αβ-Dihalogensäuren werden von Wasser viel leichter angegriffen als die αα-Dihalogensäuren, es wird hierbei ein Atom Haloïd gegen OH ausgewechselt; gleichzeitig tritt Spaltung in CO_2 und halogenisirten Kohlenwasserstoff ein. Durch alkoholisches Kali können aus einer αβ-Dihalogensäure eine oder zwei isomere Monohalogensäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen. Im ersteren Falle ist das Produkt eine α-Halogensäure $C_nH_{2n-2}O_2$, im anderen entstehen zwei α-Derivate von alloisomeren Säuren (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 289).

1. Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure) $CClHO_2 = Cl.CO_2H$. Nur die Ester dieser Säure sind existenzfähig. Man erhält sie beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Alkohole (DUMAS, *A.* 10, 277). $COCl_2 + CH_4O = CClO_2.CH_3 + HCl$. Zu ihrer Darstellung muss das Produkt der Einwirkung von $COCl_2$ auf überschüssigen Alkohol sofort durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Bleibt das Gemenge einige Tage stehen, so gehen die Chlorameisenester in Kohlensäureester über. $Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + HCl$. KLEPL (*J. pr.* [2] 26, 448) empfiehlt, zur Darstellung der Ester, (durch Sb gereinigtes) Chlorkohlenoxyd in eine kleine Menge des fertigen Esters bei 0° einzuleiten und dann $^1/_3$ der Menge an Alkohol zuzusetzen. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn $COCl_2$ nicht merklich mehr absorbirt wird. Man verarbeitet nicht mehr als 150 g Alkohol auf einmal. Bequemer ist es, auf, im Kältegemisch befindliches, Phosphat so lange Alkohol einzutröpfeln, als noch Einwirkung erfolgt, und dann das Produkt in Wasser zu gießen (HENTSCHEL, *B.* 18, 1177). Auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf Perchlorameisensäureester entstehen Chlorameisenester (CLOËZ, *A.* 70, 260). $Cl.CO_2.C_2Cl_3 + 2C_2H_5.OH = Cl.CO_2.C_2H_5 + CCl_3.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$. Ebenso aus Perchloroxalsäureester (CAHOURS, *A.* 64, 314). $C_2O_4(CCl_3)_2 + 4C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2 + 4HCl$.

Verhalten der Chlorameisenester s. den Aethylester.

Methylester $C_2H_3ClO_2 = CClO_2.CH_3$. *B.* Aus $COCl_2$ und Holzgeist (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 39). Beim Einleiten von Chlor in überschüssiges, dampfförmiges Methylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 213). — Siedep.: 71,4° (kor.); spec. Gew. = 1,236 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 228). Sehr leicht durch Wasser zersetzbar.

Perchlormethylester $C_2Cl_4O_2 = CClO_2.CCl_3$. *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäuremethylester an der Sonne (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 100, 214, 305; vgl. CAHOURS, *A.* 64, 315). — Erstickend riechendes Oel. Siedep.: 127,5—128° (kor.); spec. Gew. = 1,6525 bei 14°. Zersetzt sich beim Kochen theilweise zu $COCl_2$. Wirkt lebhaft auf wasserfreies Natriumacetat ein, unter Bildung von Essigsäureanhydrid, NaCl und CO_2. Mit Holzgeist entsteht ein Körper $CCl_3O.CO_2.CH_3$ (?), der bei längerem Kochen Chlorformiat $CClO_2.CH_3$ hinterlässt. Alkohol erzeugt eine Flüssigkeit $C_4H_3Cl_3O_3$, die bei 91° (bei 42 mm) siedet. Mit Phenol entsteht Diphenylcarbonat und mit einer wässerigen Lösung von Phenolnatrium: Chlorameisensäurephenylester. Beim Kochen des Perchlormethylesters mit Potaschelösung entstehen CO_2 und KCl. Wird von einer kleinen Menge Chloraluminium glatt in CCl_4 und CO_2 zerlegt. Ammoniak wirkt heftig ein und erzeugt NH_4Cl und Harnstoff. Mit Anilin entsteht Carbanilid, das aber theilweise gleich weiter, unter Bildung von Phenylcarbimid, zerfällt. Benzol wirkt nur in Gegenwart von $AlCl_3$ ein und liefert das Chlorid $(C_6H_5)_3.CCl$, aus welchem, durch Wasser, Triphenylcarbinol hervorgeht.

Trichlormethyldichloroformiat $C_4H_3Cl_5O_4 = CH_2Cl.OCCl\langle{}^{O}_{O}\rangle CClO.CHCl_2$ (?). *B.* Bei nicht völligem Chloriren von Methylchlorformiat $CClO_2.CH_3$ an der Sonne (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 104, 470). — Heftig riechendes Oel. Siedep.: 108—109° (kor.); spec. Gew. = 1,4786 bei 14°; 1,4741 bei 27°. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Wasser, unter Bildung von CO, CO_2, HCl und Formaldehyd. Beim Durchleiten durch schwach rothglühendes Rohr werden $COCl_2$ und C_2Cl_6 gebildet. Mit Alkohol entsteht ein Körper $C_4H_3Cl_3O_4(OC_2H_5)_2$ (?). Mit Natriumäthylat entsteht schliefslich $CO_3(C_2H_5)_2$. Trocknes Natriumacetat wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $C_4H_5Cl_3O_4 + 5C_2H_3O_2.Na = (C_2H_3O)_2O + CH_2(C_2H_3O_2)_2 + C_2H_3O.OH + 5NaCl + CO + 2CO_2$. Wendet man weniger Natriumacetat als 5 Mol. an, so entstehen Acetylchlorid und Methylendiacetat. Aluminiumchlorid bewirkt langsam Spaltung in CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CO_2. Beim Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in die Lösung von 1 Thl. Trichlormethyldichloroformiat in 4 Thln. Benzol entstehen Diphenylmethan und Triphenylmethan. Anilin wirkt lebhaft ein und erzeugt Carbanilid und einen Körper $C_{16}H_{15}Cl_3N_2O_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{15}Cl_3N_2O_4 = C_4H_3Cl_3O_4(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol. Trichlormethyldichloroformiat mit 4 Mol. Anilin, beide vertheilt in Wasser (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 477). — Vierseitige Plättchen (aus Aether). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Entwickelt, bei der trocknen Destillation, Phenylcarbimid. Beim Kochen mit Wasser entsteht Carbanilid. Vitriolöl erzeugt HCl und Sulfanilsäure.

Verbindung $C_6H_7Cl_5O_6$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Methylchlorformiat $CClO_2.CH_3$, an der Sonne, wobei von Zeit zu Zeit die oberhalb 150° siedenden Theile besonders aufgefangen und beseitigt werden (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 110). Entsteht beim Behandeln von Dimethylcarbonat mit Chlor (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 479). — Flüssig. Siedep.: 179,5—180,5° (kor.); spec. Gew. = 1,5191. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von CO, CO_2, HCl und Formaldehyd.

Aethylester $C_3H_5ClO_2 = CClO_2.C_2H_5$. *D.* Auf den Boden eines 10 l fassenden Ballons von weifsem Glase wird einerseits (im Sonnenlichte) trockenes CO, andererseits trockenes Chlor in gleich raschem Strome geleitet. Das Gasgemisch wird auf den Boden eines gleich grofsen Ballons und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol geleitet (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 150). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 93,1°; spec. Gew. = 1,14396 bei 15°; Ausdehnungskoëffizient, spec. Brechungsvermögen: PAWLEWSKI, *B.* 25, 1450. Zerfällt bei vielen Reaktionen (WILM, WISCHIN) in C_2H_5Cl und CO_2. Wird von festem Chloraluminium heftig zerlegt in CO_2 und C_2H_5Cl; in Gegenwart von Benzol entsteht hierbei Aethylbenzol (RENNIE, *Soc.* 41, 33). Chlorzink bewirkt Spaltung in CO_2, C_2H_5Cl, C_2H_4 und HCl (ULSCH, *A.* 226, 281). Natrium wirkt nach der Gleichung: $2CClO_2.C_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + CO + (C_2H_5)_2CO_3$. Zinkmethyl entwickelt Aethylen u. s. w. (BUTLEROW, *J.* 1863, 474). $2CClO_2.C_2H_5 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 2CO_2$. Beim Chloriren entstehen die Derivate $CClO_2.CHCl.CH_3$, $CClO_2.CHCl.CH_2Cl$, $CClO_2.CCl_2.CH_2Cl$, $CClO_2.CCl_2.CHCl_2 + CClO_2.C_2Cl_5$. Diese Körper werden durch $AlCl_3$ in CO_2 und $C_2H_4Cl_2$ u. s. w. zerlegt. Wird von Natriumamalgam in Ameisensäure übergeführt (GEUTHER, *A.* 205, 225). Mit Alkohol setzt sich Chlorameisensäureester, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl und Kohlensäureester um. Ammoniak (und überhaupt Ammoniakderivate) wirkt lebhaft ein und bildet Carbaminsäureester; mit Harnstoff erhält man Allophansäureester. Liefert mit trockenem Kaliumcyanat bei 100° polymeres Carboxäthylcarbimid $(CO.N.CO_2.C_2H_5)_3$; und, im Rohr, bei 200° Cyanursäure-Triäthylester $(CO.N.C_2H_5)_3$. In Gegenwart von wasserfreiem Aether entsteht mit KCNO auch der Körper $(CO.N.CO_2.C_2H_5)_3$, neben kleinen Mengen einer Verbindung $C_{10}H_{15}N_3O_5$. Verwendet man wasserhaltigen Aether, so resultirt die Verbindung $C_{10}H_{15}N_3O_5$ und in Gegenwart von Alkohol Carboxäthylurethan $NH(CO_2.C_2H_5)_2$. Letzterer Körper wird auch aus Chlorameisenester und Urethan gebildet. Auf Salze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ wirkt Chlorameisenester, in Gegenwart von Alkohol ein, unter Bildung von freien Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und deren Ester. $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_3O_2.Na = NaCl + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. Je höher das Molekulargewicht der Säure ist, um so weniger bildet sich Ester (R. u. W. OTTO, *B.* 21, 1516). Mit Natriumbenzoat (und Alkohol) entstehen Benzoësäureester und Benzoësäureanhydrid (R. u. W. O.).

Chloräthylester $C_3H_4Cl_2O_2$. 1. *α-Ester* $CClO_2.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureäthylester (MÜLLER, *A.* 258, 54). — Flüssig. Siedep.: 118—119°; spec. Gew. = 1,325 bei 15°. Wird von $AlCl_3$ in CO_2 und $CH_3.CCl_2$ zerlegt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Aldehyd, CO_2 und HCl. Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht der Ester $C_2H_5O.CO.OC_2H_4Cl$; bei längerem Kochen mit viel Alkohol resultiren Diäthylcarbonat, HCl, C_2H_5Cl und Aldehyd.

2. *β-Ester* $CClO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und $COCl_2$ (NEMIROWSKY,

J. pr. [2] 31, 174). — Flüssig. Siedep.: 150—160°. Raucht an der Luft. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Mit verdünnter Kalilösung entstehen CO_2, KCl und Glykol. Liefert mit NH_3 Carbaminsäurechloräthylester und mit Anilin Phenylcarbaminsäurechloräthylester.

αβ-**Dichloräthylester** $C_3H_3Cl_3O_2 = CClO_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureester (Müller, *A.* 258, 57). — Flüssig. Siedep.: 159—160°; spec. Gew. = 1,510 bei 15°. Wird von $AlCl_3$ in CO_2 und $CHCl_2.CH_2Cl$ zerlegt. Alkohol erzeugt sofort den Ester $C_2H_5O.CO.OC_2H_3Cl_2$.

Verbindung mit dem *α*-Chloräthylester $C_6H_7Cl_5O_4 = CClO_2.C_2H_4Cl + CClO_2.C_2H_3Cl_2$. *B.* Entsteht in grofser Menge beim Chloriren von Chlorameisensäureester (Müller). — Flüssig. Siedep.: 153,5—154,5°; spec. Gew. = 1,440 bei 15°. Lässt sich durch Destillation nicht in seine Komponenten zerlegen, entsteht aber auch nicht durch Vermischen derselben.

ααβ-**Trichloräthylester** $C_3H_2Cl_4O_2 = CClO_2.CCl_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureester (Müller, *A.* 258, 58). — Flüssig. Siedep.: 169—170°; spec. Gew. = 1,584 bei 15°. Wird von $AlCl_3$ in CO_2 und $CCl_3.CH_2Cl$ zerlegt.

ααββ-**Tetrachloräthylester** $C_3HCl_5O_2 = CClO_2.CCl_2.CHCl_2$. *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureäthylester (Müller, *A.* 258, 60). — Flüssig. Siedep.: 176—177°; spec. Gew. = 1,660 bei 15°. Wird von $AlCl_3$ in CO_2, HCl und C_2Cl_4 zerlegt.

Perchloräthylester $C_3Cl_6O_2 = CClO_2.C_2Cl_5$. *B.* Beim anhaltenden Chloriren von Chlorameisensäureester (Cloëz, *A.* 60, 259; Müller, 258, 61). — Flüssig. Siedep.: 140 bis 141° bei 110 mm; spec. Gew. = 1,702 bei 15° (M.). Siedet nicht unzersetzt an der Luft bei 184—185°. Zerfällt beim Kochen theilweise in CO_2 und C_2Cl_6, $COCl_2$ und $C_2Cl_3O.Cl$. Wird von $AlCl_3$ glatt in CO_2 und C_2Cl_6 zerlegt. Auch beim Erhitzen mit Wasser entsteht hauptsächlich C_2Cl_6 und nur wenig Trichloressigsäure. Ueberschüssiger Alkohol erzeugt $CClO_2.C_2H_5$ und $C_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Mit wenig NH_3 erhält man Trichloracetamid und wenig $CHCl_3$ und C_2Cl_6; überschüssiges NH_3 erzeugt wesentlich $CHCl_3$.

Propylester $C_4H_7ClO_2 = CClO_2.C_3H_7$. 1. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 115,2° (kor.); spec. Gew. = 1,094 bei 15° (Roese, *A.* 205, 229).

2. ***Isopropylester.*** Siedep.: 94—96°; spec. Gew. = 1,144 bei 4° (Spica, *G.* 17, 168).

Dichlorpropylester $C_4H_5Cl_3O_2$. 1. ***2, 3-Dichlorpropylester*** $CClO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ und $COCl_2$ (Otto, *J. pr.* [2] 44, 22). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.

2. ***Dichlorisopropylester*** $CClO_2.CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus s-Dichlorisopropylalkohol und $COCl_2$ (Otto, *J. pr.* [2] 44, 20). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.

Isobutylester $C_5H_9ClO_2 = CClO_2.C_4H_9$. Siedep.: 128,8° (kor.); spec. Gew. = 1,053 bei 15° (Roese, *B.* 205, 230).

Isoamylester $C_6H_{11}ClO_2 = CClO_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 154,3° (kor.); spec. Gew. = 1,032 bei 15° (Roese, *A.* 205, 230).

Chlorid der Chlorameisensäure Cl.CO.Cl identisch mit $CO.Cl_2$ (Carbonylchlorid).

2. Chloressigsäuren.

Chloressigsäure $C_2H_3ClO = CH_2Cl.CO_2H$. *B.* Durch erhitzte Essigsäure wird, im Sonnenlichte, Chlor geleitet (R. Hoffmann, *A.* 102, 1). Aus Aethylen und ClO_2 (Fürst, *A.* 206, 78). Essigsäureanhydrid zerfällt durch Chlor bei 100° in Chloressigsäure und Acetylchlorid (Gal, *A.* 122, 374). $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3OCl$. — *D.* 500 ccm Essigsäure, mit so viel Wasser zersetzt, dass sie bei 0° nicht erstarrt, wird mit 50 g Jod gemengt und unter Erhitzen Chlor eingeleitet. Die durch Rektificiren gereinigte Säure hält noch etwas Jodessigsäure (Müller, *A.* 133, 156). Chlor wirkt auf, mit Jod versetztes, Acetylchlorid sehr lebhaft ein. Man zersetzt das Produkt mit der äquivalenten Menge Wasser (Jazukowitsch, *Z.* 1868, 234). Man leitet durch, auf 100° erhitztes, Essigsäureanhydrid, am Kühler, Chlorgas und lässt gleichzeitig Eisessig zutröpfeln (Hentschel, *B.* 17, 1286). $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3O.Cl$ und $C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH = HCl + (C_2H_3O)_2O$ u. s. w. Man leitet Chlorgas in ein kochendes Gemisch von Eisessig und Schwefel (Auger, Béhal, *Bl.* [3] 2, 145) oder von (100 g) Eisessig und (6—8 g) rothem Phosphor (Russanow, *Ж.* 23, 222).

Die flüssige Chloressigsäure erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; beim langsamen Erstarren bilden sich rhombische Tafeln. Schmilzt bei 62,5—63,2°; erhitzt man die geschmolzene Probe auf 67—70°, so schmilzt sie, nach dem Erstarren, bei 52—52,5°. Fügt man aber zu der erstarrten Substanz, vor dem zweiten Schmelzen, eine Spur frischer Substanz, so schmilzt die Probe wieder bei 63° (Tollens, *B.* 17, 665). Siedep.: 185—187°;

spec. Gew. = 1,3947 bei 73°. Die Säure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören die Oberhaut. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 176. Zerfließt an der Luft. Löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Zersetzt sich beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BUCHANAN, *B.* 4, 340 u. 863). Verhalten der Chloressigsäure gegen Basen: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436. Hydroxyde einwerthiger Metalle (KHO u. s. w.) zerlegen Chloressigsäure wesentlich in Chlormetall und Glykolsäure, Hydroxyde zweiwerthiger Metalle (BaH_2O_2 ...) bilden vorwiegend Diglykolsäure $C_4H_6O_5$. Ist die Base aber in Wasser schwer- oder unlöslich, so wiegt die Wirkung des Wassers vor, d. h. es entstehen HCl und Glykolsäure. Beim Kochen von Chloressigsäure mit (4 Mol.) PCl_5 entstehen C_2Cl_4 u. s. w. (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96).

Salze: HOFFMANN. — $K.C_2H_2ClO_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. — $K.C_2H_2ClO_2 + C_2H_3ClO_2$. Krystallschuppen, in Wasser schwer löslich. — $Ba(C_2H_2ClO_2)_2 + H_2O$. Prismatische Krystalle, zersetzt sich nur wenig beim Abdampfen und eignet sich daher zur Abscheidung der Chloressigsäure als Salz, zumal es in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich ist als in heißem. — $2(UrO.C_2H_2ClO_2) + Na.C_2H_2ClO_2 + 2H_2O$. Große schwefelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 2,748 bei 14° (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — $Ag.C_2H_2ClO_2$. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem, woraus es in Schuppen krystallisirt. Das trockene Salz verpufft bei 110—120° unter Bildung von Glykolid und AgCl. Erhitzt man es mit wenig Wasser, so zerfällt es rasch in AgCl und Glykolsäure; beim Kochen mit viel Wasser wird diese Zerlegung sehr verlangsamt (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 576).

Methylester $C_3H_5ClO_2 = C_2H_2ClO_2.CH_3$ (HENRY, *B.* 6, 743). — Siedep.: 130° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8); 129° (P. MEYER, *B.* 8, 1152); spec. Gew. = 1,22 bei 15°; = 1,2352 bei 19,2° (HENRY, *J.* 1885, 1329). Die wahre spec. Wärme bei t° ist = 0,3747 + $0,0_838.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 389).

Aethylester $C_4H_7ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Alkohol (WILLM, *A.* 102, 109). Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Diazoessigsäureäthylester mit Salzsäuregas (CURTIUS, *Dissertation*, München 1886, S. 62). — *D.* 200 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden sechs Stunden lang im Wasserbade erwärmt (CONRAD, *A.* 188, 218). — Siedep.: 143,5° (WILLM); 144—146; spec. Gew. = 1,1585 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 209). Siedep.: 144,5—144,9° bei 754,2 mm; spec. Gew. = 0,9925 bei 144,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 696. Die wahre spec. Wärme bei t° ist = 0,3900 + $0,0_338.t$ (R. SCHIFF). Bildet mit Ammoniak Chloracetamid. Beim Behandeln mit Natrium (und Aether) entsteht Aethoxylchloracetessigsäureäthylester $C_6H_8ClO_4.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Methylsulfid auf 100° entsteht eine Verbindung $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S$ (?) (LETTS, *J.* 1878, 686).

2-Chloräthylester $C_4H_6Cl_2O_2 = CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Aethylen und Cl_2O (MULDER, BREMER, *B.* 11, 1958). Aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Chloracetylchlorid (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Siedet nur im Vakuum unzersetzt bei 140—145° (M., B.). Siedet unzersetzt bei 197—198° (H.). Spec. Gew. = 1,317. Liefert mit KJ: $C_2H_2JO_2.C_2H_4Cl$. Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet.

ββ-**Dichloräthylester** $C_4H_5Cl_3O_2 = C_2H_2ClO_2.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Dichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* 48, 708). — Flüssig. Siedep.: 215° (kor.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,216 bei 15°.

βββ-**Trichloräthylester** $C_4H_4Cl_4O_2 = C_2H_2ClO_3.CH_2.CCl_3$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Chloracetylchlorid mit (1 Mol.) Trichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* 48, 710). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 220° (kor.) bei 767 mm; spec. Gew. = 1,25 bei 15°.

Propylester $C_5H_9ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_3H_7$. Siedep.: 161° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8). Spec. Gew. = 1,1096 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). Siedep.: 162,3—162,5° bei 777,5 mm; wahre spec. Wärme bei t = 0,4067 + $0,0_338.t$ (R. SCHIFF).

Normalbutylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_4H_9$. Siedep.: 175°; spec. Gew. = 1,103 bei 0°; = 1,081 bei 15° (GEHRING, *Bl.* 46, 147).

Isoamylester $C_7H_{13}ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 190° bei 751,5 mm; spec. Gew. = 1,063 bei 0° (HUGOUNENQ, *Bl.* 45, 329).

Oktylester $C_{10}H_{19}ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_8H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 234°; spec. Gew. = 0,9904 (GEHRING, *Bl.* 47, 960).

Allylester $C_5H_7ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_3H_5$. Siedep.: 163,7—164° bei 765,5 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,3888 + $0,0_838.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

Chloracetylchlorid $C_2H_2Cl_2O = CH_2Cl.COCl$. *B.* Aus Acetylchlorid und Chlor im Sonnenlicht (WÜRTZ, *A.* 102, 95); aus Acetylchlorid, Chlor und Jod (JAZUKOWITSCH, *Z.*

1868, 234). — *D.* Man lässt PCl_3 auf, bis 101° erhitzte, Chloressigsäure tropfen (WILDE, *A.* 130, 372). — Siedep.: 105—106°; spec. Gew. = 1,495 bei 0° (WÜRTZ). Giebt mit Zinkmethyl Methylisopropylcarbinol.

Chloracetylbromid $C_2H_2ClBrO = CH_2Cl.COBr$. *D.* Zu 94 Thln. Chloressigsäure und 15 Thln. rothem Phosphor bringt man allmählich 160 Thle. Brom (WILDE, *A.* 132, 173; GAL, *A.* 132, 180). — Siedep.: 127° (133—135° G.); spec. Gew. = 1,913 bei 9°.

Essigchloressigsäureanhydrid $C_4H_5ClO_3 = CH_2Cl.CO_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Natriumacetat und Chloracetylchlorid (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032). — Siedep.: 120° bei 110 mm. Siedet unter Zersetzung bei 168—170° (an der Luft). Spec. Gew. = 1,201 bei 21°.

Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2 = CHCl_2.CO_2H$. *B.* Beim Chloriren von Essigsäure (MAUMENÉ, *A.* 133, 154; MÜLLER, *A.* 133, 159). Perchloräthylen und Natriumalkoholat geben bei 120° Dichloressigester (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5ONa + H_2O = CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl + HCl$. Aus Chloral und Cyankaliumlösung (WALLACH, *A.* 173, 295). $CCl_3.CHO + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2H + KCl + CNH$. Wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressigester. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Phloroglucin (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 132; ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1476). Beim Behandeln von Hexachlortriketohexylen $C_6Cl_6O_3$ mit Wasser (ZINCKE, KEGEL). Beim Erwärmen von Trichlormilchsäure oder deren Aethylester mit überschüssigem Baryt oder Natron (PINNER, *B.* 18, 757). Bei der Einwirkung einer konc. Lösung von NaClO auf Pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1764). — *D.* Man kocht 84 g gelbes Blutlaugensalz, 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser ein bis zwei Stunden lang am Kühler, filtrirt, wäscht mit 200 ccm kochendem Wasser und kocht, bis alles Blutlaugensalz zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsaure Kalium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, *B.* 10, 1526). Man trocknet es und zerlegt es in einer Röhre durch Salzsäuregas (WALLACH, *B.* 9, 1212).

Wird unter 0° fest und schmilzt bei —4°. Siedep.: 189—191°. Spec. Gew. = 1,5216 bei 15° (MAUMENÉ). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 177. Wird beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° langsam zersetzt. Etwas rascher wirken Natron und Baryt. Beim Erhitzen mit (½ Mol.) Silberoxyd (s. dichloressigsaures Silber) und wenig Wasser tritt viel schneller Zerlegung in AgCl und Glyoxylsäure ein (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 583). Bei 20-stündigem Kochen mit (4 Mol.) PCl_5 werden C_2Cl_4, $CCl_3.COCl$ u. s. w. gebildet (MICHAEL, *Am.* 9, 215). Verhalten gegen p-Toluidin (siehe dieses). — Das Kaliumsalz $K.C_2HCl_2O_2$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern (WALLACH). Es zerfällt bei der trockenen Destillation nach der Gleichung: $2K.C_2HCl_2O_2 = C_2H_2Cl_2O_2$ (Dichloressigsäure) $+ 2KCl + C + CO_2$ (FRIEDRICH, *A.* 206, 254). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Reichlich löslich in Wasser und siedendem Weingeist. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien, kleinen Nadeln (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 585). — $2UrO.C_2HCl_2O_2 + Na.C_2HCl_2O_2$ (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — $Ag.\bar{A}$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, schwärzt sich schnell am Lichte (BECKURTS, OTTO). Das trockene Salz zerfällt bei 80° heftig in AgCl, Dichloressigsäure-Glyoxylsäureanhydrid und wenig CO und CO_2. Beim Kochen mit wenig Wasser zersetzt es sich in AgCl, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure.

Methylester $C_3H_4Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.CH_3$. Siedep.: 142—144° (WALLACH, *A.* 173, 299). Spec. Gew. = 1,3808 bei 19,2° (HENRY, *J.* 1885, 1329). Siedep.: 143,3° bei 764,5 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,3032 + 0,0_338.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 378).

Aethylester $C_4H_6Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_2H_5$. *D.* Man fügt zu einer Lösung von 50 g Chloralhydrocyanid in absolutem Alkohol allmählich eine möglichst koncentrirte Lösung von 16 g KOH. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser gefällt (WALLACH, *B.* 10, 1527). — Aequivalente Mengen Chloralhydrocyanid und trockenes Natriumacetat werden mit Alkohol gelinde erwärmt (WALLACH, *B.* 10, 2123). — Flüssig. Siedep.: 156° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,2821 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). Siedep.. 157,7° bei 754,6 mm; spec. Gew. = 1,0915 bei 157,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,3215 + 0,0_338.t$ (R. SCHIFF). Geht, beim Behandeln mit Silber oder Natrium, in Maleïnsäureester $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ über. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium, in dichloressigsaures Kalium und dann in Essigsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 11, 496 und 1044), und mit alkoholischem Kali glatt in Glykolsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 14, 1066).

β-**Chloräthylester** $C_4H_5Cl_3O_2 = CHCl_2.CO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Bei langsamer Einwirkung von (1 Mol.) $CHCl_2.COCl$ auf (1 Mol.) gekühltes Glykolchlorhydrin (DELACRE, *Bl.* 48, 708). — Siedet unzersetzt bei 209—212° bei 767 mm; spec. Gew. = 1,200 bei 15°.

ββ-**Dichloräthylester** $C_4H_4Cl_4O_2 = C_2HCl_2O_2.CH_2.CHCl_2$. *B.* Aus Dichloracetylchlorid und Dichloracetylalkohol (DELACRE, *Bl.* 48, 709). — Flüssig. Siedep.: 223° bei 756 mm; spec. Gew. = 1,25 bei 15°.

βββ-**Trichloräthylester** $C_4H_3Cl_5O_2 = C_2HCl_2O_2.CH_2.CCl_3$. *B.* Aus (1 Mol.) Dichloracetylchlorid und (1 Mol.) Trichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* 48, 710). — Erstarrt nicht

im Kältegemisch. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 230—231° bei 767 mm. Spec. Gew. = 1,267 bei 15°.

Propylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_3H_7$. Siedep.: 176,7—177° bei 771 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,3335 + 0,0₃38.t. (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379).

Butylester $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_4H_9$. 1. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,182 bei 0°; = 1,169 bei 15° (GEHRING, *Bl.* 46, 148).

2. ***Isobutylester.*** Siedep.: 182—184° (WALLACH, *A.* 173, 300).

Oktylester $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_8H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 244° (GEHRING, *Bl.* 47, 960).

Allylester $C_5H_6Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_3H_5$. Siedep.: 175,6—175,8° bei 765,3 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,3244 + $0,0_338$.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

Dichloracetylchlorid $C_2HCl_3O = CHCl_2.CO.Cl$. *B.* Aus Dichloressigsäure und PCl_3 (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1618). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 107—108°. Raucht an der Luft. Liefert mit Zinkmethyl eine kleine Menge Dimethylisopropylcarbinol.

Anhydrid $C_4H_2Cl_4O_3 = (CHCl_2.CO)_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von Dichloracetylchlorid (oder $POCl_3$) auf ein Gemenge aus dichloressigsaurem Natrium und absol. Aether (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032). — Flüssig. Siedep.: 130° bei 110 mm. Kocht an der Luft, unter Zersetzung, bei 214—216°. Spec. Gew. = 1,574 bei 24°.

Essig-Dichloressigsäureanhydrid $C_4H_4Cl_2O_3 = CHCl_2.CO_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Natriumacetat und Dichloracetylchlorid (ANTHOINE, *J.* 1883, 1033). — Flüssig. Siedep.: 125—130° bei 110 mm. Siedet an der Luft unter Zersetzung bei 174—176°.

Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = CCl_3.CO_2H$. *B.* Aus Essigsäure und Chlorgas im Sonnenlichte (DUMAS, *A.* 32, 101). Bei der Oxydation des Chlorals mit rauchender Salpetersäure (KOLBE, *A.* 54, 183). Beim Einwirken von Chlor, in der Sonne, auf, unter Wasser befindliches, Perchloräthylen (KOLBE). $CCl_2:CCl_2 + 2H_2O + 2Cl = CCl_3.CO_2H + 3HCl$. — *D.* Man schmilzt 165,5 g Chloralhydrat, setzt 63 g höchst konc. Salpetersäure hinzu, gießt das Gemenge in eine offene Schale und destillirt, sobald die Reaktion vorüber ist (nach etwa 1 Stunde), aus einer Retorte (CLERMONT, *A. ch.* [6] 6, 135; JUDSON, *B.* 3, 782). Zu einer koncentrirten Lösung von (2 Mol.) Chloral gießt man die Lösung von (1 Mol.) Kaliumpermanganat, filtrirt vom Hyperoxyd ab, übersättigt mit Phosphorsäure und destillirt (CLERMONT, *B.* 9, 191). — Zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboëder. Schmelzp.: 55°. Siedep.: 195° (CLERMONT). Spec. Gew. = 1,617 bei 46°/15° (DUMAS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 177; des Li-, Na- und K-Salzes: O., *Ph. Ch.* 1, 104, 100, 103. Kaliumamalgam und Wasser bilden Essigsäure (MELSENS); ebenso KJ bei 100° (CLERMONT). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, in CO_2 und Chloroform (DUMAS; BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 589; SEUBERT, *B.* 18, 3342); ebenso beim Behandeln mit Cyankalium (BOURGOIN, *Bl.* 37, 403), oder mit tertiären Basen (Dimethylanilin, Chinolin, Pyridin) (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2664). Aus Natriumalkoholat und Trichloressigsäure entstehen NaCl, Na_2CO_3 und ameisensaures Natrium. Trichloressigester und Natriumalkoholat setzen sich erst in der Wärme um zu Orthoameisensäureester $CH(OC_2H_5)_3$, äthylkohlensaurem Natrium $Na(C_2H_5)CO_3$ und NaCl (KLEIN, *J.* 1867, 521). Kaliumsulfit erzeugt das Kaliumsalz der Sulfochloressigsäure $CHCl(SO_3K).CO_2K + 1^1/_2H_2O$ (RATHKE, *A.* 161, 166). — Die Salze der Trichloressigsäure sind meist in Wasser leicht löslich. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes treten Trichloracetylchlorid, freie Trichloressigsäure, Trichloressigsäureanhydrid, CO, CO_2, $COCl_2$, NaCl und wenig C_2Cl_6 auf (HENRY, *B.* 12, 1844).

Salze: DUMAS; CLERMONT, *J.* 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535; JUDSON. — $NH_4.C_2Cl_3O_2 + 2H_2O$. Schuppen (D.). Schmelzp.: 80°. Wird bei 160° wasserfrei. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_4Cl, $COCl_2$ und CO (MALAGUTI, *A.* 56, 287). — $NH_4.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$. Oktaëdrische Krystalle (C.). — $Li.\bar{A} + 2H_2O$. Zerfließliche Prismen (C.). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$ (C.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln (D.). Tafeln (BECKURTS, OTTO). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100°, nach der Gleichung: $2K.C_2Cl_3O_2 + H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2CHCl_3$ (SEUBERT, *B.* 18, 3342). Zerfällt, beim Erhitzen mit Brom auf 120°, in CO_2 und Bromchloroform. Mit Jod entsteht nur etwas C_2Cl_6 (HOFF, *B.* 10, 678) — $K.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$. Oktaëder (C.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 0° 26,12 Thle. und bei 20,5° 33,76 Thle. Salz (SEUBERT, *B.* 18, 3340). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° nach der Gleichung: $K.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2 + H_2O = KHCO_3 + CO_2 + 2CHCl_3$ (S.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismatische Nadeln (C.). Krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in kugeligen Aggregaten (BECKURTS, OTTO). — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (C.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Breite Blättchen (C.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen (C.). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Niederschlag: krystallisirt aus viel Wasser

in kleinen Nadeln. — Hg.Ā$_2$. Prismatische Nadeln (C.). — Pb.Ā$_2$ + H_2O. Grofse rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (charakteristisches Salz) (J.). Hält lufttrocken nur $^1/_2 H_2O$; zersetzt sich bei 100° (GARZAROLLI, *A.* 210, 70). — Tl.Ā. Prismatische Nadeln. — $Tl.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$ Oktaëder (C.). — Ni.Ā$_2$ + $4H_2O$ (C.). — Cu.Ā$_2$ + $6H_2O$ (J.). — Ag.Ā. Kleine Körner oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig in AgCl, CO_2, CO und Trichloressigsäureanhydrid. Beim Kochen mit etwas Wasser zerfällt es in AgCl, CO_2, CO, $CHCl_3$ und Trichloressigsäure (BECKURTS, OTTO).

Methylester $C_3H_3Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.CH_3$. Siedep.: 152,3—152,5° bei 765,3 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,2592 + 0,0$_3$38.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379). Siedep.: 52—54° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 124). Spec. Gew. = 1,4892 bei 19,2° (HENRY, *J.* 1885, 1329).

Der Perchloressigsäuremethylester $C_2Cl_3O_2.CCl_3$ ist identisch mit Perchlorameisensäureäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$ (s. S. 467).

Aethylester $C_4H_5Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,369 bei 15° (CLAUS, *A.* 191, 58); 166° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,3826 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). Siedep.: 167,1° bei 754,8 mm; spec. Gew. = 1,16505 bei 167,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Siedep.: 60—61° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, HASLAM). Bildungswärme: CLERMONT, *A. ch.* [6] 6, 249. Wahre spec. Wärme bei t° = 0,2778 + 0,0$_3$38.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379). Zerfällt, beim Erhitzen mit K(CN) und absolutem Alkohol, in CO_2 und Chloroform (CLAUS).

β-Chloräthylester $C_4H_4Cl_4O_2 = C_2Cl_3O_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus $CCl_3.COCl$ und $CH_2Cl.CH_2.OH$ (DELACRE, *Bl.* 48, 708). — Flüssig. Siedep.: 217° bei 766 mm; spec. Gew. = 1,251 bei 15°.

β-Dichloräthylester $C_4H_3Cl_5O_2 = C_2Cl_3O_2.CH_2.CHCl_2$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 230° bei 760 mm (DELACRE, *Bl.* 48, 709).

Trichloräthylester $C_4H_2Cl_6O_2$. 1. ***β-Derivat*** $C_2Cl_3O_2.CH_2.CCl_3$. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 24—26° (DELACRE, *Bl.* 48, 710). Siedet bei 236° bei 767 mm unter geringer Zersetzung.

2. ***αββ-Derivat*** $C_2Cl_3O_2.CHCl.CHCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von $CCl_3.COCl$ mit Dichloracetaldehyd auf 150° (DELACRE, *Bl.* 48, 715). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 226—228°.

Perchloressigsäureäthylester $C_4Cl_8O_2 = C_2Cl_3O_2.C_2Cl_5$. *D.* Man leitet anhaltend Chlor durch Essigäther, zuletzt an der Sonne, und bringt dann die Flüssigkeit in eine grofse mit Chlor gefüllte Flasche und setzt diese der Sonne aus (LEBLANC, *A. ch.* [3] 10, 200). — Nicht unzersetzt bei 245° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,79 bei 25°. Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich in HCl und Trichloressigsäure, mit Weingeist sofort in Trichloressigester und HCl. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung von Trichloracetamid. Durch eine auf 400° erhitzte Röhre geleitet, zerfällt der Ester in Trichloracetylchlorid: $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2 = 2CCl_3.COCl$. Ebenso zum Theil beim Destilliren (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 57; CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 304).

Propylester $C_5H_7Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_3H_7$. Siedep.: 187° (CLERMONT, *Bl.* 40, 302). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,2892 + 0,0$_3$38.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379).

Isobutylester $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_4H_9$. Siedep.: 187—189° (JUDSON, *B.* 3, 784).

Isoamylester $C_7H_{11}Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 217° (CLERMONT, *Bl.* 40, 302).

Oktylester $C_{10}H_{17}Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_8H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 260° (GEHRING, *Bl.* 47, 960).

Allylester $C_5H_5Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 183—184° bei 765,9 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,2806 + 0,0$_3$38.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

Trichloracetylchlorid $C_2Cl_4O = CCl_3.COCl$. *B.* Beim anhaltenden Chloriren von Aether, zuletzt an der Sonne (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 5). $(C_2H_5)_2O + 20Cl = C_2Cl_4O + C_2Cl_6 + 10HCl$. Bei der Destillation von Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$, oder von Perchloressigsäureäthylester (MALAGUTI). Aus C_2Cl_4 und SO_3 bei 150°: $C_2Cl_4 + SO_3 = C_2Cl_4O + SO_2$ oder von C_2Cl_6 und SO_3: $C_2Cl_6 + 2SO_3 = C_2Cl_4O + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 380). — *D.* Aus Trichloressigsäure und PCl_3 (GAL, *Bl.* 20, 11). Aus Acetylchlorid und 3 Mol. PCl_5 oder durch Ueberleiten von Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und P_2O_5 (FRIEDERICI, *B.* 11, 1971). — Flüssig. Siedep.: 118° (kor.); spec. Gew. = 1,6291 bei 16,2°; = 1,6564 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 189). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Alkalien wie Perchloressigester. Liefert mit Zinkmethyl Pentamethyläthol $C_2(CH_3)_5.OH$.

Bromid $C_2Cl_3BrO = CCl_3.COBr$. *B.* Aus Trichloressigsäure und PBr_3 (GAL, *J.* 1873, 536). — Flüssig. Siedep.: 143°; spec. Gew. = 1,900 bei 15° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196).

Jodid $C_2Cl_3JO = CCl_3.COJ$. *B.* Aus Trichloressigsäure und PJ_3 (GAL, *J.* 1873, 536). — Flüssig; siedet gegen 180°.

Anhydrid $C_4Cl_6O_3 = (C_2Cl_3O)_2O$. Entsteht in kleiner Menge, neben dem Chlorid, bei anhaltendem Kochen von Trichloressigsäure mit PCl_3 (BUCKNEY, THOMSEN, *B.* 10, 698), oder durch abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit P_2O_5 und mit $C_2Cl_3O.Cl$ (CLERMONT, *Bl.* 30, 505). — Flüssig. Siedep.: 222—224°. Siedet unzersetzt bei 140° bei 110 mm; spec. Gew. = 1,6908 bei 20° (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032).

Essigtrichloressigsäureanhydrid $C_4H_3Cl_3O_3 = CCl_3.CO_2.C_2H_3O$. *B.* Beim Auftröpfeln von Acetylchlorid auf ein Gemisch aus Natriumtrichloracetat und Aether (ANTHOINE, *J.* 1883, 1033). — Flüssig. Siedep.: 130° bei 110 mm; siedet an der Luft unter Zersetzung bei 182°. Spec. Gew. = 1,530 bei 20°.

3. Chlorpropionsäuren.

Monochlorpropionsäuren $C_3H_5ClO_2$. 1. α-*Säure* $CH_3.CHCl.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Calciumlaktat und PCl_5 (WÜRTZ, *A.* 107, 192). Bequemer gewinnt man das Chlorid durch Uebergiefsen von PCl_5 mit möglichst entwässerter Milchsäure (BRÜHL, *B.* 9, 35). Man giefst das rohe Chlorid in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (MAZZARA, *G.* 12, 261). Man mengt, in einem Kolben mit Kühler, je 17 g trockenen, milchsauren Kalk mit 40 g PCl_5, destillirt das gebildete Chlorid ab und zerlegt das Destillat durch die theoretische Menge Wasser. Die gebildete Chlorpropionsäure wird rektificirt (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 367). — In allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,28 bei 0° (BUCHANAN, *A.* 148, 169). Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über (ULRICH, *A.* 109, 268). — Das Silbersalz ist weit leichter in Wasser löslich, als Silberpropionat.

Methylester $C_4H_7ClO_2 = C_3H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 132,5°; spec. Gew. = 1,0750 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_5H_9ClO_2 = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 146° (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592); spec. Gew. = 1,097 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 107, 195). Siedep.: 146—147° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0869 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 24). Liefert, bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat, Milchäthyläthersäureester $C_3H_4(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$; beim Behandeln mit alkoholfreiem Natriumalkoholat entsteht daneben etwas Homoitakonsäureester $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

Chlorpropionylchlorid $C_3H_4Cl_2O = CH_3.CHCl.COCl$. Siedep.: 109—110°; spec. Gew. = 1,2394 (HENRY, *Bl.* 43, 617).

2. β-*Säure* $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid der Säure entsteht durch Vereinigen von C_2H_4 mit $COCl_2$ (LIPPMANN, *A.* 129, 81). Durch Vereinigung von Akrylsäure mit Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 163, 95). Durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Chlorwasser (RICHTER, *Z.* 1868, 451). Bei der Oxydation von salzsaurem Akroleïn (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 248). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydrakrylsäure $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit rauchender Salzsäure auf 120° (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 226). — Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 41,5° (B., O.). Schmilzt bei 35,5—41° (K.); bei 58° (R.). Schmelzp.: 37—38°; Siedep.: 203—205° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 126). Ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in HCl und Akrylsäure (K.). Die Salze zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Chlormetall.

Methylester $C_4H_7ClO_2 = C_3H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 156° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127).

Aethylester $C_5H_9ClO_2 = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 1,116 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). Wird von alkoholischem Jodnatrium kaum verändert.

β-**Chloräthylester** $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_4ClO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorpropionylchlorid und $CH_2Cl.CH_2.OH$ (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). — Flüssig. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 1,282 bei 8°.

Chlorpropionylchlorid $C_3H_4Cl_2O = CH_2Cl.CH_2.CO.Cl$. *B.* Aus β-Chlorpropionsäure und PCl_3 (HENRY, *Bl.* 43, 617). — Flüssig. Siedep.: 143—145°; spec. Gew. = 1,3307.

Dichlorpropionsäuren $C_3H_4Cl_2O_2$. 1. αα-*Säure* $CH_3.CCl_2.CO_2H$. Das Nitril der Säure entsteht durch Chloriren von Propionitril (OTTO, *A.* 132, 181). Das Chlorid entsteht aus Brenztraubensäure und PCl_5 (KLIMENKO, *B.* 3, 465; vgl. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 386). — *D.* 1 Thl. α-Dichlorpropionitril wird mit 2—3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, am Kühler, auf 120° erwärmt (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1877). — In Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, unlöslich in koncentrirter Salzsäure. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 185—190°. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das Silbersalz zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Brenztraubensäure, α-Dichlorpropionsäure und AgCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 230). $2C_3H_3Cl_2O_2.Ag + H_2O = C_3H_4O_3 + C_3H_4Cl_2O_2 + 2AgCl$.

Das trockene Silbersalz zersetzt sich heftig bei etwa 60° in AgCl, Dichlorpropion-Brenztraubensäureanhydrid $C_3H_3Cl_2O.O.C_3H_3.O$. Auch beim Kochen der Säure mit Baryt oder Erhitzen der Säure mit Wasser auf 120—150° wird Brenztraubensäure gebildet. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht aber α-Chlorakrylsäure. Beim Kochen der Säure mit Silberstaub und Benzol entstehen Dimethylfumarsäureanhydrid und αα-Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure.

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878. — $NH_4.C_3H_3Cl_2O_2$. Dünne Blättchen. — $K.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 60—70°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Ziemlich beständige Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 80°.

Methylester $C_4H_6Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.CH_3$. Siedep.: 143—144° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. *D.* Aus dem Chlorid und Alkohol (KLIMENKO, *B.* 3, 465); durch Sättigen eines Gemenges der Säure und Alkohol mit HCl (BECKURTS, OTTO); aus dem Nitril mit Alkohol und HCl. — Siedep.: 156—157° (B., O.); 160° (K.); spec. Gew. = 1,2493 bei 0°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, *B.* 5, 477).

Isobutylester $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_4H_9$. Siedep.: 183—185° (B., O., *B.* 9, 1879).

Allylester $C_6H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_3H_5$. Siedep.: 176—178° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

Chlorid $C_3H_3Cl_3O = CH_3.CCl_2.COCl$. *B.* Aus 3 Mol. αα-Dichlorpropionsäure und 2 Mol. PCl_3 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.: 105—115°.

Anhydrid $C_6H_6Cl_4O_3 = (C_3H_3Cl_2O)_2O$. *B.* Aus 6 Mol. Dichlorpropionsäure und 1 Mol. PCl_3 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.: 196—200° (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 42, 78).

2. *αβ-Säure* $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$. *B.* Aus Glycerinsäure und PCl_5 (WERIGO, OKULITSCH, *A.* 167, 49; WERIGO, WERNER, *A.* 170, 163; vgl. WICHELHAUS, *A.* 135, 253; 143, 1). Bei der Oxydation von $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (HENRY, *B.* 7, 414; WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1500). Aus α-Chlorakrylsäure und rauchender Salzsäure bei 100° (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 244). Bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). Aus α-Chlormilchsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ und rauchender Salzsäure bei 100° (MELIKOW, *Ж.* 13, 163). — *D.* 1 Mol. Glycerinsäure wird mit 3 Mol. PCl_5 zusammengebracht, das gebildete $POCl_3$ abdestillirt, der Rückstand 1 Stunde lang auf 125° erhitzt und dann mit absolutem Alkohol zerlegt. Es resultirt αβ-Dichlorpropionsäureester (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 167). — Kleine Nadeln; Schmelzp.: 50°. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (H.). Wird durch Basen leicht in HCl und β-Chlorakrylsäure gespalten. — $Pb(C_3H_3Cl_2O_2)_2.2Pb(OH)_2$ (WERIGO, OKULITSCH).

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. Siedet bei 183—184° (WERIGO, MELIKOW). Spec. Gew. = 1,2461 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 25). Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol, $BaCl_2$ und β-monochlorakrylsaures Baryum. Cyankalium wirkt auf eine alkoholische Lösung des Esters leicht ein; kocht man das Produkt mit Aetzkali, so resultiren Fumarsäure $C_4H_4O_4$ und inaktive Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 367).

3. *ββ-Dichlorpropionsäure* $CHCl_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 35—40-stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 80—85° von je 2 g β-Chlorakrylsäure mit 10 ccm Salzsäure (von 40%) (OTTO, *A.* 239, 267). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Benzol aus und verdunstet die Lösung an der Luft. — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von alkoholischem Kali in KCl und β-Chlorakrylsäure zerlegt.

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 171 bis 175° (OTTO).

Trichlorpropionsäure (?) ***(Chlorsuccsäure)*** $C_3H_3Cl_3O_2 = CH_2Cl.CCl_2.CO_2H$ (?). *B.* Beim Behandeln von Perchlorbernsteinsäureester mit koncentrirter Kalilauge (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 67, 72 u. 82). — Krystalle. Schmelzp.: 60°. — $Ag.C_3H_2Cl_3O_2$. Nadeln.

Tetrachlorpropionsäure $C_3H_2Cl_4O_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor, im Sonnenlicht, in eine Lösung von αβ-Dichlorakrylsäure in CS_2 (MABERY, SMITH, *B.* 22, 2659). — Große, rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 76°. Ziemlich löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $K.C_3HCl_4O_2$ (über H_2SO_4). Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Aeufserst unbeständig.

Tetrachlorpropionylchlorid $C_3HCl_5O = CCl_3.CHCl.COCl$. *B.* Bei 5—6-stündigem Erhitzen von Trichlormilchsäure mit 2 Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 132). —

Stechend riechendes Oel. Siedep.: 140—142° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,5631 bei 20°/4°. Wird von kaltem Wasser in HCl und Trichlormilchsäure zerlegt.

4. Chlorbuttersäuren.

Derivate der normalen Buttersäure.

Chlorbuttersäuren $C_4H_7ClO_2$. 1. *α-Säure* $CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$. *D.* Aus dem Chlorid mit Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 241). — Dicke Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich.

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 156—160°; spec. Gew. = 1,063 bei 17,5° (M., *A.* 153, 241).

Chlorid $C_4H_6Cl_2O = C_4H_6ClO.Cl$. Entsteht beim Durchleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Butyrylchlorid (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 241). — Siedep.: 129—132°. Spec. Gew. = 1,257 bei 17°.

2. *β-Säure* $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (KARETNIKOW, *Ж.* 11, 252). Bei ein- bis zweistündigem Erwärmen von Allylcyanid $C_3H_5.CN$ mit rauchender Salzsäure auf 50—60° (PINNER, *B.* 12, 2056). Beim Uebergiefsen von salzsaurem β-Chlorbutyrimidoäthyläther mit Wasser (PINNER, *B.* 17, 2008). $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).O.C_2H_5.HCl = NH_4Cl + C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. — Die Säure zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in HCl und Crotonsäure.

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 168—171° (KARETNIKOW, *Ж.* 11, 254).

Der Aethylester der (durch Chloriren von Buttersäure dargestellten) Chlorbuttersäure siedet bei 168—169° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,072 bei 0° (BALBIANO, *B.* 10, 1749). Beim Behandeln mit Kali zerfällt er in Crotonsäure und β-Oxybuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 348).

Der Aethylester, dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäurelösung mit HCl, siedet bei 168—169° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,0517 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 28).

Wahrscheinlich entsteht beim Einleiten von Chlor in siedende, mit Jod versetzte, Buttersäure direkt β-Chlorbuttersäure. Man erhält dabei eine aus Wasser in Nadeln krystallisirende Säure, die bei 98—99° schmilzt und bei 200—210° siedet (MARKOWNIKOW, *Z.* 1868, 621).

3. *γ-Säure* $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Trimethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ und KCN (HENRY, *Bl.* 45, 341). Man verseift das Nitril durch HCl. — Erstarrt in der Kälte. Schmelzp.: 10—10,5°; spec. Gew. = 1,2498 bei 10°. Wenig löslich in Wasser. Zerfällt bei 200° in HCl und das Anhydrid $C_4H_6O_2$.

Methylester $C_5H_9ClO_2 = C_4H_6ClO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 173—174°; spec. Gew. = 1,1894 bei 10° (HENRY, *Bl.* 45, 341).

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 1,1221 (HENRY).

Chlorid $C_4H_6Cl_2O = C_4H_6ClO.Cl$. Flüssig. Siedep.: 173—174°; spec. Gew. = 1,2679 bei 10° (HENRY, *Bl.* 45, 341).

Dichlorbuttersäuren $C_4H_6Cl_2O_2$. 1. *αβ-Säure* $CH_3.CHCl.CHCl.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Chlor-β-Oxybuttersäure oder von α-Chlorcrotonsäure mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) auf 100° (MELIKOW, *A.* 234, 201). Aus Iso-β-Chlor-α-Oxybuttersäure (Schmelzp.: 128°) und HCl bei 100° (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 266, 372). — Lange Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Wasser. Wird von alkoholischem Kali in HCl und α-Chlorcrotonsäure zerlegt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. Zersetzt sich oberhalb 75°. — $Zn.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Das Chlorid der αβ-Dichlorbuttersäure entsteht beim Einleiten von Chlor in Crotonaldehyd (ZEISEL, *M.* 7, 360). $CH_3.CH:CH.CHO + Cl_4 = CH_3.CHCl.CHCl.COCl + HCl$. Man zerlegt das Chlorid durch eine kalte, wässerige Lösung von $NaHCO_3$, schüttelt die Lösung mit Aether aus, übersättigt dann mit verd. H_2SO_4 und zieht wieder mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 57—59°; Siedep.: 132—133° (kor.) bei 27 mm. Siedet an der Luft unter Entwickelung von etwas HCl, bei 212—216°. Zerfliefst beim Uebergiefsen mit wenig Wasser; durch mehr Wasser erfolgt anfangs eine verschwindende Trübung und dann Abscheidung öliger Dichlorbuttersäure. Wird von Kalilauge in α- und β-Chlorcrotonsäure und HCl zerlegt. — Das Baryumsalz ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Gummi. — $Ag.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

Methylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 82,7—85,7° bei 28 mm; siedet nicht unzersetzt bei 174—180°; spec. Gew. = 1,2809 bei 0°/4°; = 1,2614 bei 18,3°/4°; = 1,2355 bei 41,1°/4° (ZEISEL).

Chlorid $C_4H_5Cl_3O = C_3H_5Cl_2.COCl$. Sehr widerlich riechende, schwach rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 67,5—71° bei 30 mm; 163,3—164,3° (kor.) bei 747 mm (ZEISEL, *M.* 7, 363).

2. *αβ-Dichlorbuttersäure (Crotonsäurechlorid)* entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Crotonsäure in CS_2 (J. WISLICENUS, *A.* 248, 283). Man verdunstet die Lösung, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus wenig Aether um. MICHAEL, BROWNE (*Am.* 9, 282) sättigen eine im Kältegemisch (aus NaCl und Eis) befindliche Lösung von 1 Thl. Crotonsäure in 40 Thln. CS_2 mit Chlor, lassen drei Tage kalt stehen, leiten wieder Chlor ein u. s. w. Der Schwefelkohlenstoff wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst, die filtrirte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Grofse, stark glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 62,5—63°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. 1 Thl. absol. Aether löst bei 10,5° 3,28 Thle. Säure (W.); fast ebenso leicht löslich in Alkohol. Wird durch wenig Wasser (1 Mol.) in ein Oel $C_4H_6Cl_2O_2 + H_2O$ verwandelt und durch viel Wasser gelöst. Wandelt sich, beim Erhitzen für sich, theilweise in Iso-αβ-Dichlorbuttersäure um. Wird durch überschüssiges Natron, in der Kälte, in HCl und α-Chlorisocrotonsäure zerlegt, während in der Wärme daneben noch α-Chlorcrotonsäure gebildet wird. Das Natriumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in gleicher Weise; daneben entstehen noch NaCl, CO_2, Chlorpropylen und etwas Propionaldehyd.

Aethylester $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 96° bei 35 mm (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 285). Liefert mit 2 Mol. alkoholischem Kali α-Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt: 98°).

3. *Iso-αβ-Dichlorbuttersäure (Isocrotonsäurechlorid).* *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isocrotonsäure in CS_2 (WISLICENUS, *A.* 248, 301). αβ-Dichlorbuttersäure (Crotonsäurechlorid) wandelt sich, bei siebenstündigem Erhitzen auf 180—185°, zur Hälfte in Iso- αβ-Dichlorbuttersäure um (WISLICENUS, *A.* 248, 339). — Flüssig. Wird durch überschüssiges Natron, in der Kälte, in HCl und α-Chlorcrotonsäure zerlegt. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entsteht eine kleine Menge $CH_3.CH:CHCl$.

4. *Dichlorbuttersäure.* *B.* Chlor wird, im Sonnenlichte, durch Buttersäure geleitet, zuletzt bei 100° (PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 434). Hierbei entsteht zugleich C_2Cl_6 (NAUMANN, *A.* 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig (PELOUZE, GÉLIS).

Trichlorbuttersäuren $C_4H_5Cl_3O_2$. 1. *ααβ-Säure* $CH_3.CHCl.CCl_2.CO_2H$. *B.* Aus Butyrchloral $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 389). — Nadeln; Schmelzp.: 60° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2337); Siedep.: 236—238° (JUDSON, *B.* 3, 785). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 194. Löslich in 25 Thln. Wasser. Das Silbersalz zerfällt, beim Kochen, nach der Gleichung: $C_4H_4Cl_3AgO_2 = AgCl + CO_2 + C_3H_4Cl_2$ (Siedep.: 78°). Durch Zinkstaub und Wasser geht die Säure in α-Chlorcrotonsäure $CH_3.CH:CCl.CO_2H$ über.

Salze: JUDSON; GARZAROLLI, *A.* 182, 185. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$ (bei 100°). Schuppen. — $Ca.\bar{A}_2$. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser (G.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_6H_9Cl_3O_2 = C_4H_4Cl_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 212° (JUDSON, *B.* 3, 787).

Chlorid $C_4H_4Cl_3O.Cl$. *B.* Aus der Säure und PCl_3 (JUDSON, *B.* 3, 787). — Siedep.: 162—166°.

2. *ααγ-Säure* $CH_2Cl.CH_2.CCl_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte (NATTERER, *M.* 4, 551). — Krystalle. Schmelzp.: 73—75°. Löslich in 20 Thln. Wasser. Kleine Mengen lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren, bei der Destillation gröfserer Mengen entweicht HCl. Ein Chloratom — das in der γ-Stellung befindliche — tritt überhaupt leicht aus, z. B. beim Behandeln der Säure mit Alkalien. Zugleich erfolgt theilweise Anhydridbildung. Die beiden anderen Atome Chlor treten nur schwierig und dann gleichzeitig aus. Verliert, beim Schütteln mit Zinkstaub und Wasser und ebenso beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung auf 100°, kein Chlor (N., *M.* 5, 256). Bei anhaltendem Kochen mit (100 Thln.) Wasser resultirt eine Säure $C_4H_6O_4$ (?). Liefert mit Hydroxylamin keine stickstoffhaltige Verbindung.

Tetrachlorbuttersäure $C_4H_4Cl_4O_2$. *B.* Beim Chloriren der Buttersäure im Sonnenlicht (PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 434). — Schief rhombische Säulen. Schmelzp.: 140°. Destillirt unzersetzt.

Derivate der Isobuttersäure.

α-Chlorisobuttersäure $C_4H_7ClO_2 = (CH_3)_2.CCl.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem Isobutylenglykol $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$ mit Salpetersäure (HENRY, *Bl.* 26, 24).

Beim Einleiten von Chlor in, auf 90—95° erhitzte, Isobuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 1693). — Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, in HCl, Oxyisobuttersäure, wenig Methakrylsäure (?) und Dibutyllaktinsäure $C_8H_{14}O_5$ (BALBIANO).

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 148,5—149° (kor.) bei 749 mm; spec. Gew. = 1,062 bei 0° (BALBIANO, *B.* 11, 1693).

Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) $C_4H_5Cl_3O_2 = CH_3.CCl(CHCl_2).CO_2H$ (?). *B.* Beim anhaltenden Chloriren einer wässerigen Lösung (spec. Gew. = 1,16) von citrakonsaurem Natrium wird ölige Trichlorbuttersäure gefällt (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 1). Die wässerige Lösung erhitzt man in einer Retorte auf 100° und gewinnt dadurch noch etwas Säure aus dem Retorteninhalte. Die Säure wird mit Wasser übergossen, kalt mit Soda übersättigt und durch Schütteln mit Aether ein indifferentes Oel entfernt. Man säuert nun mit Salzsäure an und zieht die Säure mit Aether aus. Sie wird durch Destillation im Luftstrome bei 100° gereinigt. — Prismen. Schmelzp.: 50°; zersetzt sich bei der Destillation. Mit Wasser in Berührung, gehen die Krystalle der Säure in ein Oel über, das sich in viel Wasser löst. Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure in Chlormetall und dichlormethakrylsaures Salz $C_4H_3Cl_2MeO_2$. Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Chlormethakrylsäure über. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$. Kleine Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

5. Chlorvaleriansäuren.

α-Chlorisovaleriansäure $C_5H_9ClO_2 = (CH_3)_2.CH.CHCl.CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Natriumisovalerianat und unterchloriger Säure (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Trichlorisovaleriansäure $C_5H_7Cl_3O_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isovaleriansäure, erst unter Abkühlen und dann bei 50—60° (DUMAS, STAS, *A.* 35, 149). — Bleibt bei —10° flüssig. Entwickelt oberhalb 110° HCl.

6. Chlorcapronsäuren.

Säuren $C_6H_{11}ClO_2$. 1. ***Chlordiäthylessigsäure*** $(C_2H_5)_2CCl.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Diäthoxalsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$ und PCl_5 (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Er geht durch Natriumamalgam in Diäthylessigsäureester über und zerfällt bei der Destillation in HCl und Aethylcrotonsäureester $C_6H_9O_2.C_2H_5$.

2. ***Chlorisocapronsäure*** $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{15}ClO_2 = C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung des Anhydrids $C_6H_{10}O_2$ der β-Oxyisocapronsäure in absol. Alkohol (BREDT, *B.* 19, 514). — Siedet unzersetzt bei 88° bei 12 mm. Zerfällt, beim Kochen an der Luft, allmählich in HCl und Brenzterebinsäureester.

Trichlorcapronsäure $C_6H_9Cl_3O_2$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (PINNER, *B.* 10, 1052). — Krystalle. Schmelzp.: 64°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroïn, fast gar nicht in Wasser. Geht durch Zink und Salzsäure in Hexylensäure $C_6H_{10}O_2$ über.

7. Pentachlorheptylsäure $C_7H_9Cl_5O_2$.

B. Beim Erhitzen von Heptansulfonsäure mit JCl_3 auf 167—170° (SPRING, WINSINGER, *Bl.* 49, 71). — Löslich in Wasser. — Doppelsalz mit Trichlorheptansulfonsäure: $2Ba(C_7H_{12}Cl_3SO_3)_2 + 3Ba(C_7H_8Cl_5O_2) + 24H_2O$.

8. Derivate der Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

Monochlorstearinsäure $C_{18}H_{35}ClO_2 = C_{17}H_{34}Cl.CO_2H$. *B.* Man sättigt eine Lösung von (1 Thl.) Elaïdinsäure oder Oelsäure in (4 Thln.) Eisessig bei 0° mit trockenem Salzsäuregas und lässt die Lösung 3—4 Tage stehen (PIOTROWSKI, *B.* 23, 2532). — Feine Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Alkohol.

Dichlorstearinsäure $C_{18}H_{34}Cl_2O_2 = C_{17}H_{33}Cl_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in eine Lösung von Elaïdinsäure in $CHCl_3$ (PIOTROWSKI, *B.* 23, 253). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ca(C_{18}H_{33}Cl_2O_2)_2$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether.

Methylester $C_{19}H_{36}Cl_2O_2 = C_{18}H_{33}Cl_2O_2.CH_3$. Nädelchen (PIOTROWSKI).

9. Säuren $C_{22}H_{42}Cl_2O_2$.

1. ***Erukasäuredichlorid.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor bei —18° in eine Lösung von Erukasäure in $CHCl_3$ (HOLT, *B.* 24, 4123). — Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 46°. Unlöslich in verd. Alkohol. Beim Kochen mit Natriumamalgam (und Alkohol) entsteht Erukasäure; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol

entsteht daneben wenig Chlorbrassidinsäure. Ueberschüssiges alkoholisches Kali erzeugt bei 125° ausschliefslich Chlorbrassidinsäure, bei 170° Behenolsäure.

Methylester $C_{23}H_{44}Cl_2O_2 = C_{22}H_{41}Cl_2O_2.CH_3$. Schmelzp.: 30,5° (HOLT).

2. ***Brassidinsäuredichlorid.*** *B.* Aus Brassidinsäure, gelöst in $CHCl_3$, und Chlor bei —18° (HOLT, *B.* 24, 4123). — Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 65°. Unlöslich in verd. Alkohol. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Brassidinsäure und wenig Chlorerukasäure. Ueberschüssiges alkoholisches Kali erzeugt bei 25° ausschliefslich Chlorerukasäure.

Methylester $C_{23}H_{44}Cl_2O_2 = C_{22}H_{41}Cl_2O_2.CH_3$. Schmelzp.: 42,5° (HOLT).

10. Chlorcerotinsäure $C_{27}H_{42}Cl_{12}O_2$.

B. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (BRODIE, *A.* 67, 190). — Zähes, durchsichtiges Gummi. Das Natronsalz ist in Wasser fast unlöslich. — Der **Aethylester** $C_{27}H_{41}Cl_{12}O_2.C_2H_5$ ähnelt der Säure.

b. Bromderivate.

Brom wirkt erst beim Erhitzen, im zugeschmolzenen Rohre, auf die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ ein. Erhitzt man gleiche Moleküle einer Säure $C_nH_{2n}O_2$ und Brom auf 100°, so bemerkt man drei Stadien der Einwirkung: 1. das Stadium der langsamen Einwirkung vom Beginn der Erwärmung an, bis zu dem Punkte, wo 10—20 % der angewandten Brommoleküle in Reaktion getreten sind; 2. das Stadium der raschen Beschleunigung, wo 10—60 % der Brommoleküle eingewirkt haben; 3. das Stadium der zweiten Verzögerung, welches vom Zeitpunkte der Einwirkung von 60 % der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert. Ueberschuss an Säure oder an Brom verzögert die Einwirkung, Gegenwart von Bromwasserstoff befördert die Reaktion, ebenso eine höhere Temperatur. Die Substitutionsgeschwindigkeit wächst mit steigendem Molekulargewicht der Säuren; sie ist bei der Isobuttersäure eine gröfsere als bei der Buttersäure (URECH, HELL, *B.* 13, 531).

Beim Erhitzen der höheren Homologen der Säuerreihe $C_nH_{2n}O_2$ mit Brom auf 135° entstehen Säuren $C_nH_{2n-3}BrO_2$, z. B. aus Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ — eine Säure $C_{12}H_{21}BrO_2$ u. s. w. (KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 482).

Leichter als auf die freien Säuren wirkt das Brom auf die Säurechloride ein (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 92). Bequemer ist es, die Säuren mit gewaschenem und getrocknetem, rothem Phosphor zu vermischen und dann völlig trockenes Brom zutropfen zu lassen, entsprechend der Gleichung: $3C_2H_4O_2 + P + 11Br = 3C_2H_2BrO.Br + PO_3H + 5HBr$ (HELL, *B.* 14, 891; VOLHARD, *A.* 242, 161). Da eine kleine Menge Phosphorbromid das Bromiren ausnehmend erleichtert, so verwendet man $^1/_6$—$^1/_5$ mehr an Phosphor und ebenso etwas mehr Brom. Man erwärmt das Gemisch schliefslich im Wasserbade, destillirt das gebildete Bromid ab und zerlegt es durch etwas mehr als 1 Mol. Wasser. Die erhaltene gebromte Säure trocknet man durch Erhitzen im Luftstrome auf 120—130° (vgl. ZELINSKY, *Ж.* 19, 585).

Diese Reaktion erfolgt aber nur bei Säuren, welche ein Wasserstoffatom neben dem Carboxyl besitzen, weil die gebildeten Säuren α-Derivate sind. $CH_3.CH_2.CO_2H + Br_2 = CH_3.CHBr.CO_2H + HBr$. Auf eine Säure $(CH_3)_3C.CO_2H$ wirkt Brom, unter diesen Umständen, nicht ein.

Die gebromten Säuren entstehen auch durch Zerlegen der Diazosäuren durch Brom oder HBr, und durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren. Gegen Wasser (und Alkalien) verhalten sie sich wie die gechlorten Säuren (S. 465). Sie zeigen überhaupt in ihrem Verhalten eine vollkommene Analogie mit den gechlorten Fettsäuren, nur sind sie weniger beständig und daher leichter zu doppelten Umsetzungen und anderen Reaktionen geeignet. So gelingt es z. B. durch Erhitzen von monobromirten Säuren mit Silberpulver direkt das Brom zu entziehen, eine Reaktion, die bisher mit einer gechlorten Säure noch nicht ausgeführt worden ist. Aus Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ entsteht hierbei Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, aus Brompropionsäure $C_3H_5BrO_2$ Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$.

αβ-Dibromsäuren $R.CHBr.CHBr.CO_2H$ werden, durch Kochen mit Wasser, zersetzt, wie die *αβ*-Dichlorsäuren (s. S. 465). *βγ*-Dibromsäuren $R.CH_2C.HBr.CHBr.CH_2.CO_2H$ verlieren (namentlich leicht beim Uebergiefsen mit $^3/_4$ Mol. Sodalösung) zunächst 1 Mol. HBr und liefern Anhydride gebromter Säuren $C_nH_{2n-1}BrO_3$. Durch Kochen mit viel Wasser erfolgt dann weitere Spaltung in HBr, Anhydride von Dioxysäuren $C_nH_{2n}O_4$ und in *γ*-Ketonsäuren $R.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

1. Bromessigsäuren.

Monobromessigsäure $C_2H_3BrO_2 = CH_2Br.CO_2H$. *B.* Aus Essigsäure und Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 106). Aus Chloressigsäure und Bromwasserstoffsäure bei 150°

(DEMOLE, *B.* 9, 561). Bei der Einwirkung von (zwei Atomen) Brom auf (1 Mol.) Natriumalkoholat entstehen Bromessigäther, C_2H_5Br, Essigäther und Alkohol (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Aus Essigäther und Brom (S. 408). Durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von gebromtem Acetylen an der Luft (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 115). $C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2$. $CBr_2:CH_2$ verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid (DEMOLE, *B.* 11, 316). Bei der Oxydation von Aethylenbromid mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, *M.* 2, 559). Aus Silberacetat und Brom entsteht keine Bromessigsäure (BORODIN, *A.* 119, 123). — *D.:* PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 106; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 241; 12, 735; MICHAEL, *Am.* 5, 202. — Sehr zerfließliche Rhomboëder. Erzeugt auf der Haut Blasen. Schmelzp.: 50—51° (KACHLER). Siedep.: 208°; 196° (LASSAR, *A.* 251, 342). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 178. Wird von rauchender Salpetersäure nur sehr langsam verbrannt. Liefert, beim Erhitzen mit Silberpulver auf 130°, Bernsteinsäure.

Salze: PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 108; NAUMANN, *A.* 129, 270. — $Pb(C_2H_2BrO_2)_2$. Blättchen (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in heißem (P., D.). — $2UrO(C_2H_2BrO_2) + Na.C_2H_2BrO_2$ (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt bei 90° (P., D.).

Methylester $C_3H_5BrO_2 = C_2H_2BrO_2.CH_3$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 144° (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 109).

Aethylester $C_4H_7BrO_2 = C_2H_2BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester und HBr (CURTIUS, *Dissertation*, München 1886, S. 63). — Siedet unzersetzt (ARONSTEIN, *B.* 14, 606) bei 159° (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 110). Setzt sich mit Quecksilberäthyl bei 150° um: $C_2H_5.C_2H_2BrO_2 + Hg(C_2H_5)_2 = C_2H_5.HgBr + C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4$ (SELL, LIPPMANN, *Z.* 1866, 724).

β-Chloräthylester $C_4H_6ClBrO_2 = C_2H_2BrO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäurechloräthylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_4Cl$ und KBr (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 213—215°. Spec. Gew. = 1,6499. Liefert, beim Verseifen, Bromessigsäure.

2-Bromäthylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von $CH_2Cl.CH_2.OH$ mit Brom auf 130° (DEMOLE, *B.* 9, 557). — Siedet nicht unzersetzt bei 230—240°.

Isoamylester $C_7H_{13}BrO_2 = C_2H_2BrO_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 207° (PERKIN, DUPPA, *B.* 108, 110).

Bromessigsäure und Bromessigester verbinden sich direkt mit den Sulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$ (siehe Thetinkörper). Mit Allylsulfid, Aethylensulfid und Benzylsulfid tritt aber nur Umsetzung in Thiodiglykolsäure, Allylbromid u. s. w. ein. $(C_3H_5)_2S + 2CH_2Br.CO_2H = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2C_3H_5.Br$ (LETTS, *J.* 1878, 684).

Chlorid $C_2H_2ClBrO = CH_2Br.COCl$. *B.* Aus Bromessigsäure und PCl_3 (WILDE, *A.* 132, 171). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,908 bei 0°. Siedep.: 133—135° (GAL, *A.* 132, 179).

Bromid $C_2H_2Br_2O = CH_2Br.COBr$. *B.* Aus Acetylchlorid und Brom bei 100 bis 140° (HÜBNER, *A.* 124, 321; GAL, *A.* 132, 179), oder durch bloßes Digeriren am Rückflusskühler (NAUMANN, *A.* 129, 260). Aus $CBr_2:CH_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *Bl.* 29, 205). Aus Acetylbromid und Brom bei 100° (GAL, *A.* 129, 54). — *D.* MULDER (*Z.* 1871, 693) erhitzt 20 Thle. Acetylbromid mit 26,5 Thln. Brom ½ Stunde lang auf 45—50° und dann 1 Stunde lang auf 50—60°. — Siedep.: 149—150°; spec. Gew. = 2,317 bei 21,5° (N.). — Bei der Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl entsteht Methylisopropylcarbinol $C_5H_{12}O$ und daneben Aceton und Methyläthylketon. Mit Zinkäthyl erhält man den sekundären Oktylalkohol $(C_2H_5)_2.CH.CH(OH).C_2H_5$.

Anhydrid $C_4H_4Br_2O_3 = (CH_2Br.CO)_2O$. *B.* Das Bromid der Bromessigsäure giebt mit 1 Mol. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid $C_2H_3O.O.C_2H_2BrO$ (NAUMANN, *A.* 129, 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäure zerfällt (GAL, *Z.* 1870, 597). $2C_2H_3O.O.C_2H_2BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_2BrO)_2O$. Lässt man $C_2H_2BrO.Br$ auf 2 Mol. Natriumacetat bei 160° einwirken, so entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$, NaBr und Essigsäureanhydrid. $C_2H_2BrO.Br + 2NaC_2H_3O_2 = C_2H_2O_2 + 2NaBr + (C_2H_3O)_2O$ (NAUMANN). — Bromessigsäureanhydrid ist flüssig und siedet bei 245°.

Dibromessigsäure $C_2H_2Br_2O_2 = CHBr_2.CO_2H$. *B.* Aus Essigsäure und Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 115). Bei der Einwirkung von vier Atomen Brom auf Essigäther bei 160° (S. 408). Beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt der Bromalbereitung) (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). Das Bromid $CHBr_2.COBr$ entsteht aus $CHBr:CBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 318). — Zerfließliche Krystallmasse; Schmelzp.: 45—50°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 232—234° (SCH.) — Die Salze krystallisiren gut und sind meist löslich in Wasser.

Salze: PERKIN, DUPPA; SCHÄFFER. — $NH_4.C_2HBr_2O_2$. Säulen. — $K.\bar{A} + H_2O$ (SCH.). Große Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Große Säulen

(SCH.). Hält $6H_2O$ (BENEDIKT, *A.* 189, 169). — Pb.$\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bromsilber, Glyoxylsäure (DEBUS, *Z.* 1866, 188) und Dibromessigsäure, ohne dass inzwischen Bromglykolsäure $C_2H_3BrO_3$ entsteht (PERKIN, *J.* 1877, 695; vgl. PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 424). Mit Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthylglyoxylsäureester $C_2H(OC_2H_5)_2O_2.C_2H_5$. Mit absolutem Aether auf 100° erhitzt, zerfällt das Salz in AgBr und ein Oel $C_4H_2Br_2O_4$ (Bromglykolid?). $2C_2HBr_2O_2.Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2AgBr$. Das Oel $C_4H_2Br_2O_4$, mit Wasser in Berührung, geht über in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure: ($C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4$) (vgl. BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 583). Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt das Oel $C_4H_2Br_2O_4$ Dibromessigester; bei der Destillation zerfällt es in CO und Dibromessigsäure (PERKIN). $C_4H_2Br_2O_4 = 2CO + C_2H_2Br_2O_2$.

Aethylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_2HBr_2O_2.C_2H_5$. Entsteht leicht durch Eintragen von 4 Thln. Bromalhydrat in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. K(CN) (REMI, *Ж.* 7, 263). — Siedep.: 192° (SCHÄFFER, *B.* 4, 369); 194° (GAL).

Isomerer Bromessigsäurebromäthylester $C_2H_2BrO_2.C_2H_4Br$. Siehe Acetaldehyd.

Bromid $C_2HBr_3O = CHBr_2.COBr$. *B.* Aus Acetylbromid und Brom bei 150° (GAL, *A.* 129, 55). Aus CHBr:CBr$_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 313). — Siedep.: 194° (GAL).

Tribromessigsäure $C_2HBr_3O_2 = CBr_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Bromal (SCHÄFFER, *B.* 4, 370). Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, *B.* 8, 730). — *D.* Bromal bleibt einige Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen. — Monokline Tafeln, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 135° (GAL, *A.* 129, 56). Siedet unter Abspaltung von Br und HBr bei 245° (SCH.). Die Salze sind leicht löslich in Wasser, zerfallen aber, schon bei gelindem Erwärmen, in Brommetall und Bromoform. Auch die freie Säure zerfällt, in gleicher Weise, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

Salze: SCHÄFFER, *B.* 4, 371. — Na.$C_2Br_3O_2 + 2^1/_2H_2O$. Blätter. — Ba.$\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. — Pb.$\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — Ag.$\bar{A}$. Kleine blätterige Krystalle. Sehr unbeständig.

Aethylester $C_4H_5Br_3O_2 = C_2Br_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 225° (GAL, *B.* 129, 56).

Isomerer Bromessigsäuredibromäthylester $C_2H_2BrO_2.C_2H_3Br_2$. Siehe Acetaldehyd.

Bromid $C_2Br_4O = CBr_3.COBr$. *B.* Aus Acetylbromid und Brom bei 200° (GAL, *B.* 129, 56). — Siedep.: 220—225°.

Chlordibromessigsäure $C_2HClBr_2O_2 = CClBr_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Chlordibromaldehyd mit rauchender Salpetersäure auf 100° (NEUMEISTER, *B.* 15, 603). — Rhombische Blättchen (aus konz. Salpetersäure). Schmelzp.: 89°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Riecht stechend: zieht auf der Haut Blasen. Die wässerige Lösung löst Zink unter Bildung von Chlorbromessigsäure (?) und dann von Chloressigsäure. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, allmählich zersetzt in CO_2 und Chlordibrommethan. — K.$\bar{A} + 2H_2O$. Breite, glänzende Prismen. Mäfsig leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2 + H_2O$. Warzenförmig gruppirte Nadeln. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_4H_5ClBr_2O_2 = C_2ClBr_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unzersetzt bei 203° (NEUMEISTER, *B.* 15, 604).

Dichlorbromessigsäure $C_2HCl_2BrO_2 = CCl_2Br.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd $CCl_2Br.CHO$ mit rauchender Salpetersäure (NEUMEISTER, *B.* 15, 602). — Grofse, vierseitige Prismen (aus konc. Salpetersäure). Schmelzp.: 64°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215°. Riecht stechend; zieht auf der Haut Blasen. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger leicht in konc. Salpetersäure. Die wässerige Lösung löst Zink unter Bildung von Dichloressigsäure. Wird durch Kochen mit Alkalien in CO_2 und Dichlorbrommethan gespalten.

Na.$\bar{A} + 5H_2O$. Grofse Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. — K.$\bar{A} + 3H_2O$. Lange, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2 + H_2O$. Stark glänzende Prismen. Unlöslich in kaltem Alkohol, nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_4H_5Cl_2BrO_2 = C_2Cl_2BrO_2.C_2H_5$. Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 188—189° (NEUMEISTER).

2. Brompropionsäuren.

Brompropionsäuren $C_3H_5BrO_2$. 1. *α-Säure* $CH_3.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Propionsäure und Brom bei 130° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286). Aus Milchsäure und gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — *D.* Man tröpfelt langsam 400 g Brom auf ein Gemisch aus 300 g Propionsäure und 31 g amorphen Phos-

phor. gießt, sobald kein HBr mehr entweicht, allmählich 640 g Brom hinzu und erwärmt dabei, am Kühler, auf 40—50°. Der bromfreie Rückstand liefert, mit absol. Alkohol versetzt, Brompropionsäureester (ZELINSKY, *B.* 20, 2026). — Glänzende Prismen; Schmelzp.: 24,5° (VOLHARD, *A.* 242, 163). — Siedet bei 205,5° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 324). Liefert, beim Erhitzen mit Silberpulver auf 150°, s-Dimethylbernsteinsäure. Beim Stehen der Lösung des Kaliumsalzes, in der Kälte, entstehen KBr und Milchsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 223). Das Silbersalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in AgBr und Milchsäure (B., O.).

Aethylester $C_5H_9BrO_2 = C_3H_4BrO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und PBr_5 (HENRY, *A.* 156, 176). — *D.* Siehe die Säure. Man rektificirt das Produkt im Vakuum (BISCHOFF, *A.* 206, 319; vgl. GOTTSTEIN, *A.* 216, 31). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 159—160° (H.); 162° (G.); 160—165° (SCHREINER, *A.* 197, 13); siedet unzersetzt bei 129—132° bei 160 mm (BISCHOFF). Spec. Gew. = 1,396 bei 11° (H.). Zinkstaub wirkt, in der Wärme, heftig auf den Ester ein und liefert CO, Aethylbromid, Aethylpropionat, $ZnBr_2$ und eine sehr kleine Menge Dimethylbernsteinsäure (SCHERKS, *M.* 2, 541). Mit molekularem Silber werden auch Aethylbromid, Aethylpropionat, α- und β-s-Dimethyl bernsteinsäureester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$, der Ester der Pyrocinchonsäure $C_6H_8O_4$ und Akrylsäureester gebildet. Bei der Einwirkung von wasserfreiem Triäthylamin resultiren Milchsäure, wenig Triäthylamidopropionsäure und $N(C_2H_5)_4Br$ (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 141).

Bromid $C_3H_4Br_2O = C_3H_4BrO.Br$. *B.* Aus Propionylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 81). — Siedep.: 154—155°.

2. *β-Säure* $CH_2Br.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Jodpropionsäure und Brom (RICHTER, *Z.* 1868, 449). Durch Erhitzen von Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$ mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 227). Durch Oxydation von β-Brompropionaldehyd mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (LEDERER, *J. pr.* [2] 42, 384). — Tafeln. Schmelzp.: 62,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethylester $C_5H_9BrO_2 = C_3H_4BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 89° bei 40—50 mm (LEDERER); 69—70° bei 11—12 mm (EMERY, *B.* 24, 282).

Dibrompropionsäuren $C_3H_4Br_2O_2$. 1. *αα-Säure* $CH_3.CBr_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Brompropionsäure und Brom, im Rohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 72). — *D.* 4 Thle. Propionsäure werden mit 9 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 190—220° erhitzt, der gebildete HBr ausgelassen und der Röhreninhalt mit weiteren 9 Thln. Brom 2 Tage lang bis zu 220° erhitzt. Zur Reinigung wird die Säure in Schalen auf 100° erwärmt und dann in einem Trichter über Wasser unter eine Glocke gebracht. Die Beimengungen ziehen Wasser an und fließen ab (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315). — Trimetrische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 687). Schmelzp.: 61°; siedet unter geringer Zersetzung gegen 221°. Lösungs- und Neutralisationswärme: TANATAR, *Ж.* 24, 365. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Propionsäure über. Die Salze sind ziemlich beständig; sie können bei 60—80° ohne Zersetzung getrocknet werden. Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali entsteht α-Bromakrylsäure. Liefert mit überschüssigem Silberoxyd Brenztraubensäure. Beim Kochen mit Silberstaub und Benzol entsteht Dimethylfumarsäureanhydrid. Beim Erwärmen von α-dibrompropionsaurem Silber mit Wasser entstehen Brenztraubensäure, AgBr und α-Dibrompropionsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 235). Wandelt sich, beim Erhitzen mit HBr, in die αβ-Säure um.

Salze: PHILIPPI, TOLLENS. — $NH_4.C_3H_3Br_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — $Na.\bar{A}$. Blätter. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rechtwinkelige Prismen, kann ohne Zersetzung mehrfach umkrystallisirt werden. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Seideglänzende Nadeln, löslich in Alkohol und Wasser.

Methylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.CH_3$. Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175—179°; spec. Gew. = 1,9043 bei 0°; = 1,8973 bei 12° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 323).

Aethylester $C_5H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$. Siedep.: 190—191°; spec. Gew. = 1,7728 bei 0°; = 1,7536 bei 12° (PH., T., *A.* 171, 324).

Propylester $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_7$. Siedep.: 200—204°; spec. Gew. = 1,6842 bei 0°; = 1,6632 bei 12° (PH., T.).

Isobutylester $C_7H_{12}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_4H_9$. Siedep.: 213—218°; spec. Gew. = 1,6008 bei 0°; = 1,5778 bei 12° (PH., T.).

2. *αβ-Säure* $CH_2Br.CHBr.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dibrompropylalkohol $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 222). Aus Akrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 256). Durch Oxydation des Akroleïnbromids $CH_2Br.CHBr.CHO$ mit Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). Durch 8tägiges Erhitzen von αα-Dibrompropionsäure oder α-Bromakrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 337). — *D.* Man bringt in eine Retorte 50 g

Dibrompropylalkohol, 30 g rauchende und 70 g gewöhnliche Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erwärmt sehr allmählich im Wasserbade. Der ölige Retortenrückstand wird nach 1—2 Tagen mit wenig Wasser gewaschen. Man schmilzt die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser und presst nach dem Erkalten (TOLLENS, MÜNDER). — Krystallisirt in zwei monoklinen Formen (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 693; HAUSHOFER, *J.* 1881, 687), die in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich, durch Berühren mit zurückbehaltenen Mengen der beiden Krystallformen, hervorgerufen werden können. Die beständigere Form bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die andere Modifikation bildet kompakte Prismen und schmilzt bei 51°. Sie entsteht, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Mit der Zeit geht die zweite Modifikation in die tafelförmige Modifikation über (vgl. *B.* 8, 1099, 1448, 1452). $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure siedet bei 227° (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73) unter theilweiser Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,45 Thle. Säure; 1 Thl. Aether löst bei 10° 3,04 Thle. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht Akrylsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241), ebenso beim Kochen mit Jodkaliumlösung (ZOTTA, *A.* 192, 102). Liefert, beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser auf 120°, Brommilchsäure (MELIKOW, *Ж.* 13, 227). — Die Salze sind wenig beständig; sie scheiden leicht Brommetall ab, und man erhält β-Bromakrylsäure. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes scheidet, sogar beim Verdunsten über Schwefelsäure, Bromkalium ab. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entweicht Acetylen (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 115). Das Silbersalz zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in AgBr und α-Bromäthylenmilchsäure; durch überschüssiges Silberoxyd entsteht Glycerinsäure.

Salze: MÜNDER, TOLLENS. — $NH_4.C_3H_3Br_2O_2$. Blättchen. — K.Ā. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. *D.* Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit $CaCO_3$. — Nadeln — $Sr.\bar{A} + 6H_2O$. — Ag.Ā. Mikroskopische Blättchen.

Methylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.CH_3$. Siedep.: 203° bei 745 mm (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 229). Siedep.: 205,8° (kor.); spec. Gew. = 1,9777 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_388998.t + 0{,}0_615041.t^2 + 0{,}0_841201.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 85).

Aethylester $C_5H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$. Siedep.: 211—214° bei 746 mm (T., M.); spec. Gew. = 1,796 bei 0°; = 1,777 bei 15°. Siedep.: 214,6° (kor.); spec. Gew. = 1,8279 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_399128.t + 0{,}0_510801.t^2 + 0{,}0_874009.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 85).

Normalpropylester $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 233° (kor.); spec. Gew. = 1,7014 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_393976.t + 0{,}0_628435.t^2 + 0{,}0_853020.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 86).

Allylester $C_6H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_5$. Siedep.: 215—220° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 1,843 bei 0°; = 1,818 bei 20° (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 230).

3. Eine ***Dibrompropionsäure*** (Bromitonsäure) entsteht, wenn Brom auf eine Lösung von itakon- oder citrakonsaurem Kalium, welche überschüssiges Kali enthält, einwirkt. Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, sublimirt und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 502).

Tribrompropionsäuren $C_3H_3Br_3O_2$. 1. Entsteht bei der Oxydation von Akroleïnbromid $C_3H_4O.Br_2$ mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1098). — Bei 93° schmelzende Krystalle.

2. $\alpha\beta\beta$- (oder $\alpha\alpha\beta$?) ***Tribrompropionsäure*** $CHBr_2.CHBr.CO_2H$ oder $CH_2Br.CBr_2.CO_2H$ (?). *B.* Durch Vermischen der Lösungen von α-Bromakrylsäure und Brom in CS_2 (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18; MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 99). Entsteht, neben Tribrompropionaldehyd und $C_2H_2Br_2$, wenn man Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) in eine auf 125° erwärmte Lösung von (1 Thl.) Glycerin in (50 Thln.) Vitriolöl einfließen lässt (NIEMILOWICZ, *M.* 11, 87). Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds durch verd. HNO_3 (N.). — Monokline Krystalle (aus CS_2) (M., S.). Schmelzp.: 92° (M., N.), 93° (NIEM.), 95° (M., S.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit (2 Mol.) alkoholischen Kalis, in HBr und $\alpha\beta$-Dibromakrylsäure. Das Baryumsalz spaltet sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in CO_2, $BaBr_2$ und $CBr_2{:}CH_2$.

$Na.C_3H_2Br_3O_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (N.). — $Ba(C_3H_2Br_3O_2)_2 + 4$ (oder 5) H_2O. Scheidet sich, beim Neutralisiren einer warmen alkoholischen Lösung der Säure mit $BaCO_3$, in Nadeln ab (M., S.). — Fe.Ā. Gelblichrother Niederschlag (N.).

3. ***Säure aus $\alpha\beta$-Dibromakrylsäure.*** *B.* Aus $\alpha\beta$-Dibromakrylsäure und 4 Thln. höchst konc. Bromwasserstoffsäure bei 100° (HILL, *Am.* 3, 116; HILL, ANDREWS, *Am.* 4, 180).

Blättchen. Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und noch schneller durch Basen, in HBr und β-Dibrom-

akrylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr unbeständig. Zersetzt sich theilweise schon in kalter wässeriger Lösung. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus rhombischen Blättchen bestehend.

Tetrabrompropionsäure $C_3H_2Br_4O_2$. 1. *ααββ-Säure* $CHBr_2.CBr_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von *αβ*-Dibromakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf 100° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 108; HILL, MABERY, *Am.* 4, 264). — Kleine Tafeln (aus Ligroïn); trikline Prismen (MELVILLE, *Am.* 4, 265) (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125,5—126°. Wenig löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in heifsem $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Tribromakrylsäure zerlegt. Beim Kochen des Baryumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in CO_2, Tribromäthylen und $BaBr_2$.

$Ca.\bar{A}_2$. Nadeln (HILL, MABERY). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

2. *αββ-Säure* $CBr_3CHBr.CO_2H$. *B.* Aus *β*-Dibromakrylsäure und Brom bei 100° (MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251). — Schiefe Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 118—120°. Etwas löslich in heifsem Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser und $BaCO_3$ werden CO_2, HBr und Tribromäthylen gebildet. Mit alkoholischem Kali (2 Mol.) entsteht Tribromakrylsäure.

Salze: MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Viel weniger löslich in kaltem Wasser als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Flache Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

3, 2-Chlorbrompropionsäure $C_3H_4ClBrO_2 = CH_2Cl.CHBr.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes von BrOH an Allylchlorid mit Salpetersäure (HENRY, *B.* 7, 757). — Schmelzp.: 37°; Siedep.: 215°.

Eine *isomere Säure* $CH_2Br.CHCl.CO_2H$ von nahezu denselben Eigenschaften soll durch Oxydation des Additionsproduktes von ClOH an Allylbromid entstehen (HENRY, *B.* 7, 758).

Chlortribrompropionsäure $C_3H_2ClBr_3O_2 = CClBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *B.* Man erhitzt Chlorbromakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf 100° (MABERY, WEBER, *Am.* 4, 104). — Trikline Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Kaltes Barytwasser erzeugt *β*-Chlordibromakrylsäure. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser, $BaBr_2$, CO_2 und C_2HClBr_2 (MABERY, *Am.* 5, 255). Mit alkoholischem Kali entsteht etwas Tribromakrylsäure. Durch $AgNO_3$ wird sofort AgCl gefällt. $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Prismen, leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Schiefe Prismen. Ziemlich löslich in Wasser.

Dichlorbrompropionsäure $C_3H_3Cl_2BrO_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 110° von *αβ*-Dichlorakrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (von 60%) (MABERY, SMITH, *B.* 22, 2660). — Schiefe Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 75—76°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem CS_2.

Dichlordibrompropionsäuren $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$. 1. *α-Säure.* *B.* Durch Erwärmen von *α*-Dichlorakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf 100° (HILL, MABERY, *Am.* 4, 267). — Trikline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, etwas schwerer in $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol. Giebt mit Baryt Dichlorbromakrylsäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus flachen, gezackten Nadeln bestehend; leicht zersetzbar.

2. *β-Säure* $CClBr_2.CHCl.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in *β*-Dibromakrylsäure bei 100° (HILL, MABERY, *Am.* 4, 270). Man krystallisirt das Rohprodukt aus CS_2 um (MABERY, NICHOLSON, *Am.* 6, 166). — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 100° (M., N.). Sublimirt langsam. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von (1 Mol.) Barytwasser, in der Kälte, in HCl und *β*-Dichlorbromakrylsäure zerlegt.

Salze: MABERY, NICHOLSON. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Trichlorbrompropionsäure $C_3H_2Cl_3BrO_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Chlorbromakrylsäure in CS_2, an der Sonne (MABERY, *Am.* 9, 1). — Rhombische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 83—84°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Alkalien leicht gespalten in HBr und Dichlorakrylsäure. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Schiefe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetrachlorbrompropionsäure $C_3HCl_4BrO_2 = CBrCl_2.CCl_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropiolsäure C_3HBrO_2 (MABERY, *Am.* 6, 155). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Wenig löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Die Salze sind äufserst unbeständig; aus der wässerigen Lösung des Baryumsalzes scheidet sich rasch ein Oel C_2Cl_4 (?) aus.

3. Brombuttersäuren.

Derivate der Normalbuttersäure.

Monobrombuttersäuren $C_4H_7BrO_2$. 1. *α-Säure* $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Silberbutyrat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 123). Aus Crotonsäure und HBr, neben wenig der *β*-Säure (s. d.). — *D.:* TUPOLEW, *A.* 171, 249; NAUMANN, *A.* 119, 115; LEY, *Ж.* 9, 129; WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93. – Nicht unzersetzt siedendes Oel (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283, geben den Siedepunkt 212—217° an). Spec. Gew. = 1,54 bei 15°; löslich in 14,5—15 Thln. Wasser (SCHNEIDER, *J.* 1861, 457). Liefert mit Triäthylamin *α*-Oxybuttersäure, aber keine Triäthylamidobuttersäure (DUVILLIER, *Bl.* 48, 3). Aus *α*-Brombuttersäureester und Triäthylamin entsteht bei 100° *α*-Oxybuttersäure, neben kleinen Mengen Buttersäure, Crotonsäure und $N(C_2H_5)_4Br$ (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 139). — Die Salze krystallisiren schwer und schlecht. — $Pb(C_4H_6BrO_2)_2$. Pflasterartiger Niederschlag; ziemlich löslich in Alkohol (SCHNEIDER). — $Pb.\bar{A}_2.2PbO$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag (SCH.).

Methylester $C_5H_9BrO_2 = C_4H_6BrO_2.CH_3$. Siedep.: 165—172° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 555).

Aethylester $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_6BrO_2.C_2H_5$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 178° (kor.) (TUPOLEW, *A.* 171, 250). Spec. Gew. = 1,345 bei 12° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 77). Zerfällt mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol in KBr, Alkohol und Crotonsäure. Liefert, beim Kochen mit feinvertheiltem Silber, Aethylbromid, Alkohol, Buttersäureäthylester, zwei isomere Korksäureester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 474 und 479).

Bromid $C_4H_6Br_2O = C_4H_6BrO.Br$. *B.* Aus Butyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 88). — Siedep.: 172—174°.

2. ***β-Brombuttersäure*** $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$. Bildet sich in kleiner Menge, neben viel *α*-Brombuttersäure, beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure (HEMILIAN, *A.* 174, 325).

3. ***γ-Brombuttersäure*** $CH_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der *γ*-Oxybuttersäure und HBr bei 100° (HENRY, *Bl.* 46, 65). — Schmelzp.: 32—33°.

Methylester $C_5H_9BrO_2 = C_4H_6BrO_2.CH_3$. Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,450 (HENRY).

Aethylester $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_6BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 196—197°; spec. Gew. = 1,363 (HENRY).

Dibrombuttersäuren $C_4H_6Br_2O_2$. 1. *αα-Säure* (?) $CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H$. *B.* Aus *α*-Brombuttersäure und Brom bei 150° (SCHNEIDER, *J.* 1861, 458). — Dickes Oel. Siedep.: 140° bei 3 mm (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 74). Löslich in 30—31 Thln. Wasser; spec. Gew. = 1,96 (SCHNEIDER). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in HBr und *α*-Bromcrotonsäure. Diese Säure entsteht auch beim Kochen der Dibrombuttersäure mit Barytwasser oder beim Digeriren derselben mit Ag_2CO_3 (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49). Beim Erhitzen mit Silberpulver entstehen Xeronsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$, Buttersäure u. a. Körper (OTTO, *A.* 239, 276).

2. ***αβ-Säure (Crotonsäurebromid)*** $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Crotonsäure und Brom (KÖRNER, *A.* 137, 234; MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 12; C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 396). Allylcyanid verbindet sich mit Brom zum Nitril der *αβ*-Dibrombuttersäure (PALMER, *Am.* 11, 92). — Lange Nadeln (aus Aether); monokline Krystalle (aus CS_2) (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Schmelzp.: 87° (MICHAEL, NORTON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit 10 Thln. Wasser, in HBr, *β*-Bromcrotonsäure und Brom-*β*-Oxybuttersäure und beim Kochen mit 10 Thln. Wasser und ($1^1/_2$ Mol.) Soda in CO_2, HBr, *α*-Brompropylen, *β*-Bromcrotonsäure und Bromoxybuttersäure. Mäfsig konc. Natronlauge bewirkt, beim Erwärmen, glatte Spaltung in HBr und *β*-Bromcrotonsäure (C. KOLBE). Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, *α*- und viel weniger *β*-Bromcrotonsäure. Beim Erwärmen der Säure mit Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden und Crotonsäure gebildet (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49).

Aethylester $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_4H_5Br_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 113° bei 30 mm (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 281). Liefert mit 2 Mol. alkoholischem Kali *α*-Bromcrotonsäure.

3. ***Iso-αβ-Säure (Isocrotonsäurebromid).*** *B.* Beim Eintragen von Brom in eine abgekühlte Lösung von Isocrotonsäure in CS_2 (LANGBEIN, *A.* 248, 319). — Flüssig. Liefert mit 2 Mol. Natron, in der Kälte, *α*-Bromcrotonsäure. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser, wobei aber aufserdem noch Iso-*α*-Brompropylen und etwas Propionaldehyd gebildet werden.

Tribrombuttersäure $C_4H_5Br_3O_2 = CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus *α*-Bromcrotonsäure $CH_3.CH{:}CBr.CO_2H$ und Brom (beide in CS_2 gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.*

2, 16). Aus β-(allo-α-)Bromcrotonsäure und Brom (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 28, 1). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 115,5—116°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Alkoholisches Kali zerlegt in HBr und αβ-Dibromcrotonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (M., P.).

Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$ (?). *B.* Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ wird mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120° erhitzt (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp.: 115°.

Chlordibrombuttersäure $C_4H_5ClBr_2O_2 = CH_3.CHBr.CClBr.CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Chlorcrotonsäure und Brom (SARNOW, *A.* 164, 105). — Prismen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heifses Wasser wirkt zersetzend. Schmelzp.: 92°. Zerfällt bei der Destillation in Br und α-Chlor-α Crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zn und HCl. Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Brommetall und ein Oel C_3H_4ClBr (?), das weiterer Zersetzung unterliegt. — $Pb(C_4H_4ClBr_2O_2)_2$. Fällt aus koncentrirten Lösungen in kleinen Nadeln nieder. — $Ag.\bar{A}$. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

Chlortribrombuttersäure $C_4H_4ClBr_3O_2$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds $C_4H_4ClBr_3O$ mit rauchender HNO_3 (PINNER, *B.* 8, 1324). — Kleine Blätter; Schmelzp.: 140°.

Derivate der Isobuttersäure.

Bromisobuttersäuren $C_4H_7BrO_2$. 1. α-***Säure*** $(CH_3)_2.CBr.CO_2H$. *B.* Aus Isobuttersäure und Brom bei 140° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 229; HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 448). — Tafeln; Schmelzp.: 48°; Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,5225 bei 60°; = 1,500 bei 100°. Durch kaltes Wasser wird sie verflüssigt; bei anhaltendem Kochen mit Wasser zerfällt sie vollständig in HBr und Oxyisobuttersäure. Beim Kochen mit Baryt wird, neben Oxyisobuttersäure, auch Metakrylsäure $C_4H_6O_2$ gebildet (ENGELHORN, *A.* 200, 68). Wird von rauchender Salpetersäure, in der Wärme, heftig angegriffen und liefert Oxyisobuttersäure, neben einem nicht destillirbaren, brom- und stickstoffhaltigen Oele (KACHLER, *M.* 2, 562). Beim Erhitzen von Bromisobuttersäureester mit Silberpulver entstehen zwei isomere Tetramethylbernsteinsäureester. Aus bromisobuttersaurem Kalium und Kaliumsulfid entstehen KBr und Oxyisobuttersäure. Bromisobuttersäureäthylester liefert mit alkoholischem K_2S Thiooxyisobuttersäure und wenig Thiodiisobuttersäure $C_8H_{14}SO_4$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 105).

Aethylester $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_6BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 163,6° (kor.) (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336); 119—122° bei 206—210 mm (ZELINSKY, BESREDKA, *B.* 24, 466). Spec. Gew. = 1,1323 bei 0° (M.). = 1,328 bei 0°, = 1,300 bei 19,5° (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Silber erzeugt Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure.

Bromid $C_4H_6Br_2O = C_4H_6BrO.Br$. *B.* Aus Isobutyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 86). — Siedep.: 162—164°.

2. β-***Säure*** $CH_2Br.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* 1 Vol. Methakrylsäure, gemischt mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, bleibt einige Zeit bei 0° stehen. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit CS_2 aus (ENGELHORN, *A.* 200, 65). — Krystallmasse. Schmelzp.: 22°. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, glatt in HBr und Methakrylsäure.

Dibromisobuttersäuren $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CBr(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Methakrylsäure in CS_2 mit Brom (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 373). — Grofse, lange Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 48°. Zerfällt, beim Kochen mit 10 Thln. Wasser, in HBr, Bromoxyisobuttersäure und sehr wenig Brommethakrylsäure $CH_3.C(CO_2H):CHBr$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und ($1^1/_2$ Mol.) Soda, wesentlich in CO_2, HBr und Aceton und daneben in HBr und Bromoxyisobuttersäure. Wird von mäfsig koncentrirter Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethakrylsäure gespalten.

Tribromisobuttersäure $C_4H_5Br_3O_2$. *B.* Aus Brommethakrylsäure $C_4H_5BrO_2$ und Brom bei 100° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 349). — Kleine Prismen. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Brommetall und Dibrommethakrylsäure $C_4H_4Br_2O_2$.

Tetrabromisobuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$. *B.* Aus Dibrommethakrylsäure und Brom bei 120—125° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 352). — Krystallisirt; zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Brommetall und Tribrommethakrylsäure.

4. Bromvaleriansäuren.

Bromvaleriansäuren $C_5H_9BrO_2$. 1. α-***Brom-Normalvaleriansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Durch Bromiren von Valeriansäure (JUSLIN, *B.* 17, 2504). — Liefert, beim Erhitzen mit Soda, α-Oxyvaleriansäure.

Aethylester $C_7H_{13}BrO_2 = C_5H_8BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 190—192°; spec. Gew. = 1,226 bei 18°/4° (JUSLIN).

2. ***γ-Brom-Normalvaleriansäure*** $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Stehenlassen von Allylessigsäure $C_5H_8O_2$ mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure bei 0° (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 94). Aus Aethylidenpropionsäure $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ und konz. HBr, in der Kälte (FRÄNKEL, *A.* 255, 30). — Bleibt bei —15° flüssig. Wird von Natriumamalgam in Normalvaleriansäure umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder durch kalte Sodalösung, glatt in HBr und das Anhydrid der γ-Oxyvaleriansäure.

3. ***α-Bromisovaleriansäure*** $(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Silberisovalerianat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 122). Aus Isovaleriansäure und Brom bei 150° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78; LEY, POPOW, *A.* 174, 63; FITTIG, CLARK, *A.* 139, 199). — Glänzende Prismen; Schmelzp.: 44° (SCHLEICHER, *A.* 267, 116; vgl. VOLHARD, *A.* 242, 163). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 230°; siedet unzersetzt bei 150° bei 40 mm (V.; SCHL.). In Wasser wenig löslich. Der Aethylester liefert, beim Erhitzen, mit Silberpulver, Isovaleriansäureäthylester, die Ester zweier isomeren Säuren $C_{10}H_{18}O_4$ und den Ester einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$. Die Salze sind leicht löslich und wenig beständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHL.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag, der beim Reiben krystallinisch wird. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüne Blättchen (aus Alkohol).

Methylester $C_6H_{11}BrO_2 = C_5H_8BrO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 174°; spec. Gew. = 1,353 bei 13° (SCHLEICHER, *A.* 267, 119).

Aethylester $C_7H_{13}BrO_2 = C_5H_8BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 186°; 110—115° bei 40 mm (VOLHARD); spec. Gew. = 1,2776 bei 12° (SCHLEICHER).

4. ***3-Brombutan-2-Carbonsäure (Brommethyläthylessigsäure)*** $CH_3.CHBr.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Tiglinsäure und Angelikasäure $C_5H_8O_2$ verbinden sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte und geben dieselbe Säure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109). — Monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 66—66,5°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, hauptsächlich in HBr und Tiglinsäure und zum kleineren Theile in CO_2, HBr und $CH_3.CH:CH.CH_3$. Sodalösung bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in $CH_3.CH:CH.CH_3$, CO_2 und HBr; dabei wird nur wenig Tiglinsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam zu Methyläthylessigsäure reducirt; daneben entsteht wenig einer Säure $C_{10}H_{18}O_4$.

Dieselbe (?) Brommethyläthylessigsäure entsteht beim Erhitzen von Methyläthylessigsäure mit Brom auf 150—160° (BÖCKING, *A.* 204, 23). — Diese Säure ist flüssig, nicht unzersetzt destillirbar. Ihr Aethylester zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, langsam aber glatt in HBr und α-Methyl-α-Oxybuttersäure $C_2H_5.C(OH)(CH_3).CO_2H$. Diese Brommethyläthylessigsäure mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Ihr Aethylester $C_5H_8Br_2O_2.C_2H_5$ ist flüssig, siedet bei 185° und hat ein spec. Gew. = 1,2275 bei 18°/4°.

Dibromvaleriansäuren $C_5H_8Br_2O_2$. 1. ***βγ-Dibromvaleriansäure*** $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Aethylidenpropionsäure $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ und Brom (FRÄNKEL, *A.* 255, 31). — Dickflüssig.

2. ***γδ-Dibromvaleriansäure*** $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Allylessigsäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 100). — Dünne Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff und Ligroïn). Schmelzpunkt: 57—58°. Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Natriumamalgam in Allylessigsäure zurückverwandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, zunächst in HBr und $C_5H_7BrO_2$, das Anhydrid der Bromoxyvaleriansäure, und dann weiter in HBr, das Anhydrid der Dioxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_4$ und Lävulinsäure $C_5H_8O_3$.

3. ***2,3-Dibrombutan-2-Carbonsäure (Dibrommethyläthylessigsäure)*** $CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *B.* Angelikasäure und Tiglinsäure, in CS_2 gelöst, verbinden sich direkt mit Brom zu derselben Säure $C_5H_8Br_2O_2$ (JAFFÉ, *A.* 135, 293; PAGENSTECHER, *A.* 195, 123; FITTIG, *A.* 259, 12; vgl. WISLICENUS, PÜCKERT, *A.* 250, 244). Man löst das rohe (flüssige) Produkt in 5—10 Thln. H_2O, lässt 1 Tag bei 0° im Stöpselcylinder stehen und entfernt (durch Umkehren des Cylinders) die flüssigen Antheile. Durch das Brom wird die Angelikasäure zunächst in Tiglinsäure umgewandelt. — Trikline (BÜCKING, *A.* 259, 16) Krystalle (aus CS_2); Schmelzp.: 86—86,5°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in CS_2 und Alkohol. Geht durch Natriumamalgam in Tiglinsäure über und ebenso bei der Destillation (DEMARÇAY, *B.* 8, 830). Die Salze sind sehr unbeständig und zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in Brommetall, CO_2 und C_4H_7Br. Beim Kochen der freien Säure mit Wasser findet dieselbe Zerlegung statt, nur wird nebenbei Tiglinsäure gebildet (PAGENSTECHER). Durch Silberlösung wird, schon in der Kälte, fast alles Brom als AgBr gefällt (SCHMIDT, *B.* 12, 255). — Das Kaliumsalz $K.C_5H_7Br_2O_2$ wird aus seiner alko-

holischen Lösung, durch Aether, in Blättchen gefällt. Es ist in koncentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich (Reindarstellung der Dibrommethyläthylessigsäure) (JAFFÉ).

Aethylester $C_7H_{12}Br_2O_2 = C_5H_7Br_2O_2.C_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt bei 185° (JAFFÉ, *A.* 135, 298).

4. ***αβ-Dibromisovaleriansäure*** $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Dimethylakrylsäure und Brom (USTINOW, *J. pr.* [2] 34, 483). — Krystalle. Schmelzp.: 105—106°.

5. ***Propylidenessigsäuredibromid (Aethylidenpropionsäuredibromid).*** *B.* Aus Propylidenessigsäure oder Aethylidenpropionsäure und Brom (OTT, *B.* 24, 2603). — Grofse, breite Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 64—65°.

5. Bromcapronsäuren.

Bromcapronsäuren $C_6H_{11}BrO_2$. 1. ***α-Brom-Normalcapronsäure*** $CH_3.(CH_2)_3CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Capronsäure und Brom bei 140° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78). — Flüssig. Siedep.: gegen 240°.

Aethylester $C_8H_{15}BrO_2 = C_6H_{10}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 205—210° (HELL, LUMPP, *B.* 17, 2218). Giebt mit K(CN) das Nitril der Butylmalonsäure $C_7H_{10}O_4$.

2. ***γ-Brom-Normalcapronsäure*** $C_2H_5.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Vermischen gleicher Volume Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet sich sehr bald die Säure $C_6H_{11}BrO_2$ ölig ab (FITTIG, *A.* 200, 42). Aus Isohydrosorbinsäure und HBr (HJELT, *B.* 15, 618). — Schweres Oel von angenehmem Geruche. Wird bei —18° nicht fest. Nicht destillirbar. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Normalcapronsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder durch Stehen mit Sodalösung, in HBr, das Anhydrid der Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ und wenig Isohydrosorbinsäure (?). Auch durch alkoholisches oder wässeriges Ammoniak entsteht nur dieses Anhydrid und keine Amidosäure.

3. ***Isobrenzterebinsäure*** $C_6H_{10}O_2$ verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 85—86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, CS_2. — $Ag.C_6H_{10}BrO_2$.

4. ***Bromhydroäthylcrotonsäure.*** *B.* Bei längerem Stehen, in der Kälte, von Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$ mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, *A.* 200, 23). — Krystallmasse. Schmelzp.: 25°. Bleibt leicht flüssig. Wird von Natriumamalgam in Hydroäthylcrotonsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung, schon bei 0°, in CO_2, HBr und $C_2H_5.CH:CH.CH_3$. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen der Säure mit Wasser, im Rohr, auf 100°, aber daneben tritt auch namhafte Zerlegung in HBr und Aethylcrotonsäure ein.

Dibromcapronsäuren $C_6H_{10}Br_2O_2$. 1. ***3,4-Dibrom-2-Methylpentansäure*** $(CH_3)_2.CH.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom (WILLIAMS, *B.* 6, 1095). — Krystallisirt aus CS_2 in grofsen Krystallen; Schmelzp.: 99°. In kaltem Wasser unlöslich. Geht durch Natriumamalgam wieder in Brenzterebinsäure über. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser, rasch durch Alkalien, in HBr und das Anhydrid der Säure $C_6H_{10}O_3$ (GEISLER, *A.* 208, 47).

2. ***Isodibromcapronsäure.*** *B.* Aus Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 314). — Zähe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser. Giebt mit alkoholischem Kali Sorbinsäure $C_6H_8O_2$. Verliert schon bei 50° Bromwasserstoff (FITTIG, *A.* 200, 46). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in HBr, das Anhydrid der Isodioxycapronsäure und Homolävulinsäure.

3. ***Aus Sorbinsäure*** $C_6H_8O_2$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (FITTIG, *A.* 200, 44). — Grofse Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in CS_2, sehr schwer selbst in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser oder Soda wird Sorbinsäure regenerirt. Daneben entsteht ein Lakton, das bei der Oxydation Oxalsäure und Bernsteinsäure liefert (HJELT, *B.* 15, 620).

4. ***Isosorbinsäure*** verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128). — Syrup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei der Destillation.

5. ***Dibromhydroäthylcrotonsäure.*** *B.* Aus Aethylcrotonsäure und Brom (FITTIG, *A.* 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). — Grofse Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 80,5°. Wird von Sodalösung, schon in der Kälte, gröfstentheils in CO_2, HBr und C_5H_9Br (Siedep.: 110—112°) gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° entsteht auch Bromamylen, daneben aber Hexerinsäure $C_5H_{12}O_4$ und etwas Aethylcrotonsäure

6. ***2,3-Dibrompentan-2-Carbonsäure, Dibrommethylpropylessigsäure*** $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Methyläthylakryl-

säure $C_6H_{10}O_2$ in CS_2 mit Brom (Lieben, Zeisel, *M.* 4, 77). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 97,6° (kor.). Sehr leicht löslich in Aether. Liefert mit Natriumamalgam Methyläthylakrylsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100°, in CO_2, HBr, Methyläthylakrylsäure, Dioxycapronsäure, Methylpropylketon und C_5H_9Br (Siedep.: 110—115°).

Tetrabromcapronsäure $C_6H_8Br_4O_2$. *B.* Aus Sorbinsäure und Brom (Fittig, Barringer, *A.* 161, 323). — *D.* 1 Thl. Sorbinsäure wird mit 10 Thln. CS_2 übergossen und allmählich 1,43 Thle. Brom eingetragen. Die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden mit CS_2 gewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (Kachel, Fittig, *A.* 168, 277). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. In kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Durch Natriumamalgam entsteht Sorbinsäure und dann Hydrosorbinsäure. Wird von Wasser bei 100° nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (Fittig, *A.* 200, 58). Beim Kochen der Säure mit Wasser und $BaCO_3$ entweicht Akroleïn (?). — Die Salze krystallisiren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Brommetall, freie Tetrabromcapronsäure, HBr u. s. w.

Salze: Kachel, Fittig. — $Na.C_6H_7Br_4O_2 + 2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in koncentrirter Sodalösung (Gewinnung der Tetrabromcapronsäure aus den Mutterlaugen; charakteristisches Salz). — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Grofse, glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz.

6. Bromönanthsäuren $C_7H_{13}BrO_2$.

1. *α-Säure* $CH_3.(CH_2)_4.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Oenanthsäure und Brom (Cahours, *A. Spl.* 2, 83). — *D.* Man erhitzt gleiche Moleküle Brom und Oenanthsäure auf 120—125°, wandelt die gebildete Säure in den Aethylester um und destillirt diesen mit Wasser. Hierbei entweicht erst unveränderter Oenanthsäureester und dann Bromönanthsäureester (Hell, Schüle, *B.* 18, 625). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt (Helms, *B.* 8, 1168); Siedep.: 250° (Cahours). Aus Bromönanthsäureester und K(CN) entsteht der Ester der Pentylmalonsäure.

Aethylester $C_9H_{17}BrO_2 = C_7H_{12}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen 225°; spec. Gew. = 1,211 bei 19,4° (Hell, Schüle, *B.* 18, 625).

2. ***γ-Bromönanthsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Heptylensäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ und HBr (bei 0° gesättigt) (Schmidt, *A.* 255, 79). — Dickflüssig. Wird schon durch kaltes Wasser allmählich in HBr und γ-Oxyönanthsäureanhydrid zerlegt.

3. ***γ-Bromisoheptylsäure*** $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Isoheptylensäure $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CH_2.CO_2H$ und HBr (bei 0° gesättigt) (Zanner, *A.* 255, 93). — Oel. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und γ-Oxyisoheptylsäureanhydrid.

7. Säuren $C_8H_{15}BrO_2$.

1. ***γ-Bromisooktylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Isooktylensäure $C_4H_9.CH:CH.CH_2.CO_2H$ und HBr (bei 0° gesättigt) (Schneegans, *A.* 255, 105). — Gelbliches Oel.

2. ***α-Bromcaprylsäure*** $CH_3[CH_2]_5.CHBr.CO_2H$.

Aethylester $C_{10}H_{19}BrO_2 = C_8H_{14}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 245—247° (Auwers, Bernhardi, *B.* 24, 2223).

8. Bromnonylsäure $C_9H_{17}BrO_2 = C_6H_{13}.CHBr.CH_2.CO_2H$ (?).

B. Bei mehrstündigem Stehen von 1 Vol. Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$ mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Schneegans, *A.* 227, 83). — Dicke Flüssigkeit. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Soda, unter Abscheidung von C_8H_{16} (?).

αβ-Dibrom-β-Dipropylpropionsäure $C_9H_{16}Br_2O_2 = (C_3H_7)_2CBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus β-Dipropylakrylsäure und Brom (Reformatsky, *Ж.* 22, 62). — Verwendet man Dipropylakrylsäure aus Allyldipropylcarbinol so schmilzt das Produkt bei 80—82°; bei Verwendung von Dipropylakrylsäure, dargestellt aus Chloressigester und Butyron (s. Dipropyläthylenmilchsäure), schmilzt das Produkt bei 102—104°.

9. Bromcaprinsäuren.

γ-Bromdekylsäure $C_{10}H_{19}BrO_2 = C_6H_{13}.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Dekylensäure $C_6H_{13}.CH:CH_2.CH_2.CO_2H$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Schneegans, *A.* 227, 92). — In Wasser untersinkendes Oel. Zerfällt, beim Erwärmen mit Sodalösung, in HBr und das Anhydrid der γ-Oxydekylsäure $C_{10}H_{20}O_3$.

Dibromcaprinsäure $C_{10}H_{18}Br_2O_2$. *B.* Aus Amyldekylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und Brom (HELL, SCHOOP, *B.* 12, 194). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

10. Bromundekylsäuren.

Bromundekylsäure $C_{11}H_{21}BrO_2$. *B.* Durch Sättigen von Undekylensäure mit Bromwasserstoffgas (BRUNNER, *B.* 19, 2226). — Schmelzp.: 35°.

Methylester $C_{12}H_{23}BrO_2 = C_{11}H_{20}BrO_2.CH_3$. *B.* Man sättigt Undekylensäuremethylester mit Bromwasserstoff und fraktionnirt das entstandene Produkt im Vakuum (NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357). — Flüssig. Siedep.: 173° bei 15 mm; 165,5° bei 10 mm.

Aethylester $C_{13}H_{25}BrO_2 = C_{11}H_{20}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 179° bei 15 mm; 171—172° bei 10 mm (NÖRDLINGER).

Säure $C_{11}H_{20}Br_2O_2$. Siehe Undekylensäure $C_{11}H_{20}O_2$.

11. α-Bromlaurinsäure $C_{12}H_{23}BrO_2 = CH_3.(CH_2)_9.CHBr.CO_2H$. Schmelzp.: 30—31,5° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2224). Schwer löslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{14}H_{27}BrO_2 = C_{12}H_{22}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 172—174° bei 10 mm (A., B.).

12. Brommyristinsäuren.

Monobrommyristinsäure $C_{14}H_{27}BrO_2$. *B.* Aus Myristinsäure mit (1 Mol.) Brom und Phosphor (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1746; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 486). — Mikroskopische Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 31°.

Tetrabrommyristinsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$. *B.* Durch Vereinigung von Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ mit Brom (MASINO, *A.* 202, 176). — Wenig beständig. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HBr und Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$.

13. Brompalmitinsäuren.

α-Brompalmitinsäure $C_{16}H_{31}BrO_2$. *B.* Aus (175 g) Palmitinsäure mit (7,1 g) Phosphor und (65 ccm) Brom (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 938; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 484). — Glänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51,5—52°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethylester $C_{18}H_{35}BrO_2 = C_{16}H_{30}BrO_2.C_2H_5$. Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 221,5° bei 18 mm; 241,5° bei 38 mm (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 939).

Dibrompalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. 1. ***Aus Hypogäsäure*** $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 24). — Amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 29°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien wird Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ gebildet. Silberoxyd erzeugt Oxyhypogäsäure. Die Salze sind amorph.

2. ***Aus Gaïdinsäure*** $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 39). — Krystallisirt; giebt mit alkoholischem Kali Palmitolsäure.

Tribrompalmitinsäure $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. *B.* Aus Bromhypogäsäure und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 27). — Gelblichweifse, amorphe Masse. Schmelzp.: 39°. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in die Säure $C_{16}H_{27}BrO_2$ über.

Tetrabrompalmitinsäure $C_{16}H_{28}Br_4O_2$. *B.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 29). — Hellgelbe Krystallblättchen.

14. Bromstearinsäuren.

α-Bromstearinsäure $C_{18}H_{35}BrO_2$. *B.* Aus Stearinsäure, Brom und Wasser bei 130 bis 140° (OUDEMANS, *J.* 1863, 334; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 482). Aus Elaidinsäure oder Oelsäure, gelöst in Eisessig, und Bromwasserstoffgas (PIOTROWSKI, *B.* 23, 2532). — Glänzende Nadeln oder vierseitige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60° (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2390). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Aethylester $C_{20}H_{39}BrO_2 = C_{18}H_{34}BrO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 33—34,5° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2227); 35—36° (HELL, SADOMSKY).

Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$. 1. ***Aus Oelsäure*** $C_{18}H_{34}O_2$ und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 42). — Schweres, gelbes Oel. Alkoholisches Kali zerlegt die Säure, schon in der Kälte, in HBr und Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. Beim Erhitzen mit 4 Mol. alkoholischen Kalis auf 100° entsteht Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Mit Silberoxyd und Wasser gekocht, giebt Dibromstearinsäure Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

2. ***Aus Elaïdinsäure und Brom*** (BURG, *J.* 1864, 341; OVERBECK, *A.* 140, 61). — Krystallinisch; Schmelzp.: 27°. Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure über. Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur ein und liefert Stearolsäure. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

3. ***Aus Isoölsäure*** (Schmelzp.: 44—45°). *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von (1 Mol.) Isoölsäure und (2 Mol.) Brom (M., K., A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 37, 275). — Schweres Oel. Wird durch Zn + HCl wieder zu Isoölsäure reducirt. Beim Erhitzen mit Silberoxyd entsteht Dioxystearinsäure (Schmelzp.: 77—78°).

Tribromstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_3O_2$. *B.* Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 59). — Oelig.

Tetrabromstearinsäuren $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. 1. ***Stearolsäuretetrabromid.*** *B.* Aus Stearolsäure und Brom, an der Sonne (OVERBECK, *A.* 140, 56). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 70°.

2. ***Säure*** $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Siehe Hanfölsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

3. ***Taririnsäuretetrabromid.*** Siehe Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

4. Eine dickflüssige ***Säure*** $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ entsteht beim Versetzen, unter Eiskühlung, einer Lösung von (10 g) Leinölsäure in (20 ccm) Eisessig mit (18 g) Brom (REFORMATSKY, *Ж.* 21, 214).

Säure $C_{18}H_{30}Br_6O_2$. Siehe Hanfölsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

15. Brombehensäuren.

Dibrombehensäuren $C_{22}H_{42}Br_2O_2$. 1. Aus ***Erucasäure*** $C_{22}H_{42}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 40; OTTO, *A.* 135, 226). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 42—43°. Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über. Alkoholisches Kali erzeugt, in der Kälte, Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$; beim Kochen entsteht Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$. Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure $C_{22}H_{42}O_3$ und Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ gebildet.

Salze: OTTO. — $Ba(C_{22}H_{41}Br_2O_2)_2$. Schmieriger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Pflasterartiger Niederschlag. Löst sich in viel heifsem, absolutem Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab.

2. Aus ***Brassidinsäure*** und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 56). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 54°. Natriumamalgam wirkt langsam ein und erzeugt Brassidinsäure. Kochende alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung; erst bei 210—220° wird Behenolsäure gebildet.

Tribrombehensäure $C_{22}H_{41}Br_3O_2$. *B.* Aus Bromerucasäure und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 50). — Schmelzp.: 31—32°.

Tetrabrombehensäure $C_{22}H_{40}Br_4O_2$. *B.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 45). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 77 bis 78°. Geht durch Natriumamalgam (und Alkohol) in Behenolsäure über.

Methylester $C_{23}H_{42}Br_4O_2 = C_{22}H_{39}Br_4O_2.CH_3$. Wachsartig. Schmelzp.: 29° (HOLT, *B.* 25, 965).

16. Bromcerotinsäure $C_{27}H_{53}BrO_2$. *D.* Aus Cerotinsäure, Brom und Phosphor (MARIE, *Bl.* [3] 7, 111). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—66°.

c. Jodderivate.

Diese Säuren können nicht durch direktes Jodiren der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ gewonnen werden. Man erhält sie: 1. aus den Diazosäuren durch Behandeln mit HJ oder Jod; 2. durch Anlagerung von HJ an ungesättigte Säuren. $C_4H_6O_2 + HJ = C_4H_7JO_2$; 3. aus mehratomigen Säuren durch Behandeln mit HJ oder mit krystallisirtem Jodcalcium (oder PJ_2): $C_3H_5(OH)O_2 + HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O$; 4. die Ester der gebromten Säuren setzen sich mit KJ um in KBr und Ester der jodirten Säuren. Durch Jodwasserstoffsäure wird in denselben das Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 131, 223). $C_2H_3JO_2 + HJ = C_2H_4O_2 + J_2$. Gegen Wasser verhalten sich die jodirten Säuren wie die gebromten.

1. Jodessigsäuren.

Monojodessigsäure $C_2H_3JO_2 = CH_2J.CO_2H$. *B.* Durch Zerlegen des Jodessigsäureäthylesters mit koncentrirtem Barytwasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125). Beim Erhitzen

von Essigsäureanhydrid mit $(C_2H_3O_2)_2JCl$ (S. 462) auf 100° (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 484). $(C_2H_3O)_2O + (C_2H_3O_2)_2JCl = C_2H_3JO_2 + C_2H_3OCl + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2$. — *D.* Man kocht Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 484). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 82°,.

Salze: PERKIN, DUPPA. — $Ba(C_2H_2JO_2)_2$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Vierseitige Prismen.

Methylester $C_3H_5JO_2 = C_2H_2JO_2.CH_3$. *D.* Siehe den Aethylester (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 14, 604). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 169—171° (i. D.). Zersetzt sich erst bei 320° in Essigsäuremethylester, Jod, Essigsäure, Kohle u. s. w.

Aethylester $C_4H_7JO_2 = C_2H_2JO_2.C_2H_5$. *D.* Bromessigester (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125) oder Chloressigester (KEKULÉ), KJ und 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden in der Wärme stehen. — Siedep.: 178—180° (BUTLEROW, *B.* 5, 479). Setzt sich mit Aethyljodid bei 230° in Essigäther und Aethylenjodid um (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489; *B.* 14, 607). $C_2H_2JO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = C_2H_2JO_2.C_2H_5 + C_2H_4 + HJ = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4.J_2$. Mit Methylsulfid entsteht Methylthioglykolsäureester, der nur langsam in Thiodiglykolsäureester übergeht (LETTS', *J.* 1878, 685). I. $J.CH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S = (CH_3)S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ und II. $(CH_3)S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3J$.

2-Chloräthylester $C_4H_6ClJO_2 = C_2H_2JO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäurechloräthylester und KJ (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,954.

Propylester $C_5H_9JO_2 = C_2H_2JO_2.C_3H_7$. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,6794 (HENRY, *Bl.* 43, 617).

Dijodessigsäure $C_2H_2J_2O_2 = CHJ_2.CO_2H$. Dibromessigsäureäthylester setzt sich mit KJ und Alkohol in Dijodessigsäureäthylester um (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 351). Dasselbe erfolgt beim Erwärmen von Dichloressigester mit krystallisirtem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 273). — Dijodessigsäureäthylester wird, schon in der Kälte, durch Kalkmilch verseift. — Die freie Säure bildet schwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle. — $Ba(C_2HJ_2O_2)_2$. Blassgelbe Rhomboëder, in Wasser mäfsig löslich.

Aethylester $C_4H_6J_2O_2 = C_2HJ_2O_2.C_2H_5$. *B.* Siehe oben. Beim Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazoessigsäureäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 433). — Hellgelbe Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

2. Jodpropionsäuren.

Jodpropionsäuren $C_3H_5JO_2$. 1. *α-Säure* $CH_3.CHJ.CO_2H$. *B.* Aus Milchsäure und PJ_2 (WICHELHAUS, *A.* 144, 352). — Dickes Oel, in Wasser kaum löslich.

2. *β-Säure* $CH_2J.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Glycerinsäure und PJ_2 (BEILSTEIN, *A.* 120, 226; 122, 366). Aus Akrylsäure und koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 130° (WISLICENUS, *A.* 166, 1). — *D.* 52 ccm wässeriger Glycerinsäure (spec. Gew. = 1,26) werden mit 100 g PJ_2 in kleinen Antheilen versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Verlauf man erhitzt, um eine zweite, weniger heftige Reaktion hervorzurufen. Das Produkt mird mit Ligroïn oder CS_2 ausgeschüttelt (ERLENMEYER, *A.* 191, 284). Nach V. MEYER (*B.* 19, 3295) verwendet man auf je 30 ccm roher Glycerinsäure (spec. Gew. = 1,26) Jodphosphor, dargestellt aus 50 g Jod und 6,5 g frischem, gelbem Phosphor. Nach beendeter Einwirkung erhitzt man noch so lange auf dem Wasserbade, als HJ entweicht (M., *B.* 21, 24). — Glasglänzende Krystallblätter, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. Schmelzp.: 82°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol oder Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 193. HJ reducirt bei 180° zu Propionsäure, ebenso Natriumamalgam (MOLDENHAUER, *A.* 131, 328). Zerfällt, beim Destilliren mit Bleioxyd, in HJ und Akrylsäure (BEILSTEIN). Beim Kochen mit viel Wasser werden Hydrakrylsäure und wenig Akrylsäure gebildet; bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Hydrakrylsäure, neben Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ und Dihydrakrylsäure $C_6H_{10}O_5$, und bei längerer Einwirkung Parakrylsäure $C_3H_4O_2$. Aus der wässerigen Lösung der Säure wird durch $AgNO_3$ sofort AgJ gefällt (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 225). Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber wird Adipinsäure gebildet.

Methylester $C_4H_7JO_2 = C_3H_4JO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 1,8408 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

Aethylester $C_5H_9JO_2 = C_3H_4JO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Erwärmen von β-Jodpropionsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 167). Das Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 25; WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 129) liefert ein chlorhaltiges Produkt, indem gleichzeitig Aethyljodid auftritt. — Siedep.: 200° (WICHELHAUS); 202° (WOLFF, *A.* 216, 128). Spec. Gew. = 1,707 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128); 1,6789 bei 15° (OTTO, *B.* 21, 98).

3. Jodbuttersäuren.

Jodbuttersäuren $C_4H_7JO_2$. 1. *β-Säure* $CH_3.CHJ.CH_2.CO_2H$. *B.* α-Crotonsäure verbindet sich mit rauchender HJ bei 100°. Es entsteht vorwiegend α-Jodbuttersäure, neben wenig β-Säure (HEMILIAN, *A.* 174, 324). Crotonsäure und Allocrotonsäure geben hierbei nur β-Jodbuttersäure (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 40, 96; vgl. FITTIG, *B.* 9, 1194). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Schmelzp.: 110° (FITTIG, *B.* 9, 1194). Beim Kochen mit Wasser oder verd. Sodalösung entsteht β-Oxybuttersäure; beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge wird Crotonsäure gebildet.

Aethylester $C_6H_{11}JO_2 = C_4H_6JO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit KJ und Alkohol (HELL, *B.* 6, 29). — Schwachgelbliche Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 190—192°.

2. *γ-Säure* $CH_2J.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der γ-Oxybuttersäure und HJ, in der Kälte (HENRY, *Bl.* 46, 65). — Krystalle. Schmelzp.: 40—41°. Wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_5H_9JO_2 = C_4H_6JO_2.CH_3$. Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,666 (H.).

3. ***Jodisobuttersäure*** $CH_2J.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Methakrylsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, *A.* 188, 58). — Krystallisirt aus CS_2 in Tafeln, aus konc. HJ in grofsen Prismen. Schmelzp.: 36°. In Wasser schwer löslich.

Dijodisobuttersäure $C_4H_6J_2O_2$. *B.* Entsteht, neben andern Körpern, bei 5-stündigem Kochen von (14 Thln.) trioxyisobuttersaurem Calcium mit (100 Thln.) Jodwasserstoffsäure und (3 Thln.) rothem Phosphor (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 108). Man zieht mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. Jodvaleriansäuren $C_5H_9JO_2$.

1. ***3-Jodbutan-2-Carbonsäure, Hydrojodtiglinsäure*** $CH_3.CHJ.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 115). Siehe auch Hydrojodangelikasäure. — *D.* Man übergiefst 1 Thl. Tiglinsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und leitet in das Gemisch, bei 0°, Jodwasserstoffgas. Die nach einigen Stunden abgeschiedene Säure wird abgepresst und aus Aether oder kaltem Wasser umkrystallisirt (SCHMIDT, *A.* 208, 254). — Krystallnadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Schmelzp.: 86,5°. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Geht, beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, in Methyläthylessigsäure über. Verliert beim Uebergiefsen mit Silbernitratlösung alles Jod als AgJ; gleichzeitig werden Tiglinsäure und CO_2 gebildet.

2. ***Hydrojodangelikasäure.*** *B.* Angelikasäure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte, zu einer Säure $C_5H_9JO_2$, die in Prismen krystallisirt, bei 46° schmilzt und in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als Hydrojodtiglinsäure. Gegen Wasserstoff und Silberlösung verhält sie sich aber ganz wie diese. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser und Soda bei 0°, in CO_2, HJ und $CH_3.CH:CH.CH_3$ (FITTIG, *A.* 216, 162). Neben Hydrojodangelikasäure bildet sich etwas Hydrojodtiglinsäure. Behandelt man Angelikasäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96, in der Wärme, so wird, neben der Säure $C_5H_9JO_2$ (Schmelzp.: 46°), eine erhebliche Menge Hydrojodtiglinsäure (Schmelzp.: 86,5°) gebildet (SCHMIDT, *A.* 208, 254).

3. ***β-Jodisovaleriansäure*** $(CH_3)_2.CJ.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von HJ in eine koncentrirte wässerige Lösung von β-Oxyisovaleriansäure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 285; *Ж.* 13, 40). — Krystalle. Schmelzp.: 79—80°. Wird von Natriumamalgam in Isovaleriansäure übergeführt.

5. Jodnormalcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$.

B. Beim Vermischen von 1 Vol. Hydrosorbinsäure mit $1^1/_2$ Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (FITTIG, *A.* 200, 44). — Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über.

Dieselbe Säure scheint bei der Einwirkung von HJ auf Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ zu entstehen.

6. Jodundekylsäure $C_{11}H_{21}JO_2$.

B. Durch Sättigen von Undekylensäure mit Jodwasserstoffgas (BRUNNER, *B.* 19, 2226). — Krystallinisch. Schmelzp.: 24°.

7. Jodstearinsäuren.

Jodstearinsäure $C_{18}H_{35}JO_2$. 1. ***α-Jodstearinsäure.*** *B.* Aus Isoölsäure (Schmelzpunkt: 44°) und HJ (M., K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 37, 276). — Dickes Oel; wird durch

Zn und alkoholische Salzsäure zu Stearinsäure reducirt. Silberoxyd wirkt erst bei starkem Erwärmen ein und erzeugt α-Oxystearinsäure (Schmelzp.: 82—85°). Durch alkoholisches Kali entsteht Isoölsäure (Schmelzp.: 44°).

2. β-**Säure** (?) $CH_3.(CH_2)_{13}.CH_2.CHJ.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxystearinsäure (Schmelzp.: 136,5°) (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 308) oder von β-Oxystearinsäure (SABANEJEW, *Ж.* 18, 45; M., K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 35, 384) mit PJ_3 und etwas Wasser. — Zähes Oel. Wird durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure zu Stearinsäure reducirt. Ag_2O wirkt leicht ein und erzeugt Oxystearinsäure. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in HJ, Oelsäure und Paraölsäure.

Dieselbe (?) **Säure** entsteht bei wiederholtem Erhitzen von Leinölsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° (REFORMATSKY, *Ж.* 21, 212).

Dibromjodstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_2JO_2$. *B.* Aus Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$ und Brom (CLAUS, *B.* 9, 1917).

8. Jodbehensäure $C_{22}H_{43}JO_2$. *B.* Aus Dioxybehensäure und HJ (URWANZOW, *J. pr.* [2] 39, 337). — Bernsteingelbes, dickes Oel. Wird von Zn und HCl zu Behensäure reducirt.

d. Nitrosoderivate (Isonitrosoderivate, Oximidosäuren).

Die Nitrosoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen aus den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ durch Behandeln mit salpetriger Säure oder mit Hydroxylamin. Da die freien Ketonsäuren nicht immer sehr beständig sind, so benutzt man bei diesen Reaktionen meist deren Ester. Lässt man auf diese Ester salpetrige Säure einwirken, so erfolgt Abspaltung des Säureradikals R.CO und Bildung eines kohlenstoffärmeren Esters. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO_2H + CH_2(NO).CO_2.C_2H_5$.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketonsäureester, in der Kälte, resultirt ein Nitrososäureester von gleichem Kohlenstoffgehalt wie die Ketonsäure.

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2.OH = CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Die Reaktion mit Hydroxylamin gelingt auch bei den alkylirten Ketonsäuren:

$$CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3O = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Diese Reaktion zeigt deutlich, dass man es im vorliegenden Falle nicht (oder wenigstens nicht immer) mit echten Nitrosoderivaten zu thun hat, d. h. solchen, in welchen die Gruppe NO ein Atom Wasserstoff ersetzt, sondern dass diese Säure als Isonitrososäuren aufzufassen sind, in welchen zwei Atome Wasserstoff der Stammsubstanz durch N.OH ersetzt sind. Hierfür spricht auch der Umstand, dass die Ester der Nitrososäuren sich wie Säuren verhalten. Damit würde auch erklärt sein, warum salpetrige Säure den Chloracetessigester zerlegt, nicht aber den Dichloracetessigester.

$$CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO_2H + OH.N:CCl.CO_2.C_2H_5.$$

Aus Dichloracetessigester müsste eben ein ächtes Nitrosoderivat entstehen.

$$CH_6.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO_2H + NO.CCl_2.CO_2.C_2H_5.$$

Es fehlt aber an Wasserstoff, um einen Körper mit OH.N= zu bilden.

Die Nitrososäuren sind fest, nicht flüchtig und lösen sich mehr oder weniger leicht in Wasser. Die α-Nitrososäuren gehen, durch Behandeln mit Sn + HCl, in α-Amidosäuren über. $CH_3.C(N.OH).CO_2H + H_4 = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. — Die γ-Nitrosovaleriansäure regenerirt hierbei aber Lävulinsäure. $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H + H_2 = NH_3 + CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. Dieselbe γ-Nitrosovaleriansäure spaltet, beim Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin ab. Analog den Hydroxylaminderivaten der Aldehyde werden auch die Isonitrososäuren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit $NH_3O.HCl$ in Säurenitrile übergeführt. $CH_3.C(N.OH).CO_2H = CH_3.CN + CO_2 + H_2O$.

1. Nitrosoessigsäure (Oximidoessigsäure) $C_2H_3NO_3 = OH.N:CH.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Stehen von (roher) Glyoxylsäure mit $NH_3O.HCl$ (CRAMER, *B.* 25, 714). Man schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 137—138°, dabei in CO_2, H_2O und CNH zerfallend. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Aethylester $C_4H_7NO_3 = C_2H_2NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (CRAMER). — Dickes Oel. Leicht löslich in Wasser. Wird von rauchender HNO_3 in die Verbindung $C_8H_{10}N_2O_6$ übergeführt.

N.O.O.N

Verbindung $C_8H_{10}N_2O_6 = C_2H_5O.CO.\dot{C}$ $\dot{C}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in stark gekühlten Acetessigester (PRÖPPER, *A.* 222, 48). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt das gefällte Oel in Aether auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser. Beim Uebergießen von Oximidoessigsäureäthylester mit rauch. HNO_3 (CRAMER, *B.* 25, 717). — Gelbliches Oel. Nicht unzersetzt flüchtig, weder im Vakuum, noch mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure NH_3O, und C_2H_5Cl zerlegt. Reagirt sauer; verbindet sich mit Basen.

$C_8H_{10}N_2O_6.2NH_3 + 2H_2O$. *D.* Man vermischt eine alkoholische Lösung der Verbindung $C_8H_{10}N_2O_6$ mit alkoholischem Ammoniak. — Feine, seideglänzende Nädelchen. Unlöslich in Aether, etwas löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $C_8H_{10}N_2O_6 + 2NaOH$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Verbindung mit Natriumalkoholat bereitet. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Aether in Benzol, etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Chlornitrosoessigsäure (**Chloroximidoessigsäure**) $C_2H_2ClNO_3 = OH.N:CCl.CO_2H$ (?). **Aethylester** $C_4H_6ClNO_3 = C_2HClNO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in Chloracetessigester (PRÖPPER, *A.* 222, 50). — Glänzende Säulchen (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, nach der Gleichung: $C_2HClNO_3.C_2H_5 + 3H_2O = NH_3O.HCl + C_2H_5.OH + C_2H_2O_4$. Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung fällt NH_4Cl aus.

2. Nitrosopropionsäuren $C_3H_5NO_3$. 1. *α-Säure (Syn-Oximidopropionsäure)* $CH_3.C.CO_2H$. *B.* Bei dreitägigem Stehen von α-Nitrosopropionsäureester mit überschüs-
$\ddot{N}.OH$
sigem Kali, in der Kälte (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 694). Die Lösung wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt (GUTKNECHT, *B.* 13, 1117). Beim Versetzen einer Lösung von brenztraubensaurem Natrium mit Hydroxylaminlösung (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1527). $C_3H_4O_3 + NH_3O = C_3H_5NO_3 + H_2O$. Andere Bildungsweisen s. d. Aethylester. — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Zersetzt sich bei 177° unter heftiger Gasentwickelung. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. Löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze. Wird durch Kochen mit Wasser oder Soda nicht verändert. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Aethylnitrolsäure $CH_3.CH(NO)(NO_2)$ oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Alanin. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ oder Essigsäureanhydrid entsteht Acetonitril (HANTZSCH, *B.* 24, 50). — $K.C_3H_4NO_3 + H_2O$. Blätter (G.). Hinterlässt bei 110° fast reine Potasche. — $Ba.\bar{A}_2$. Prismatische Körner, in Wasser nicht leicht löslich (G.). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Blaugrüne Krusten (G.). — $Ag.\bar{A}$. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Aethylester $C_5H_9NO_3 = C_3H_4NO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Methylacetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 693). Beim Kochen von Dinitrososuccinylbernsteinsäurediäthylester mit Wasser infolge von Zersetzung des zunächst gebildeten Nitrosobernsteinsäuremonoäthylesters (EBERT, *A.* 229, 62). $(CO_2.C_2H_5)$.
C(NO).CO.CH₂
$\dot{C}H_2.CO.C(NO).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2(CO_2.C_2H_5)CH(NO).CH_2.CO_2H = 2C_3H_4NO_3.C_2H_5 + 2CO_2$. Beim Behandeln von Isobernsteinsäureester mit salpetriger Säure (BERGREEN, *B.* 20, 533). $CH_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NHO_2 = C_3H_4NO_3.C_2H_5 + CO_2 + C_2H_5.OH$. — *D.* Man löst 2 Thle. Kali in 3 Thln. Wasser, giebt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzu. Nun wird stark mit Wasser verdünnt, 5½ Thle. Kaliumnitrit (55procentiges) in wässeriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird der unangegriffen gebliebene Methylacetessigester entfernt. Bleibt die Flüssigkeit jetzt zwei bis drei Tage stehen, so enthält sie nitrosopropionsaures Kalium, wird aber sofort mit Schwefelsäure angesäuert, so zieht Aether den Nitrosopropionsäureester aus.

Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 94°; siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (kor.). Giebt mit Phenol und koncentrirter H_2SO_4 keine Farbenreaktion. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht α-Nitrosopropionsäure.

Acetat $C_5H_7NO_4 = CH_3.C(N.O.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Aus Nitrosopropionsäure und Acetylchlorid (HANTZSCH, *B.* 24, 51). — Krystalle. Schmilzt bei 60° unter Gasentwickelung. Wird von K_2CO_3, schon bei 0°, in Essigsäure, CO_2 und Acetonitril zerlegt.

2. *β-Säure (Aldoximessigsäure, β-Oximidopropionsäure)* $OH.N:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 145 ccm Natronlauge (1:5) in ein Gemisch aus 20 g Cumalin-

säure, 20 g $NH_3O.HCl$ und 100 ccm H_2O (PECHMANN, *A.* 264, 286). $O\langle{CH:C(CO_2H) \atop CO \quad . \quad CH}\rangle CH + 2NH_3O = 2C_3H_5NO_3$. Man erwärmt $^1/_4$ Stunde lang, säuert mit verd. H_2SO_4 eben an und schüttelt (20 mal) mit Aether aus. — Krystalle. Schmilzt bei 117—118° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in CO_2, Acetaldehyd und NH_3O.

Acetat $C_5H_7NO_4$. 1. ***Stabile Form*** ${HC.CH_2.CO_2H \atop N.O.C_2H_3O}$. *B.* Aus β-Oximidopropionsäure und Acetylchlorid (PECHMANN; HANTZSCH, *B.* 25, 1905). — Prismen. Schmilzt bei 145° unter Schäumen. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv weinroth gefärbt.

2. ***Labile Form*** ${HC.CH_2.CO_2H \atop C_2H_3O_2.N}$. *B.* Aus β-Oximidopropionsäure und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH). — Flüssig. Wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt. Wendet sich langsam in die stabile Form um.

Dioximidopropionsäure $C_3H_4N_2O_4$. 1. ***Labile Form*** ${C. \atop N.OH} \; {C.CO_2H \atop HO.N} + H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer konc. wässerigen Lösung von (60 g) Dibrombrenztraubensäure, (48 g) $NH_3O.HCl$ und (80—90 g) wasserfreier Soda (SÖDERBAUM, *B.* 25, 905). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Nädelchen (aus Aether). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 141—143° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv blutroth gefärbt. Beim Uebersättigen des Ammoniumsalzes mit konc. HCl bei 0° entsteht Isonitrosomalonsäure. Zerfällt, beim Einleiten von HCl-Gas in die wässerige Lösung, in CN, CO_2 und H_2O. — $NH_4.C_3H_3N_2O_4$. Krystallmasse. — $Na.C_3H_3N_2O_4 + 3H_2O$. Grofse Würfel oder Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dicke Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Nädelchen.

Diacetylderivat $C_7H_8N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_3H_2N_2O_2$. *B.* Aus der labilen Säure und ssigsäureanhydrid oder aus der stabilen Säure und Acetylchlorid (SÖDERBAUM). — Sechsseitige Tafeln. Schmilzt bei 135°, unter Zerfall in CO_2, Essigsäure und Oximidoacetonitrilacetat $CN.CH:N.O.CO.CH_3$. Krystallisirt, aus Wasser, mit H_2O in dicken Tafeln, die bei 90—92°, unter Zersetzung, schmelzen. Unlöslich in Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge entsteht die stabile Dioximidopropionsäure.

2. ***Stabile Form*** ${HC \atop N.OH} \; {C.CO_2H. \atop N.OH}$ *B.* Aus Dibrombrenztraubensäure mit NH_3O. HCl und Soda bei 50—60° (SÖDERBAUM, *B.* 25, 909). Aus der labilen Form, beim Zerlegen des Ammoniumsalzes mit konc. HCl bei 0° oder beim Kochen von deren Diacetylderivat mit Wasser oder verd. Natronlauge (S.). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 172°. In Wasser und Aether weniger löslich als die labile Form. Unlöslich in Benzol und $CHCl_3$. Verhält sich gegen konc. Kalilauge wie die labile Form. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Oximidoacetonitrilacetat $CN.CH:N.O.CO.CH_3$. Wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt. — $NH_4.C_3H_3N_2O_4$. Kurze Prismen oder Tafeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag, der unter Wasser in seidenglänzende Nadeln übergeht.

3. Nitrosobuttersäuren $C_4H_7NO_3$. 1. *α-Oximidobuttersäure* $CH_3.CH_2.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Eine Lösung von 1,2 g NaOH in 3 ccm H_2O und 50 ccm Alkohol versetzt man mit 5 g Aethylacetessigsäureäthylester, fügt 5 g $NaNO_2$ gelöst in 50 ccm H_2O hinzu, säuert mit NHO_3 an, macht dann mit NaOH stark alkalisch und lässt zwei bis drei Tage stehen. Dann neutralisirt man genau mit NHO_3, fällt mit $AgNO_3$, entzieht dem Niederschlage Silbernitrit, durch Waschen mit Wasser, und zerlegt das Salz durch HCl (WLEÜGEL, *B.* 15, 1057). — Zweigartig verwachsene, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag; unlöslich in Wasser.

2. *β-Oximidobuttersäure* $CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid (HANTZSCH, *B.* 24, 498). — Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, in das Anhydrid und H_2O. — Das Ammoniumsalz schmilzt bei 206—207°, unter Zersetzung. — $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid (Methylisoxazolon) $C_4H_5NO_2 = {CH_3.C.CH_2.CO. \atop N \;-\!-\; O}$ *B.* Man versetzt eine 40—50° warme Lösung von ($1^1/_3$ Mol.) $NH_3O.HCl$ in der doppelten, der zur genauen

Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge, allmählich mit (1 Mol.) Acetessigester (HANTZSCH, *B.* 24, 497). Man säuert nach einigen Stunden mit HCl an, kocht den gebildeten Niederschlag mit $BaCO_3$ (und Wasser) und fällt die Lösung durch HCl. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 169—170°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether. Wird von Salzsäure selbst bei 200° nicht verändert. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Körper $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Körper $C_{10}H_{10}N_2O_4$. *B.* Aus β Oximidobuttersäureanhydrid und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* 24, 499). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 135—136°.

Körper $C_{20}H_{26}N_4O_7$. *B.* Man versetzt eine neutrale oder saure Lösung von Hydroxylamin mit Acetessigester, verseift das ölige Produkt mit Kalilauge und säuert die Lösung an (HANTZSCH, *B.* 24, 500). — Stäbchenförmige Krystalle. Zersetzt sich gegen 140°. Aufserordentlich schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., leicht in Natronlauge, Soda und konc. Salpetersäure. Beim Stehen der alkalischen Lösung entsteht allmählich β-Oximidobuttersäure.

αβ-Diisonitrosobuttersäure (Methylglyoximcarbonsäure) $C_4H_6N_2O_4$. 1. ***Syn-Derivat*** $C_4H_6N_2O_4 + 2H_2O = CH_3.C$ —— $C.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Der Aethylester
N.OH OH.N
entsteht, neben dem Oximidomethyloxazolon, bei kurzem Stehen einer Lösung von reinem Isonitrosoacetessigester mit freiem Hydroxylamin (CERESOLE, KÖCKERT, *B.* 17, 821; NUSSBERGER, *B.* 25, 2152). Man schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit Soda, wodurch nur Oximidomethyloxazolon ausgezogen wird. Im Aether gelöst bleibt der Ester. Man verseift ihn durch zweitägiges Stehenlassen mit koncentrirter Natronlauge. Dann wird der unverseifte Ester durch Aether entfernt, die Flüssigkeit mit H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Würfel (aus Aether). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in Ligroïn. Verliert, über Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}H_2O$. Wird nicht gefüllt durch Bleiacetat. $AgNO_3$ erzeugt einen weifsen, Kupferacetat einen gelbbraunen Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Amorph. Löslich in Wasser. Fängt bei 115° an sich zu zersetzen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser aber nicht mit Alkohol.

Aethylester $C_6H_{10}N_2O_4 = C_4H_5N_2O_4.C_2H_5$. Kurze Nadeln (aus Aether). Färbt sich bei 115° röthlich und schmilzt bei 142° unter Gasentwickelung. Löst sich in Alkalien ohne Färbung auf (C., K.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch HCl-Gas in den isomeren amphi-Ester umgewandelt.

Diacetat $C_{10}H_{14}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_3N_2O_2.C_2H_5$. Nadeln (aus absol. Aether). Schmelzp.: 50° (NUSSBERGER, *B.* 25, 2154). Leicht löslich in Aether. Beim Kochen mit Soda entsteht Oximidomethyloxazolon.

2. ***Amphi-Derivat*** $CH_3.C$ —— $C.CO_2H$. *B.* Nur in Lösungen bekannt. Entsteht
N.OH N.OH
beim Lösen von Oximidomethyloxazolon in überschüssiger Natronlauge (NUSSBERGER, *B.* 25, 2159). — Die neutralisirte Lösung wird durch Bleiacetat roth gefällt; mit $AgNO_3$ entsteht ein gelber, mit Kupferacetat ein dunkelgrüner Niederschlag. Beim Ansauern der alkalischen Lösung fällt Oximidomethyloxazolon aus.

Aethylester $C_6H_{10}N_2O_4 = C_4H_5N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des isomeren syn-Esters (NUSSBERGER, *B.* 25, 2155). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wandelt sich, beim Lösen in Natron, in den isomeren syn-Ester um.

Diacetat $C_{10}H_{14}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_3N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem amphi-Ester und Essigsäureanhydrid; aus dem syn-Ester und Acetylchlorid (NUSSBERGER). — Krystallpulver. Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oximidomethyl-syn-oxazolon $C_4H_4N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C.C(N.OH).CO + \frac{1}{2}H_2O$.
N———O
B. Siehe Methylamphiglyoximcarbonsäure (CERESOLE, KÖCKERT, *B.* 17, 823; NUSSBERGER, *B.* 25, 2157). Entsteht auch beim Behandeln von Methylsynglyoximcarbonsäure mit Salzsäuregas (NUSSBERGER). Wird am leichtesten erhalten durch anhaltendes Kochen des Diacetates des Methylsynglyoximcarbonsäureesters mit Sodalösung (N.). Die rothe Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Blättchen (aus Aether). Färbt sich bei 115° röthlich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 132—133°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, kaum in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Explodirt bei starkem Erhitzen. — $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2$. Amorphe, ziegelrothe Masse. Löslich, mit rother Farbe, in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Amorphes, rothbraunes Pulver, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

4. Nitrosovaleriansäuren.

Oximidovaleriansäure, Ketoximpropionsäuren $C_5H_9NO_3$. 1. ***α-Säure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Bei fünf- bis siebentägigem Stehen von Propylacetessigester mit alkoholischem Natron und Natriumnitrit (A. Fürth, *B.* 16, 2180). Man schüttelt mit Aether aus, säuert mit H_2SO_4 und schüttelt wieder mit Aether aus. Die jetzt in den Aether übergegangene Säure lässt man auf flachen Schalen krystallisiren, presst sie ab und krystallisirt sie aus Ligroïn um. — Nadeln. Schmilzt bei 143—144,5° unter totaler Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in Wasser und Ligroïn. Liefert mit Sn + HCl α-Amidovaleriansäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$.

2. ***γ-Säure*** $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Hydroxylamin (Ad. Müller, *B.* 16, 1618). — *D.* Man löst 50 g salzsaures Hydroxylamin und 83 g Lävulinsäure in wenig Wasser, gielst dazu die heifse, gesättigte Lösung von 38 g Na_2CO_3 und kühlt ab. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen und aus Wasser umkrystallisirt (Rischbieth, *B.* 20, 2670). — Dicke, lange Säulen. Schmelzpunkt: 95—96°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Beim Kochen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten. Leitet man Salzsäuregas auf γ-Isonitrosovaleriansäure und erwärmt dann, so erfolgt Zersetzung unter Entweichen von Stickstoff. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° entstehen Stickstoff und Bernsteinsäure, während beim Erwärmen mit H_2SO_4 blos auf 100° Methylsuccinaminsäure entsteht. Wird von verd. HNO_3 sehr leicht oxydirt zu Essigsäure und Bernsteinsäure. Regenerirt, beim Behandeln mit Sn + HCl, Lävulinsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ bereitet.

Aethylester $C_7H_{13}NO_3 = C_5H_8NO_3.C_2H_5$. Prismatische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 38—39° (Michael, *J. pr.* [2] 44, 117). Wenig löslich in kaltem Ligroïn.

Acetat $C_7H_{11}NO_4 = \begin{matrix} CH_3.C.CH_2.CH_2.CO_2H \\ N.O.C_2H_3O \end{matrix}$. Krystalle. Schmelzp.: 74—75° (Dollfus, *B.* 25, 1930).

γδ-Diisonitrosovaleriansäure $C_5H_8N_2O_4 = CH(N.OH).C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Glyoxylpropionsäure $CHO.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, $NH_3O.HCl$ und Soda (Wolff, *A.* 260, 93). — Glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und CS_2. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Bernsteinsäure und HCN. Wird von Vitriolöl bei 70° in Furazanpropionsäure $C_5H_6N_2O_3$ übergeführt. — $Ba(C_5H_7N_2O_4)_2 + 3H_2O$. Fein Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Furazanpropionsäure (Syn-Azoxazolpropionsäure $C_5H_6N_2O_3 = O\langle\begin{matrix} N:CH \\ N:C.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Diisonitrosovaleriansäure mit 4 Thln. Vitriolöl bei höchstens 70° (Wolff, *A.* 260, 101). Man erhitzt die gebildete Lösung 20 Minuten lang auf 100°, giefst in das dreifache Vol. kalten Wassers und schüttelt mit Aether aus. — Grofse Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 86°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein Anhydrid. Wird von Alkalien (auch NH_4O) in die isomere Nitrosocyanbuttersäure umgewandelt. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung zu Furazancarbonsäure $C_3H_2N_2O_3$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_{10}N_4O_5 = (C_5H_5N_2O_2)_2O$. *B.* Bei ¼stündigem Kochen von 1 Thl. Furazanpropionsäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (Wolff, *A.* 260, 105). — Spitze Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$, ziemlich schwer in Wasser u. s. w. Wird durch Kochen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt.

3. ***Nitrosomethyläthylessigsäure*** $CH_3.C(N.OH).CH(CH_3).CO_2H$.

Aethylester $C_7H_{13}NO_3 = C_5H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylacetessigester und Hydroxylamin (Westenberger, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

5. Säuren $C_6H_{11}NO_3$.

1. ***Nitrosodiäthylessigsäure*** $CH_3.C(N.OH).CH(C_2H_5).CO_2H$.

Aethylester $C_8H_{15}NO_3 = C_6H_{10}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylacetessigester und Hydroxylamin (Westenberger, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

2. ***Dimethylketoximessigsäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils mit Kalilauge (Wallach, *A.* 248, 166). Der Aethylester entsteht aus Dimethylacetessigester und Hydroxylamin (Wallach). — Krystallinisch. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 96—97°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Un-

beständig. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Methylisopropylketoxim $(CH_3)_2.CH.C(N.OH).CH_3$. — $Ag.C_6H_{10}NO_3$. Niederschlag; mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser).

6. Nitrosotriäthylessigsäure $C_8H_{15}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$.

Aethylester $C_{10}H_{19}NO_3 = C_8H_{14}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylacetessigester und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

e. Nitroderivate.

Eine direkte Nitrirung der Fettsäuren ist bis jetzt nur in wenigen Fällen gelungen (mit Isovaleriansäure, Stearinsäure und Arachinsäure). Nitrosäuren erhält man aus halogensubstituirten Fettsäuren mit Silbernitrit und bei einigen (komplicirten) Oxydationen mit Salpetersäure (siehe Dinitrocapronsäure). Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone gebildeten Nitrokörper sind nicht Nitrosäuren, sondern Dinitrocarbüre $C_nH_{2n}(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503).

1. Nitroessigsäure $C_2H_3NO_4 = CH_2(NO_2).CO_2H$.

Existirt nicht im freien Zustande. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chloressigsäure entstehen nur die Zersetzungsprodukte der Nitroessigsäure: $CH_2Cl.CO_2K_2 + KNO_2 = CH_2(NO_2).CO_2H + KCl$ und $CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2) + CO_2$.

Nitroessigsäureäthylester $C_4H_7NO_4 = CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigester und Silbernitrit (FORCRAND, *Bl.* 31, 536). — *D.* Das Gemenge von $AgNO_2$ und $C_2H_2BrO_2.C_2H_5$ wird $^1/_2$ Stunde lang auf 120° erhitzt (STEINER, *B.* 15, 1605). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 151—152°. Spec. Gew. = 1,133 bei 0°. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in CO_2, NO und Oxalsäurediäthylester. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Amidoessigsäure über.

2. β-Nitropropionsäure $C_3H_5NO_4 = CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$.

B. Beim Schütteln einer abgekühlten, wässerigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem, fast unlöslich in Ligroïn. Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in β-Amidopropionsäure über. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über.

Aethylester $C_5H_9NO_4 = C_3H_4NO_4.C_2H_5$. *B.* Aus β-Jodpropionsäureester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—165°.

Tribromdinitropropionsäure $C_3HBr_3N_2O_6 = CBr_3.C(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin durch Salpetersäure (BENEDIKT, *A.* 184, 255). — *D.* 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) übergossen. Nach zwölf Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blätterige Krystalle. In kaltem Wasser und in Säuren unlöslich; in Alkohol und Aether zerfließlich. Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, sehr schnell beim Kochen in Oxalsäure, Brompikrin und N_2O (?). Natriumamalgam bildet Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

3. Nitroisovaleriansäure $C_5H_9NO_4 = C_4H_8(NO_2).CO_2H$.

B. Bei der Oxydation von Capron mit koncentrirter Salpetersäure (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 262; SCHMIDT, *B.* 5, 602); bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure mit koncentrirter Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374; BREDT, *B.* 15, 2319). — Monokline Tafeln (FOCK, *J.* 1883, 1089), leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Sublimirbar. Wird von Sn + HCl zu β-Amidoisovaleriansäure reducirt.

Salze: DESSAIGNES. — $C_5H_8AgNO_4$. Leichter Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Prismen krystallisirt. — Das Bleisalz krystallisirt in dünnen Prismen, das Calciumsalz in Nadeln.

4. Nitrocapronsäuren.

Nitrocapronsäure $C_6H_{11}NO_4 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Dinitrocapronsäure mit Natriumamalgam (KULLHEM, *A.* 167, 45). $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2 + 8H = C_6H_{11}NO_4 + NH_3 + 2H_2O$. — Vierseitige Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 111,5° (KACHLER, *A.* 151, 159); 115—116° (KULLHEM). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 196. Verflüchtigt sich schon unter 100°. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Methylisopropylketon, CO_2 und Hydr-

oxylamin. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit KNO_2 und dann mit verdünnter H_2SO_4, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Schüttelt man jetzt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau. (Empfindliche Reaktion; Unterschied von Dinitrocapronsäure.) — Na. $C_6H_{10}NO_4 + 3H_2O$. Lange Prismen. — $Ba(C_6H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln. — $Ba.C_6H_9NO_4$. *B.* Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser. — Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Verpufft über 120° oder beim Benetzen mit Vitriolöl. Es wird beim Erhitzen mit Barytwasser, im Rohr, auf 90° nur langsam zersetzt (Kachler). — $Ag.C_6H_{10}NO_4$. Lange Nadeln.

Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_2.C(CO_2H).C(NO_2)_2.CH_3$ (?). *B.* Bei anhaltendem Kochen von Campher mit Salpetersäure (Kullhem, *A.* 163, 231; Kachler, *A.* 191, 144 u. 155). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure wird 6—10 Tage lang mit koncentrirter Salpetersäure gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt. — Feine Blätter (aus Wasser), monokline Krystalle (aus Weingeist). Verflüchtigt sich bei 100°; schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 196. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht löslich in Alkohol. Das Ammoniaksalz giebt mit Kupferacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Niederschlag (Trennung von Camphersäure). Natriumamalgam reducirt zu Mononitrocapronsäure (und Ammoniak). Zinn und Salzsäure reduciren zu Methylisopropylketon, NH_3, CO_2 und Hydroxylamin. Beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2), im Rohr, auf 90° entstehen Mononitroheptylsäure, Methylisopropylketon, CO_2 und salpetrige Säure. Ebenso wirkt Barythydrat. Brom ist selbst bei 150° ohne Wirkung.

$NH_4.C_6H_9N_2O_6$. Monokline Krystalle. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Schiefe rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen (Kullhem); krystallisirt im Exsiccator mit $3H_2O$ (Kachler). — $Ag.\bar{A}$. Vier- und achtseitige quadratische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser.

5. Nitrocaprylsäure $C_8H_{15}NO_4 = C_7H_{14}(NO_2).CO_2H$.

B. Durch Kochen (zwei Monate lang) der nicht flüchtigen Säuren des Cocosöles mit 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure (Wirz, *A.* 104, 289). — Röthlichgelbes Oel; spec. Gew. = 1,093 bei 18°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und koncentrirter Salpetersäure. — $Ag.C_8H_{14}NO_4$. Gelblich-graue Masse.

Aethylester $C_{10}H_{19}NO_4 = C_8H_{14}NO_4.C_2H_5$. Gelbes Oel; spec. Gew. = 1,031 bei 18° (Wirz, *A.* 104, 290).

6. Nitrocaprinsäure $C_{10}H_{19}NO_4 = C_9H_{18}(NO_2).CO_2H$.

B. Neben Nitrocaprylsäure, bei der Oxydation der Fettsäuren des Cocosöles mit Salpetersäure (Wirz, *A.* 104, 291).

7. Nitrostearinsäure $C_{18}H_{35}NO_4 = C_{17}H_{35}(NO_2).CO_2H$.

B. Bei zweitägigem Kochen von 100 g Stearinsäure mit 1,5 Liter Eisessig und 250—300 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Claus, Pfeiffer, *J. pr.* [2] 43, 161; vgl. Champion, Pellet, *Bl.* 24, 449; Lewkowitsch, *J. pr.* [2] 20, 161). Man giefst in viel Wasser, kocht das gefällte Oel wiederholt mit Wasser aus und löst es dann in wenig Alkohol. Beim Verdunsten scheidet sich zunächst etwa beigemengte Stearinsäure aus. — Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Wird durch salzsaures Zinnchlorür oder durch Natriumamalgam in NH_3 und Stearinsäure gespalten. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{18}H_{33}NO_4$. Scheidet sich aus Alkohol, mit $\frac{1}{2}C_2H_6O$, als gelbrothes Pulver ab. — $K_2.\bar{A}$ (bei 130°). Roth. — $K_2.\bar{A} + KHCO_3$. — $Sr.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. — $Cu(C_{18}H_{34}NO_4)_2$. Dunkelgrün, amorph. Leicht löslich $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

8. Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$.

B. Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter- und Schwefelsäure (Tassinari, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von Zinnchlorür zu Amidoarachinsäure reducirt.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen:

1. Aus den entsprechenden ungesättigten Alkoholen $C_nH_{2n}O$, ganz wie die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ hervorgehen, also:

a. Durch Oxydation der (primären) Alkohole:

$$CH_2:CH.CH_2.OH + O_2 = CH_2:CH.CO_2H + H_2O.$$

b. Durch Zerlegung der Cyanwasserstoffäther dieser Alkohole durch Alkali:

$$CH_2:CH.CH_2.CN + 2H_2O = CH_2:CH.CH_2.CO_2H + NH_3.$$

2. Aus den ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$, durch Behandeln mit Natriumamalgam. Ebenso nehmen jene Säuren direkt Brom auf und liefern Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

3. Bei der Zersetzung der β- (und auch einiger α-) substituirten Fettsäuren durch Alkalien oder Silberoxyd.

$$CH_2J.CH_2.CO_2H + 2KOH = CH_2:CH.CO_2K + KJ + 2H_2O.$$
$$(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2H + 2KOH = (CH_3)_2.C:CH.CO_2K + KBr + 2H_2O.$$

Schon beim Kochen mit viel Wasser spaltet sich ein kleiner Theil der monosubstituirten Fettsäuren in Haloïdwasserstoff und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. Trichlorbuttersäure und Trichlorisobuttersäure $C_4H_3Cl_3O_2$ verlieren, beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser oder mit Zinkstaub und Salzsäure, direkt Chlor und gehen in Säuren $C_4H_5ClO_2$ über. Zwei- und mehrfach substituirte Säuren $C_nH_{2n}O_2$ gehen, durch Alkalien, in substituirte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ über, auch wenn sie das Haloïd an der α-Stelle enthalten. $CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H = CH_3.CH:CBr.CO_2H + HBr$.

4. Eine andere allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus den β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$. Man bewirkt die Wasserentziehung durch Destillation der Säure.

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H\ (\beta\text{-Oxybuttersäure}) = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O.$$

Die Ester tertiärer Hydroxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, d. h. solcher, in denen das Hydroxyl an einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatome haftet, liefern beim Behandeln mit PCl_3 Ester der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

$$(CH_3)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 = CH_3.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2}{\diagdown CO_2.C_2H_5}} + H_2O.$$
$$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 = (CH_3)_2.C:CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Das Hydroxyl tritt mit einem benachbart gelagerten Wasserstoffatome als H_2O aus. Es wird hierbei der Wasserstoff demjenigen Kohlenstoffatome entzogen, welcher am wenigsten Wasserstoff gebunden hält. Im zweiten Beispiel wird also Wasserstoff (rechts) aus der Gruppe $CH_2.CO_2.C_2H_5$ und nicht vom Methyl (links) genommen.

5. Aus den Estern der Acetessigsäure und deren Homologen entstehen durch PCl_5 Chloride der gechlorten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Wasser zerlegt jene Chloride in HCl und Säuren $C_nH_{2n-3}ClO_2$. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2PCl_5 = CH_3.CCl:CH.CO.Cl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl + HCl$.

Durch Erhitzen der α-Ketonsäuren R.CO.CO_2H mit den Salzen und Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Homolka, *B.* 18, 987). $CH_3.CO.CO_2H + CH_3.CO_2.Na = CH_3.CH:CH.CO_2.Na + CO_2 + H_2O$.

6. Allylacetessigester liefert, bei der Einwirkung von Kalilauge, Allylessigsäure. $CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + C_3H_5.CH_2.CO_2K + C_2H_5.OH$.

7. Durch Erhitzen alkylirter Malonsäuren (mit ungesättigten Alkylen). $C_3H_5.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_3H_5.CH_2.CO_2H$ (Allylessigsäure). Oder, was auf dasselbe herauskommt, beim Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Aldehyd und Essigsäure auf 100°. $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O$. Ebenso zerfällt die Aethylenmalonsäure bei 210° in CO_2 und Aethylenessigsäure. $C_2H_4.C(CO_2H)_2 = C_2H_4.CH.CO_2H + CO_2$.

8. Zwei isomere Brombrenzweinsäuren zerfallen, beim Kochen mit Alkalien, unter Bildung von Methakrylsäure. $C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + HBr + CO_2$.

9. Säuren von der Formel $R.CH:CH.CH_2.CO_2H$ entstehen bei der Destillation von Anhydriden der γ-Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. $CH_3.\overset{|\text{———O———CO}}{CH.CH(CO_2H):}\dot{C}H_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H + CO_2$. Diese Säuren verbinden sich mit konc. HBr zu γ-gebromten Säuren. Durch Kochen mit verd. Mineralsäuren wandeln sie sich theilweise in die Anhydride der γ-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ um. $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H = CH_3.\overset{|\text{—O—CO}}{CH.CH_2.}\dot{C}H_2$.

10. Die Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ gehen, durch Behandeln mit Silberoxyd, in die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ über. Durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit Natriumacetat und Eisessig auf 180° entstehen ebenfalls Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Es verbindet sich hierbei das

Natriumacetat mit dem Aldehyd, unter Wasseraustritt. $C_5H_{10}O + C_2H_3O_2.Na = C_7H_{11}O_2.Na + H_2O$.

Die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (von $C_{15}H_{28}O_2$ an) finden sich, ganz wie die höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$, an Glycerin gebunden in Fetten pflanzlichen und thierischen Ursprungs.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ viel Analoges mit den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ sind unzersetzt flüchtig, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht erhebt sich der Siedepunkt, und nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. Gleichzeitig vermindert sich das specifische Gewicht. Die kohlenstoffreichen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind nicht unzersetzt flüchtig und in Wasser unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass die natürlich vorkommenden letzten Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ durch wenig salpetrige Säure in isomere, krystallisirte Säuren übergeführt werden. Auch ist für sie charakteristisch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether. (Unterschied und Trennung von den höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.)

Die Baryumsalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ zerfallen, bei der Destillation mit $C_2H_5O.Na$ (oder $CH_3O.Na$), in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und Carbonate (Mai, *B.* 22, 2135).

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ verbinden sich direkt mit Chlor oder Brom. Wasserstoff (durch Wasser und Natriumamalgam entwickelt) wird von ihnen nicht immer direkt aufgenommen. Dagegen gelingt es meist, Haloïdsäuren (besonders HBr und HJ) an sie anzulagern, wenn man überschüssige und höchst koncentrirte Haloïdsäuren anwendet. Durch starkes Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure kann in vielen Fällen eine Reduktion der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ bis zu einer Säure $C_nH_{2n}O_2$ bewirkt werden. So wird z. B. Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ von Natriumamalgam nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ auf 230° entsteht aber Stearinsäure: $C_{18}H_{34}O_2 + 2HJ = C_{18}H_{35}JO_2 + HJ = C_{18}H_{36}O_2 + J_2$.

Die ungesättigten Säuren werden leicht oxydirt (durch $KMnO_4$, Kochen mit verd. HNO_3, Schmelzen mit Kali; vgl. S. 73, 93). Zunächst lagert sich hierbei je ein OH an jedes doppeltgebundenes Kohlenstoffatom an. Die erhaltenen Produkte zerfallen dann weiter, z. B. beim Schmelzen mit Kali: I. $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO_2H + O + H_2O = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$; — II. $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2H.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + 2H_2O$; — III. $CO_2H.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + 3KOH = CHO_2K + CO_2K.CH_2.CH_2.CO_2K + 2H_2O$.

Verhalten der ungesättigten Säuren gegen $KMnO_4$. Siehe S. 73.

Bei den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ kommen ziemlich häufig Umlagerungen vor. So wandelt sich β-Crotonsäure, bei längerem Sieden, in α-Crotonsäure um, ebenso die Angelikasäure in Tiglinsäure. Die Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ geht, durch Kochen, in das isomere Anhydrid $C_6H_{10}O_2$ der Oxyisocapronsäure $C_6H_{12}O_3$ über. Diese Umwandlung erfolgt bei allen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ von der Konstitution $R.CH:CH_2.CH_2.CO_2H$ sehr leicht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Hierher gehört auch das Verhalten der höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ gegen salpetrige Säure (siehe oben).

Aetherifikation der ungesättigten Säuren siehe S. 390.

1. Akrylsäure (Propensäure) $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$.

B. Bei der Oxydation von Akroleïn an der Luft oder besser durch Silberoxyd (Redtenbacher, *A.* 47, 125). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Platinschwarz oder Chromsäuregemisch (Cahours, Hofmann, *A.* 102, 291). Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von milchsaurem Kalk (Claus, *A.* 136, 288). Aus Jodoform und Natriumalkoholat (Butlerow, *A.* 114, 204). Bei der Destillation von hydrakrylsauren Salzen (Beilstein, *A.* 122, 372). Aus β-Jodpropionsäure und alkoholischem Kali (Schneider, Erlenmeyer, *B.* 3, 339). Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure (Caspary, Tollens, *A.* 167, 241). Aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (S. 160) (aus Butyrchloral) und Wasser bei 180° (?) (Pinner, *B.* 7, 66). — *D.* Akroleïn, im dreifachen Volumen Wasser gelöst, wird allmählich auf, in Wasser vertheiltes, Silberoxyd gegossen. Hierbei sind die Gefäfse vor Licht zu schützen. Man erhitzt zum Sieden, versetzt mit Na_2CO_3 bis zu alkalischer Reaktion, verdampft zur Trockne und destillirt mit Schwefelsäure (Claus, *A. Spl.* 2, 123). Die freie Säure erhält man durch Behandeln des mit gleichviel Sand gemischten Bleisalzes, bei 170°, mit trocknem Schwefelwasserstoff. — β-Jodpropionsäure wird mit der äquivalenten Menge PbO innig gemischt, das Gemenge mit etwas PbO überschichtet und über freiem Feuer destillirt (Wislicenus, *A.* 166, 2). — Man behandelt eine Lösung von 1 Thl. $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure in 4 Thln. Wasser mit Zn und H_2SO_4, destillirt die gebildete Akrylsäure mit Wasserdämpfen ab und sättigt das Destillat mit PbO (Melikow, *Ж.* 13, 156).

Stechend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch; schmilzt bei +7 bis 8°; Siedep.: 140° (Linnemann, *A.* 171, 294). Elektrisches Leitungs-

vermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 273. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Wird von Natriumamalgam und ebenso beim Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 376). Beim Oxydiren mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet (LINNEMANN). Verbindet sich direkt mit Brom zu $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, mit HJ bei 130° zu β-Jodpropionsäure. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Akrylsäure mit Salzsäure entsteht β-Chlorpropionsäureester. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu α- und β-Chlormilchsäure. Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Natronlauge auf 100° entsteht hydrakrylsaures Natrium $Na.C_3H_5O_3$. Ebenso entsteht aus Aethylakrylat mit Alkohol und etwas Natrium β-Aethoxylpropionsäureester.

Salze: CLAUS; CASPARY, TOLLENS. — $Na.C_3H_3O_2$. Mikroskopische Nadeln; 100 Thle. kalter Alkohol (von 99%) lösen 0,7 Thle. Salz (ZOTTA, *A.* 192, 105). Leicht löslich in 80-procentigem Alkohol. Schmilzt über 250° unter Zersetzung (LINNEMANN). — $K.\bar{A}$. Sehr zerfließlich (CL.). — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln (C., T.). — $Sr.\bar{A}_2$. Sehr lösliche, kleine, rhombische Tafeln (C., T.). — $Zn.\bar{A}_2$. Kleine Schüppchen (CL.). — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln (charakteristisch); löslich in Alkohol. Verliert, beim Trocknen und beim Kochen mit Wasser, etwas Säure unter Bildung von schwer oder unlöslichen Salzen. — $Ag.\bar{A}$. Wird durch Fällen als käsiger Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in Prismen krystallisirt.

Methylester $C_4H_6O_2 = C_3H_3O_2.CH_3$. *B.* Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 247). — Siedep.: 80,3° (kor.); spec. Gew. = 0,97388 bei 0°; Ausdehnung: V bei $t^0 = 1 + 0,0_213589.t + 0,0_513342.t^2 + 0,0_731235.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 79). Siedep.: 85°; spec. Gew. = 0,977 bei 0°; = 0,961 bei 19,2° (KAHLBAUM, *B.* 13, 2349). Riecht durchdringend, zu Thränen reizend. Wandelt sich, bei andauerndem Erwärmen oder bei mehrstündigem Stehen an der Sonne, in eine polymere Modifikation um, die gallertartig und durchsichtig ist, nicht unzersetzt schmelzbar und fast geruchlos ist. Sie löst sich nicht in Wasser, Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether und quillt in kochendem Eisessig oder Benzol nur etwas auf, ohne sich zu lösen. Spec. Gew. = 1,2223 bei 15,6°. Destillirt man diese feste Modifikation bei 115 mm Druck, so geht eine flüssige Modifikation über, die bei 190° bei 100 mm siedet, schwach aromatisch riecht, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Spec. Gew. = 1,140 bei 0°, 1,125 bei 18°. Der Brechungsindex dieser flüssigen Modifikation ist gröſser wie jener des normalen Esters, aber kleiner als jener der festen Modifikation (K.).

Aethylester $C_5H_8O_2 = C_3H_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 0,9252 bei 0°; = 0,9136 bei 15° (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 248). Siedep: 98,5° (kor.); spec. Gew. = 0,93928 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_212414.t + 0,0_677929.t^2 + 0,0_71671.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 80). Verbindet sich mit alkoholischem NH_3 zu β-Amidopropionsäureester.

Normalpropylester $C_6H_{10}O_2 = C_3H_3O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 122,9° (kor.); spec. Gew. = 0,91996 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_211584.t + 0,0_51186.t^2 + 0,0_865399.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 81).

Allylester $C_6H_8O_2 = C_3H_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 119—124° (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 250).

Chlorakrylsäuren $C_3H_3ClO_2$. 1. *α-Säure* $CH_2{:}CCl.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ mit Baryt (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 168) oder mit alkoholischem Kali (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499). Bei vier- bis fünfstündigem Erwärmen von 20 g α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ mit der Lösung von 24 g KOH in 200 ccm absoluten Alkohols (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 242). Man sättigt die Lösung mit CO_2, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus absol. Alkohol um. Das Kaliumsalz löst man in verd. Schwefelsäure und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 65°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.

Salze: OTTO, BECKURTS. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 60—70°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Warzen. Schwieriger löslich als das Kaliumsalz. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

2. *β-Säure* $CHCl{:}CH.CO_2H$. *B.* Trichlormilchsäureester geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in β-Chlorakrylsäureester über (PINNER, *A.* 179, 85). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chloralid mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* 193, 28). Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Propargylsäure $C_3H_2O_2$ mit konc. HCl (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702). Beim Behandeln von β-Dichlorpropionsäureäthylester mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (OTTO, *A.* 239, 269). — *D.* Man vermischt 50 g Chloralid mit 150 g Alkohol, 80 g Zink und 80 g roher Salzsäure (spec.

Gew. = 1,24), mäſsigt die Reaktion durch Abkühlen, fügt nach 24 Stunden 15 g Zink und 20 g Salzsäure und nach weiteren 24 Stunden abermals 15 g Zn und 20 g HCl hinzu. Sobald alles Chloralid gelöst ist, gieſst man 30 g HCl hinzu und destillirt, nach einigen Stunden, den Alkohol ab. Der Rückstand wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Man neutralisirt das filtrirte Destillat durch Aetzkalk, entfernt den überschüssigen Kalk durch CO_2, verdunstet die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig verd. HCl auf und schüttelt die Lösung mit Benzol. Beim Verdunsten der Benzollösung in gelinder Temperatur krystallisirt zunächst Chlorakrylsäure; gelöst bleibt Dichlorakrylsäure (O., *A.* 239, 264). — Blätter. Schmelzp.: 84—85°. Verbindet sich mit rauch. HCl bei 85° zu β-Dichlorpropionsäure. — Das Baryumsalz zersetzt sich beim Abdampfen (P.). Nach Wallach (*A.* 203, 94) bleibt β-Chlorakrylsäure, beim Erhitzen mit Baryt auf 130°, unzersetzt. — $Ag.C_3H_2ClO_2$. Nadeln (Wallach).

Aethylester $C_5H_7ClO_2 = C_3H_2ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 146° (Pinner, *A.* 479, 88); 143 bis 145° (Wallach, *A.* 193, 30).

Dichlorakrylsäuren $C_3H_2Cl_2O_2$. 1. *αβ-Säure* $CHCl:CCl.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von kalten, wässerigen Alkalien auf Mucochlorsäure (Bennet, Hill, *Am.* 3, 168). $C_4H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Erhitzen von Perchlorpyrokoll-Oktochlorid (aus Pyrokoll und PCl_5) mit Wasser auf 130° (Ciamician, Silber, *B.* 16, 2392). $C_{10}Cl_6N_2O_2.Cl_8 + 10H_2O = 2C_3H_2Cl_2O_2 + 10HCl + 2NH_3 + 4CO_2$. Beim Erhitzen von Dichlormalonsäureimid mit Wasser auf 125° (Ciamician, Silber, *B.* 16, 2397). $C_4Cl_2O_2.NH + 2H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + CO_2 + NH_3$. Aus Tetrachlordiketo-R-penten $\begin{matrix}CCl.CO\\CCl.CO\end{matrix}\!\!>CCl_2$ mit Natronlauge (von 10%) und etwas Alkohol (Zincke, *B.* 24, 918). — Kleine, monokline Prismen (Hill, *Am.* 4, 174). Schmelzp.: 85—86°; 87—88° (Z.). Verflüchtigt sich rasch an der Luft. In Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ sehr leicht löslich, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Benzol. Verbindet sich nur mit freiem (nicht mit in $CHCl_3$ gelöstem) Brom.

$K.C_3HCl_2O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18—18,5° 6,23 Thle. wasserfreies Salz (B., H.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr feine, lange Nadeln. Unzersetzt löslich in siedendem Wasser.

2. *ββ-Säure* $CCl_2:CH.CO_2H$. Entsteht, neben β-Monochlorakrylsäure, bei der Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (Wallach, *A.* 193, 20). Man erhält eine gröſsere Ausbeute an Säure, wenn man nicht alles angewandte Chloralid zersetzt (Wallach, *A.* 203, 84). Man destillirt den Alkohol und die Aetherarten ab, versetzt den aus Zinksalzen bestehenden Rückstand mit konc. HCl und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, aus dem sich Krystalle ausscheiden, die man in Chloroform löst. Es scheidet sich zuerst ββ-Dichlorakrylsäure ab. — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Chloroform). Sehr flüchtig, zersetzt sich aber beim Destilliren. Schmelzp.: 76—77°. Ueber den Schmelzpunkt (bis 120°) erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. Beim Aufbewahren erhöht sich aber dieser Schmelzpunkt wieder auf 76—77°. Sehr schwer löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Die Säure und ihre Ester nehmen direkt kein Brom auf. Die Säure wird von Wasser bei 150—200° nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Baryt in C_2HCl, HCl und CO_2, offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropiolsäure C_3HClO_2. Beim Erhitzen des Aethylesters der Säure mit Ag_2O auf 125° und Verseifen des Rückstandes mit Aetzkalk entsteht Malonsäure.

Salze: Wallach, *A.* 193, 23. — $K.C_3HCl_2O_2$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln (W., *A.* 203, 85). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Aethylester $C_5H_6Cl_2O_2 = C_3HCl_2O_2.C_2H_5$. Siedep.: 173—175° (Wallach, *A.* 193, 22). Wird durch Schütteln mit Kalkhydrat leicht verseift.

Chlorid $C_3HCl_3O = C_3HCl_2O.Cl$. Siedet über 145° (Wallach, *A.* 193, 25).

Trichlorakrylsäure $C_3HCl_3O_2 = CCl_2:CCl.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Trichlorbrompropionsäure mit etwas überschüssigem Aetzbaryt (Mabery, *Am.* 9, 3). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus CS_2 umkrystallisirt. — Rhombische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wasser löst bei 20° 6,0% Säure. — $K.\bar{A}$. Unregelmäſsige Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich schon bei 80°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nieder-

schlag, aus feinen Nadeln bestehend. Kann unzersetzt aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden.

Bromakrylsäuren $C_3H_3BrO_2$. 1. *α-Säure* CH_2:CBr.CO_2H. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) *αα*-Dibrompropionsäure mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 333). Aus *αβ*-Dibrompropionsäure (die weit leichter als *αα*-Dibrompropionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali (WAGNER, TOLLENS, *A.* 171, 340). — *D.* 23 g käufliches (87 procentiges) KHO werden in 200 g Alkohol (90%) gelöst, die Lösung vom Bodensatze abgegossen und 40 g *αβ*-Dibrompropionsäure zugesetzt. Man kocht auf und filtrirt noch warm. Beim Erkalten krystallisirt K.$C_3H_2BrO_2$, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die freie Säure gewinnt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. Ist die Einwirkung des Kalis auf Dibrompropionsäure eine zu heftige, so erhält man statt *β*-Akrylsäure eine Gallerte von *α*-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_X$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in konc. NH_3 und wird daraus durch HCl nicht gefällt (W., T., *A.* 171, 357). — Grofse, monokline Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 690). Schmelzp.: 69—70°. Zersetzt sich beim Destilliren. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Geht beim Aufbewahren am Lichte in einen braunschwarzen, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht löslichen Syrup über, unter Abgabe von HBr. Beim Stehen über Schwefelsäure, auch unter Abschluss des Lichtes, entsteht *β*-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_X$, eine poröse Masse, die sich in konc. NH_3 löst und daraus durch Säuren in Flocken gefällt wird (W., T. *A.* 171, 357). Verbindet sich mit rauchendem HBr bei 100° zu *ββ*-Dibrompropionsäure.

Salze: WAGNER, TOLLENS. — NH_4.$C_3H_2BrO_2$. Blättchen. — Na.$\bar{A}$ + H_2O. Sehr leicht lösliche Warzen. — K.$\bar{A}$. Trimetrische, dünne Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 690), löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. — Sr.$\bar{A}_2$ + H_2O (?). — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln, in Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich. — Zn.$\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2$. Blättchen. — Ag.$\bar{A}$. Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_5H_7BrO_2$ = $C_3H_2BrO_2$.C_2H_5. Siedep.: 155—158,5° (WAGNER, TOLLENS, *A.* 171, 350); 75—77° bei 33 mm (MICHAEL, *Am.* 9, 122). Geht beim Erwärmen, unter Abgabe von C_2H_5Br, in *γ*-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_X$ über, ein amorpher Körper, der sich nicht in NH_3 auflöst, sondern darin nach längerer Zeit zu einer schleimigen, in Wasser unlöslichen Masse aufschwillt.

2. *β-Säure* CHBr:CH.CO_2H. *B.* Aus Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* 193, 55). Beim Versetzen einer wässerigen Propargylsäurelösung $C_3H_2O_2$ mit HBr (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702; STOLZ, *B.* 19, 541). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Dibromakrylsäuren $C_3H_2Br_2O_2$. 1. *αβ-Säure* CHBr:CBr.CO_2H. *B.* Beim Eintragen von Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673). $C_4H_2Br_2O_3$ + H_2O = $C_3H_2Br_2O_2$ + CH_2O_2 (Ameisensäure). Durch Kochen von Tribrompropionsäure (Schmelzp.: 95°) mit 2 Mol. alkoholischen Kalis (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 104); oder beim Stehenlassen dieser Säure mit 1 Mol. Barythydrat (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1676). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Propargylsäure $C_3H_2O_2$ mit Brom (BANDROWSKI, *B.* 15, 2703). — Kleine, rhombische Säulen. Schmelzp.: 85—86°; siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250° (P.). Verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 4,92 Thle. (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1677). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, schwer in Benzol, CS_2, Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser, in CO_2, Bromacetylen und Malonsäure. $C_3H_2Br_2O_2$ = C_2HBr + CO_2 + HBr. — $C_3H_2Br_2O_2$ + $2H_2O$ = $C_3H_4O_4$ + 2HBr. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wird etwas CBr_2:CH_2 gebildet (M., S.). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu Tribrompropionsäure (Schmelzp.: 118°).

Salze: HILL, *Am.* 3, 111. — K.$C_3HBr_2O_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Tafeln. — Das saure Kaliumsalz krystallisirt sehr gut (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1678). — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$ (HILL, ANDREWS). — Ba.$\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Die bei 20° gesättigte wässerige Lösung hält 5,74% wasserfreies Salz. Hält $1H_2O$; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 5,9 Thle. wasserfreies Salz (HILL, ANDREWS). — Pb.$\bar{A}_2$. Breite, rhombische Krystallblätter; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Hält $1H_2O$ (HILL, ANDREWS). — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser unzersetzt in langen Nadeln.

2. *ββ-Dibromakrylsäure* CBr_2:CH.CO_2H. *B.* Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser (PETRI, *A.* 195, 70). $C_4H_3Br_3O_4$ = $C_3H_2Br_2O_2$ + CO_2 + HBr. Aus Brompropiolsäure C_3HBrO_2 und HBr (HILL, *B.* 12, 660; *Am.* 3, 172). — Scheidet sich aus

heifser, wässeriger Lösung als ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt. Schmelzp.: 85—86°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250°. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 3,355 Thle. (PETRI), 2,98 Thle. (HILL) Säure. Verbindet sich mit HBr. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, viereckige Tafeln (PETRI). Fällt $2H_2O$; in 100 Thln. der wässerigen Lösung sind bei 20° 11,22 Thle. wasserfreies Salz enthalten (HILL).

Aethylester $C_5H_6Br_2O_2 = C_3HBr_2O_2.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und koncentrirter Schwefelsäure (PETRI, *A.* 195, 72). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 212—214° (i. D.).

Tribromakrylsäure $C_3HBr_3O_2 = CBr_2:CBr.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrabrompropionsäure mit (2 Mol.) alkoholischem Kali auf 60° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 110). Aus Brompropiolsäure und Brom (HILL, *Am.* 3, 178). — Trikline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 1,35 Thle. Säure (HILL). Verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Brom. Das Baryumsalz zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in CO_2, $BaCO_3$ und Tribromäthylen. Die freie Säure bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert; alkoholisches Kali wirkt, bei Siedehitze, langsam ein.

$Ca(C_3Br_3O_2)_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln (M., S.); hält $1H_2O$ (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln (M., S.). Hält $3H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten 23,65 Thle. des wasserfreien Salzes (H.). — $Ag.\bar{A}$. Kleine, sechsseitige Tafeln (H.).

Chlorbromakrylsäure $C_3H_2ClBrO_2 = CBrCl:CH.CO_2H$ (?). *B.* Aus Brompropiolsäure C_3HBrO_2 und Salzsäure (bei 0° gesättigt), in der Kälte (MABERY, LLOYD, *Am.* 3, 127). — Längliche, flache Prismen oder Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 70°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Löslich in 17,41 Thln. Wasser von 20°.

$K.\bar{A}$. Irreguläre Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline (?) Prismen. Löslich in 6,985 Thln. Wasser von 20°. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Chlordibromakrylsäuren $C_3HClBr_2O_2$. 1. ***α-Säure*** $CBr_2:CCl.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Brompropiolsäure C_3HBrO_2 in eine abgekühlte Lösung von Chlorbrom in $CHCl_3$ (dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ mit Chlor bei 0°) (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 158). — Trikline Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in $CHCl_3$, weniger in CS_2. 100 Thle. einer wässerigen Lösung von 20° halten 5,43 Thle. Säure.

Salze: MABERY, LLOYD. — $K.\bar{A}$ (bei 80°). Amorphe, zerfliefsliche Masse. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Tafeln.

2. ***β-Säure*** $CBrCl:CBr.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von Chlortribrompropionsäure mit (1 Mol.) Aetzbaryt (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 162). $C_3H_2ClBr_3O_2 = C_3HClBr_2O_2 + HBr$. — Schiefe, trikline (?) Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in CS_2 und $CHCl_3$. 100 Thle. einer wässerigen Lösung von 20° halten 2,6 Thle. Säure. Durch $AgNO_3$ wird sofort AgBr gefällt.

Salze: MABERY, LLOYD. — $K.\bar{A}$ (bei 80°). Sehr zerfliefsliche, amorphe Masse. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz der α-Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 25,97 Thle. Salz.

β-Dichlorbromakrylsäure $C_3HCl_2BrO_2$. 1. ***α-Säure.*** *B.* Bei eintägigem Stehen von α-Dichlordibrompropionsäure (aus Dichlorakrylsäure und Brom) mit etwas überschüssigem Baryt (MABERY, *Am.* 9, 6). Man säuert mit HCl an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus CS_2 aus. — Schiefe Prismen (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 85°. Wasser löst bei 20° 2,59% Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$ und CS_2. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Krystallisirt unzersetzt aus heifsem Wasser.

2. ***β-Säure*** $CBrCl:CCl.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, wässerigen Lösung von β-Dichlordibrompropionsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Baryt (MABERY, NICHOLSON, *Am.* 6, 167). Nach 24 Stunden säuert man mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 75—78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 4,76 Thle. Säure.

Salze: MABERY, NICHOLSON. — $K.\bar{A}$ (bei 80°). Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. —

Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Prismen. — Ag.$\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in unregelmäfsigen, rhombischen Tafeln.

Nach Mabery (*Am.* 9, 8) schmilzt die β-Dichlordibromakrylsäure bei 78—80°. Wasser löst bei 20° 6,91% Säure. Sie krystallisirt aus Wasser in schiefen Prismen. Schwer löslich in CS_2 und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether. — K.$\bar{A}$. Feine Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Rhombische Tafeln. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend.

Jodakrylsäure $C_3H_3JO_2$ = CHJ:CH.CO_2H (?). *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Propargylsäure $C_3H_2O_2$ mit verd. Jodwasserstoffsäure (Bandrowski, *B.* 15, 2703; Stolz, *B.* 19, 542). — Ziemlich grofse Krystallblätter. Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Pb.$\bar{A}_2$. Weifser, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Vermischt man Propiolsäure mit konc. Jodwasserstoffsäure, so erhält man eine bei 65° schmelzende Jodakrylsäure, die, aus Ligroïn, in grofsen, vierseitigen Prismen krystallisirt (Stolz, *B.* 19, 542). Sie ist in Ligroïn viel leichter löslich als die bei 140° schmelzende Jodakrylsäure, geht aber beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in diese Säure über. Beide Jodakrylsäuren werden durch Kochen mit AgCl oder AgBr und Alkohol nicht verändert.

Dijodakrylsäuren $C_3H_2J_2O_2$. 1. ***αβ-Säure*** CHJ:CJ.CO_2H. *B.* Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Propiolsäure mit (etwas mehr als 2 At.) Jod (Homolka, Stolz, *B.* 18, 2284; Bruck, *B.* 24, 4120). — Prismen (aus $CHCl_3$). Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (H., St.); 104° (Br.). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. — Ag.$C_3HJ_2O_2$. Niederschlag, der in glänzende Blätter übergeht (Br.).

2. ***ββ-Säure*** CJ_2:CH.CO_2H. *B.* Beim Auflösen von Propiolsäure in rauch. Jodwasserstoffsäure (Homolka, Stolz, *B.* 18, 2284). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 133°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von der αβ-Säure). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Trijodakrylsäure $C_3HJ_3O_2$ = CJ_2:CJ.CO_2H. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer ätherischen Lösung von Jodpropiolsäure C_3HJO_2 mit Jod (Homolka, Stolz, *B.* 18, 2286). — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 207°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Chlorjodakrylsäure $C_3H_2ClJO_2$ = $C_2HClJ.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer ätherischen Lösung von Propiolsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.) JCl (Stolz, *B.* 119, 538). — Perlmutterglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., etwas weniger leicht in Ligroïn.

Chlordijodakrylsäure $C_3HClJ_2O_2$ = CJ_2:CCl.CO_2H (?). *B.* Aus Jodpropiolsäure und ClJ (Stolz, *B.* 19, 538). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leichter in Alkohol und Aether.

Bromjodakrylsäure $C_3H_2JBrO_2$. 1. ***ββ-Säure*** CBrJ:CH.CO_2H. *B.* Aus Brompropiolsäure und HJ (Siedep.: 127°) (Hill, *Am.* 3, 175). — Schuppen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; wenig in C_6H_6, CS_2 oder Ligroïn. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 1,7 Thle. Säure. — Ca.$(C_3HBrJO_2)_2$ + $3^1/_2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze, ist aber in Wasser löslicher. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Feine Nadeln oder rektanguläre Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 13,9 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.$\bar{A}$. Kurze Nadeln.

2. ***α-Brom-β-Jodakrylsäure*** CHJ:CBr.CO_2H. *B.* Beim Auflösen von Jodpropiolsäure in rauch. Bromwasserstoffsäure (Homolka, Stolz, *B.* 18, 2284). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit AgBr und Alkohol in αβ-Dibromakrylsäure umgewandelt (Stolz, *B.* 19, 537).

3. ***α-Jod-β-Bromakrylsäure*** CHBr:CJ.CO_2H. *B.* Bei einstündigem Kochen einer ätherischen Lösung von Propiolsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.) BrJ (Stolz, *B.* 19, 536). — Krystalle. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger leicht in Ligroïn.

Dibromjodakrylsäure $C_3HBr_2JO_2$. 1. ***Säure aus Brompropiolsäure.*** *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Brompropiolsäure mit Bromjod und Erwärmen (Mabery, Lloyd, *Am.* 4, 92). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung hält bei 20° 3,4% Säure. Liefert, beim Erhitzen mit Brom auf 100°, Tribromakrylsäure (Schmelzp.:

118°). — K.Ā (bei 80°). Rhombische Tafeln. — Ca.$\bar{A}_2$. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Prismen. Die wässerige Lösung hält bei 20° 14,4% Salz. — Ag.Ā. Scheidet sich aus heifsen Lösungen in hexagonalen Tafeln aus.

4. *αβ-Dibrom-β-Jodakrylsäure* CBrJ:CBr.CO_2H. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Jodpropiolsäure in $CHCl_3$ mit Brom (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2285). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromdijodakrylsäure $C_3HBrJ_2O_2$. 1. *β-Bromdijodakrylsäure* CBrJ : CJ. CO_2H. *B.* Durch Erhitzen von Brompropiolsäure mit einer ätherischen Jodlösung (MABERY, LLOYD, *Am.* 3, 124). — Flache, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirbar. Löslich in 48,37 Thln. Wasser von 20°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. — K.Ā. Schiefe Prismen. — Ca.$\bar{A}_2$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Flache Prismen; löslich in 6,571 Thln. Wasser bei 20°. — Ag.Ā Schiefe Prismen, sehr wenig löslich in Wasser.

2. *α-Bromdijodakrylsäure* CJ_2:CBr.CO_2H. *B.* Beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von Jodpropiolsäure C_3HJO_2 mit Bromjod (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2286). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°.

Chlorbromjodakrylsäuren $C_3HClBrJO_2$. 1. *Säure aus Brompropiolsäure. D.* Durch Erhitzen von Brompropiolsäure mit einer ätherischen Lösung von Chlorjod (MABERY, LLOYD, *Am.* 4, 96). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116° (wenn aus CS_2 umkrystallisirt; die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt bei 110°). Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in CS_2 und $CHCl_3$. — K.Ā (bei 80°). Sehr zerfliefslich. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3\frac{1}{2}$ H_2O. Rektanguläre Prismen. Die wässerige Lösung hält bei 20° 20,3% Salz. — Ag.Ā. Rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser.

2. *Säure aus Jodpropiolsäure. B.* Durch Vermischen der Lösungen von Jodpropiolsäure und überschüssigem BrJ in $CHCl_3$ (STOLZ, *B.* 19, 539). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn.

Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$. *B.* Beim Abdampfen von Hydrakrylsäure mit HCl (KLIMENKO, *Ж.* 12, 102; 22, 100). — Kleine Krystalle; Schmelzp.: 68—69°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Verbindet sich bei 100° mit Wasser zu Hydrakrylsäure. Mit Brom entsteht β-Brompropionsäure (?). Verbindet sich bei 150° leicht mit HJ zu β-Jodpropionsäure. — $Na_2.C_6H_8O_5$. Undeutlich krystallinisch. Zerfliefslich. Schmilzt nicht bei 180°. — Das Bleisalz ist in Wasser löslich.

2. Säuren $C_4H_6O_2$.

1. *α-Crotonsäure (2-Butensäure)* $CH_3.CH:CH.CO_2H = \begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.\ddot{C}.CO_2H. \end{matrix}$ *V.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *B.* Durch Kochen von Allylcyanid mit Kalilauge (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 273). Bei der Destillation der β-Oxybuttersäure (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325). Beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit alkoholischem Kali (HELL, LAUBER, *B.* 7, 560). Bei anhaltendem Erhitzen von β-Crotonsäure auf 170—180° (HEMILIAN, *A.* 174, 322). Bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Paraldehyd und Eisessig auf 100° (KOMNENOS, *A.* 218, 149). $CH_2(CO_2H)_2$ + $CH_3.CHO$ = $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ + H_2O = H_2O + $C_4H_6O_2$ + CO_2. Wendet man, statt der Essigsäure, überschüssiges Essigsäureanhydrid an, so wird nur wenig Crotonsäure gebildet, dafür aber viel Aethylidendiacetat $CH_3.CH(C_2H_3O_2)_2$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat auf 160—180° (HOMOLKA, *B.* 18, 987). $CH_3.CO.CO_2H$ + $CH_3.CO_2.Na$ = H_2O + $CH_3.CH:CH.CO_2.Na$ + CO_2. — Zur Darstellung der Säure eignen sich die zwei zuletzt angegebenen Reaktionen. Bei der Reduktion von Acetessigester mit Natriumamalgam, in Gegenwart von genügend Wasser, säuert man die erhaltene Lösung mit H_2SO_4 an und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Crotonsäure in den Aether übergeht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, beim Verdunsten über Schwefelsäure in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 180—181° (185° kor.; 189° i. D.). Löslich in 12,07 Thln. Wasser bei 15° (BULK, *A.* 139, 64), in 12,47 Thln. bei 19° (KEKULÉ, *A.* 162, 112). Ziemlich leicht löslich in siedendem Ligroïn, sehr wenig in kaltem. Molekularbrechungsvermögen = 36,94 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 241. Wird von Natriumamalgam in der Kälte äufserst langsam, beim Kochen aber rasch zu Buttersäure

reducirt (BULK, *A.* 139, 66; BAEYER, *A.* 251, 266). Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu α- und wenig β-Brombuttersäure. Mit HJ entsteht nur β-Jodbuttersäure. Diese Additionsprodukte werden durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt (ALBERTI, *B* 9, 1195). Aus Crotonsäureester, Alkohol und etwas Natrium entsteht β-Aethoxylbuttersäureester. Verbindet sich mit HClO zu α-Chlor-β-Oxybuttersäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in (2 Mol.) Essigsäure. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 315). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht αβ-Dioxybuttersäure. Verbindet sich mit NH_3, bei 100°, zu Amidobuttersäure.

Salze: CLAUS, *A.* 131, 62. — $Na.C_4H_5O_2$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 72,6 Thln. Alkohol (97%) bei 14° (BULK). — K.Ā. Mikroskopische Krystalle; sehr zerfließlich. — $K.C_4H_5O_2 + C_4H_6O_2$. Große, durchsichtige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PINNER, *B.* 17, 2008). — Ca.$\bar{A}_2$. Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas weniger in heißem (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). — Ba.$\bar{A}_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., W.). — Zn.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Schöne Krystalle (ALBERTI, *B.* 9, 1194). — Pb.$\bar{A}_2$. Nadeln. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; daraus in Körnern anschießend.

Methylester $C_5H_8O_2 = C_4H_5O_2.CH_3$. Siedep.: 120,7°; spec. Gew. = 0,9806 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$. Siedep.: 142—143° (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). Siedep.: 138° bei 748 mm; spec. Gew. = 0,9208 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: μ_α = 1,42151 (BRÜHL, *A.* 235, 9). Kritische Temperatur: 326,0° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

Chlorcrotonsäuren $C_4H_5ClO_2$. 1. *α-Säure* $\begin{matrix}H.C.CH_3\\ Cl.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 37) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, *A.* 164, 93). Aus Butyrchloral und alkoholischem Cyankalium entsteht α-Chlorcrotonsäureäthylester (WALLACH, *A.* 173, 301). Durch Destillation der Dichlorbuttersäure (dargestellt aus Crotonsäure und Chlor) (FRIEDRICH, *A.* 219, 372). Beim Erwärmen von α-Chlor β-Oxybuttersäure mit Vitriolöl (MELIKOW, *A.* 234, 200). Beim Behandeln von αβ-Dichlorbuttersäure mit alkoholischem Kali (MELIKOW). Beim Erhitzen von αβ-Dichlorbuttersäure oder Iso αβ-Dichlorbuttersäure mit überschüssiger Natronlauge in der Wärme (WISLICENUS, *A.* 248, 293). α-Chlorisocrotonsäure geht, bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt, theilweise in α-Chlorcrotonsäure über (WISLICENUS, *A.* 248, 337). — *D.* 29 g Butyrchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 500 g Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mit Aether die freie Chlorcrotonsäure aus (WALLACH, *B.* 10, 1530). — Lange Nadeln. Perlglänzende Blättchen und Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 99,2° (WISLICENUS). Siedep.: 212° (SARNOW). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 12,5° 1,97 Thle. Säure (KAHLBAUM). 1 Thl. löst sich bei 19° in 47,1 Thle. Wasser (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 284). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 244. Sublimirt leicht. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure. Wird von Natriumalkoholat, bei 215° nicht verändert. Koncentrirtes, wässeriges Kali wirkt erst bei 190 bis 220° ein und liefert Wasserstoff, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure und eine syrupförmige Säure (FRIEDRICH, *A.* 219, 351). Mit Natriummalonsäureester entsteht Aethylidenäthenyltricarbonsäureester $C_7H_5O_6(C_2H_5)_3$. Mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure. Verbindet sich mit HCl, bei 100° zu αβ-Dichlorbuttersäure.

Salze: SARNOW. — NH_4.Ā. Blättchen oder sechsseitige Tafeln. Sublimirbar. — Na.Ā (bei 100°). — K.Ā. Blättchen (aus Alkohol). Kaum löslich in heißem, absolutem Alkohol; 1 Thl. Salz löst sich bei 16,5° in 736,4 Thln. Alkohol (von 99%) (WISLICENUS, *A.* 248, 293). — Ca.$\bar{A}_2$. — Ba.$\bar{A}_2$. Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz. — Pb.$\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schmilzt über 100°. — Cu.$\bar{A}_2$. Blaue Nadeln. Scheidet, beim Erwärmen mit Wasser, das basische Salz Cu.$\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet. — Ag.Ā. Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_5H_7ClO_2 = C_4H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 160,8°; spec. Gew. = 1,0933 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 176° (SARNOW, *A.* 164, 101); 176 bis 178° (WALLACH, *A.* 173, 301).

Chlorid $C_4H_4Cl_2O = C_4H_4ClO.Cl$. Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 142° (SARNOW, *A.* 164, 102). Giebt mit (2 Mol.) Cyankalium, in der Kälte, cyancrotonsaures Kalium.

2. *β-Säure (Chlortetrakrylsäure)* $\begin{matrix}Cl.C.CH_3\\ H.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Acetylessigsäureäthylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ giebt mit überschüssigem PCl_5 die Chloride der β-Chlorcrotonsäure und der Chlorisocrotonsäure. Zersetzt man die Chloride mit Wasser und destillirt im Dampfstrome, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst Chlorisocrotonsäure und dann β-Chlorcrotonsäure (GEUTHER, *Z.* 1871, 237; AUTENRIETH, *A.* 259, 359). Aus Tetrolsäure $C_4H_4O_2$ und rauchender Salzsäure, in der Kälte (FRIEDRICH, *A.* 219, 370). — Feine lange Nadeln oder monokline Säulen: schmilzt unzersetzt bei 94—94,5°; Siedep.: 206—211° (G.). 1 Thl. löst sich in 35,2 Thln. Wasser von 19° (G.); in 44,4 Thln. Wasser von 12,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2337). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 245. Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Wandelt sich, bei 20stündigem Erhitzen auf 160°, in β-Chlorisocrotonsäure um. Das trockne Natriumsalz erleidet diese Umwandlung nicht, sondern zerfällt bei 150—160° gröfstentheils in NaCl, CO_2 und Allylen (A., *A.* 259, 360). Zerfällt mit Kalilauge (von 6—7%), schon bei 70—80°, in HCl und Tetrolsäure. Mit Kalilauge von 18% entstehen CO_2 und Aceton, neben wenig Tetrolsäure. Mit Natriumalkoholat wird Aethoxylcrotonsäure gebildet (FRIEDRICH, *A.* 219, 361).

Salze: GEUTHER. — $Na.C_4H_4ClO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne, blättrige Krystalle, in Wasser ungemein löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Oktaëder. 1 Thl. löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, dicke, blaue Krystalle.

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 184° (kor.); spec. Gew. = 1,111 bei 16,5° (GEUTHER, *Z.* 1871, 240).

αβ-**Dichlorcrotonsäure** $C_4H_4Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von ααβ-Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit (2 Mol.) Kali (GARZAROLLI, *B.* 9, 1209).

Bromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2$. 1. *α-Säure* $\begin{matrix}H.C.CH_3\\ Br.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von αα-Dibrombuttersäure (aus Buttersäure) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali oder Ammoniak und auch beim Kochen der Dibrombuttersäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 15). Entsteht auch beim Kochen der αα-Dibrombuttersäure mit Barytwasser oder beim Digeriren derselben mit Ag_2CO_3 (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49). Aus αβ-Dibrombuttersäure und alkoholischem Kali (ERLENMEYER, MÜLLER). αβ-Dibrombuttersäureäthylester giebt mit (2 Mol.) alkoholischem Kali wesentlich α-Bromcrotonsäure (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 281). Aus Iso-αβ-Dibrombuttersäure und 2 Mol. Natron, in der Kälte (LANGBEIN, *A.* 248, 321). Beim Erhitzen von Dibrombrenzweinsäure (Schmelzp.: 127—128°) mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, *B.* 23, 1927). Beim Behandeln von β-Methyläthenyltricarbonsäure mit Bromwasser (BISCHOFF, GUTHZEIT, *B.* 14, 616). $C_6H_8O_6 + 4Br = C_4H_5BrO_2 + 3HBr + 2CO_2$. Durch 15stündiges Erhitzen, im Rohr, auf 130—140° von β- (allo-α) Bromcrotonsäure (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 1). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5°. Destillirt nicht unzersetzt. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in CS_2. Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure umgewandelt.

$K.C_4H_4BrO_2$. 1 Thl. Salz löst sich bei 21° in 493,4 Thln. Alkohol (von 99,5%) (WISLICENUS, *A.* 248, 336). — $Ba(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Fällt in Nadeln nieder. Zersetzt sich, rasch beim Kochen, unter Abscheidung von AgBr.

2. *β-Säure* $CH_3.CBr:CH.CO_2H$. *B.* Beim mehrtägigem Stehen von reiner Tetrolsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] 35, 257; *Am.* 9, 277; CLUTTERBUCK, *A.* 268, 109). — Nadeln (aus Ligroïn); Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 94,5—95°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Essigsäure. — $K.\bar{A}$. Dünne Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Trikline Platten (M., B.). Hält $2H_2O$ (CL.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Dünne Tafeln (aus Wasser).

αβ-**Dibromcrotonsäure** $C_4H_4Br_2O_2 = CH_3.CBr:CBr.CO_2H$. *B.* Aus Tetrolsäure und Brom (PINNER, *B.* 14, 1081). Aus Tribrombuttersäure (Schmelzp.: 116°) und alkoholischem Kali (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 2). — Lange, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser und Ligroïn. Schmelzp.: 95—97° (P.); 94° (M., P.). Beim Kochen mit Ag_2O werden bei 115—116° schmelzende Nadeln $(C_3H_3Br)_x$ erhalten. — $K.\bar{A}$. Flache Prismen; leicht löslich in Wasser (M., P.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (M., P.).

Nach CLUTTERBUCK (*A.* 268, 102) entsteht aus Tetrolsäure, gelöst in $CHCl_3$, und Brom $(+ CHCl_3)$ bei 0° eine bei 119,8—120,4° schmelzende **Dibromcrotonsäure,** die (aus $CHCl_3$) monoklin (BURWELL, *A.* 268, 103) krystallisirt und schon von 100° an sich verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn. Von Natriumamalgam wird sie in Tetrolsäure zurückverwandelt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Blätter (aus heifsem Wasser).

Tribromcrotonsäure $C_4H_3Br_3O_2$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Dibromcrotonsäure (Schmelzp.: 120°) mit Brom (und $CHCl_3$) auf 100°, im Rohr (CLUTTERBUCK, *A.* 268, 107). — Federartige Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131,5—132°.

2. ***β-Crotonsäure (Isocrotonsäure, Quartenylsäure)*** $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ H.C.CO_2H. \end{matrix}$ *V.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *B.* Aus β-Chlor-β-Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER, *Z.* 1871, 242). Der Aethylester entsteht beim Kochen von Brombuttersäure mit Silber (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 480). — Stechend nach Buttersäure riechendes Oel; wird bei —15° nicht fest. Siedet bei 171,9° (kor.), dabei theilweise in Crotonsäure übergehend. Siedet unzersetzt bei 75—76° bei 23 mm (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 16). Spec. Gew. = 1,018 bei 25° (GEUTHER). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 242. Geht beim anhaltenden Erhitzen auf 170—180° in α-Crotonsäure über; beim Schmelzen mit Kali entstehen daher aus β-Crotonsäure ebenso 2 Mol. Essigsäure, wie aus der α-Säure. Das trockene Natriumsalz zerfällt bei 170—180° völlig in NaCl, CO_2 und Allylen (AUTENRIETH, *A.* 259, 361). Verbindet sich mit Brom zu αβ-Dibrombuttersäure und mit HBr zu Brombuttersäure, welche aber bei der Einwirkung von Basen in HBr und (feste) α-Crotonsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam geht die Brombuttersäure in Buttersäure über. Auf β-Crotonsäure ist Natriumamalgam ohne Wirkung (FITTIG, *B.* 9, 1194). Liefert mit HClO zwei isomere α-Chlor-β-Oxybuttersäuren. Wird von $KMnO_4$ zu βγ-Dioxybuttersäure oxydirt.

Salze: GEUTHER. — $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln, die bei 68° schmelzen. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 0,927 bei 19° (GEUTHER, *Z.* 1871, 243).

Eine isomere Isocrotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ entsteht, neben γ-Oxybuttersäureanhydrid, beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2$ oder γ-Oxyäthylmalonsäure $OH.CH_2.CH_2.CO(CO_2H)_2$ (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 24). I. $C_5H_6O_4 = C_4H_6O_2 + CO_2$. — II. $C_5H_8O_5 = C_4H_6O_2 + CO_2 + H_2O$. Man neutralisirt das Destillat mit Soda und schüttelt mit Aether aus, dann säuert man die Sodalösung an und schüttelt abermals mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 18—19°; Siedep.: 180—181°. Sehr leicht flüchtig. Die Lösung in CS_2 absorbirt kein Brom, in der Kälte. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Chlorisocrotonsäure (β-Chlorquartenylsäure) $C_4H_5ClO_2$. 1. ***α-Säure*** $\begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ H.C.CO_2H. \end{matrix}$ *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht in gröfserer Menge, neben dem Chlorid der β-Chlor-α-Crotonsäure, bei der Einwirkung von 3 Thln. PCl_5 auf 1 Thl. Acetessigsäureäthylester (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 270; FITTIG, *A.* 268, 13). Bei 20-stündigem Erhitzen von β-Chlorcrotonsäure auf 150—160° (FRIEDRICH, *A.* 219, 363). — Krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche. Schmelzp.: 59,5°; Siedep.: 194,8° (kor.); sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Löslich in 79 Thln. Wasser bei 7° (F.). 1 Thl. Säure löst sich bei 10° in 52,1 Thln. Wasser (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 284). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 244. Verhält sich gegen Natriumalkoholat und Kalilauge wie β-Chlorcrotonsäure, wird aber von verdünnter Kalilauge erst bei 120—130° zerlegt (FRIEDRICH, *A.* 219, 327). Beim Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Cyankalium und dann mit Kali entsteht Tricarballylsäure; in der Kälte scheint KCN zunächst ein Itakonsäurederivat zu liefern (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1089).

Salze: FRÖLICH. — $NH_4.C_4H_4ClO_2 + C_4H_5ClO_2 + H_2O$. — $Na.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Atlasglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr löslich. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine Tafeln und Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dünne, monokline Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht löslich. — $Zn.\bar{A}_2 + 2{}^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $Tl.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$ und $Ni.\bar{A}_2 + 6H_2O$ bilden in Wasser leicht lösliche, rhombische Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 1{}^1/_2H_2O$. Grüne Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heifsem Wasser scheiden sich glänzende Blättchen ab, die am Lichte sich rasch schwärzen.

Methylester $C_5H_7ClO_2 = C_4H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 142,4° (kor.); spec. Gew. = 1,143 bei 15° (FRÖLICH, *Z.* 1869, 274).

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 161,4° (kor.); spec. Gew. = 1,113 bei 15° (FRÖLICH, *Z.* 1869, 273).

Propylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_3H_7$. Oel. Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 1,053 (ENKE, *A.* 256, 204).

Isobutylester $C_8H_{13}ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 187°; spec. Gew. = 1,036 (ENKE).

2. ***α-Chlorisocrotonsäure (α-Chlorallocrotonsäure)*** $\begin{matrix}CH_3.C.H\\Cl.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von αβ-Dichlorbuttersäure mit überschüssiger (10proc.) Natronlauge bei höchstens 10° (J. WISLICENUS, *A.* 248, 288). — Scheidet sich, beim Ansäuern der Lösung der Salze, zunächst ölig aus. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 66,2—66,5°. Mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als α-Chlorcrotonsäure. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation mit Wasser, theilweise in α-Chlorcrotonsäure um. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 245. 1 Thl. löst sich bei 19° in 15,3 Thln. Wasser (M., BR.). Wenig löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 283). Wird von Natriumamalgam in Isocrotonsäure übergeführt. — K.Ā. Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). 1 Thl. Salz löst sich bei 16,5° in 22 Thln. Alkohol (von 99,5%) (W.). (Unterschied vom Salz der α-Chlorcrotonsäure.) Leicht löslich in Wasser (M., BR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (M., BR.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag, aus prismatischen Nadeln bestehend (M., BR).

allo-*α*-**Bromisocrotonsäure** $\begin{matrix}CH_3.C.H\\Br.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von αβ-Dibrombuttersäure (aus Crotonsäure und Brom) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 15) oder mit mäfsig starker Natronlauge (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 394). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92° (M., N.). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Wird durch längeres Erhitzen auf 130° quantitativ in Bromcrotonsäure umgewandelt. Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt.

$K.C_4H_4BrO_2$. 1 Thl. Salz löst sich bei 21° in 10,6 Thln. Alkohol (von 99,5%) (WISLICENUS, *A.* 248, 336) (Tennung der α-Bromisocrotonsäure von der α-Bromcrotonsäure). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Tafeln, leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

3. ***Methakrylsäure (Methylpropensäure)*** $CH_2:C(CH_3).CO_2H$. *V.* In geringer Menge im Römisch-Kamillenöle (KOPP, *A.* 195, 82). — *B.* Aus Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$ und PCl_3 entsteht Methakrylsäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12). Beim Kochen von Citra- oder Mesabrombrenzweinsäure mit Alkalien (SWARTS, *Z.* 1866, 721; PREHN, *A.* 188, 42). $Na_2.C_5H_5BrO_4 = Na.C_4H_5O_2 + NaBr + CO_2$. Entsteht, neben viel Oxyisobuttersäure, beim Kochen von 1 Thl. Bromisobuttersäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 86). — *D.* Die Lösung von Citrakonsäureanhydrid in dem $1^1/_2$fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure bleibt einige Tage stehen. Man filtrirt die gebildete Citrabrombrenzweinsäure ab, kocht sie mit überschüssiger Soda, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt (FITTIG, LANDOLT, *A.* 188, 81). Das Destillat wird mit $CaCO_3$ neutralisirt, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit HCl (gleiche Volume Wasser und Säure) übergossen und die abgeschiedene Methakrylsäure sofort abgehoben (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 372). — Lange Prismen; Schmelzp.: 16°; Siedep.: 160,5° (i. D.); Spec. Gew. = 1,0153 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: BRÜHL, *A.* 200, 181. Die frisch destillirte Säure trübt sich milchig und scheidet kleine Mengen eines amorphen Pulvers ab. In Wasser ziemlich leicht löslich. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Propionsäure. Verbindet sich schon bei 0° mit Bromwasserstoffsäure zu einem krystallisirten Additionsprodukt, das aber sofort in ein Oel übergeht, welches zu einem amorphen Harze (polymere Säure?) eintrocknet. Verbindet sich mit HJ zu Jodisobuttersäure und mit Brom zu Dibromisobuttersäure $CH_3.CBr(CO_2H).CH_2Br$. Von Natriumamalgam wird Methakrylsäure in Isobuttersäure übergeführt (PAUL, *A.* 188, 52). Wird durch kalte koncentrirte Salzsäure oder durch Erhitzen, für sich, auf 130° in eine polymere Modifikation umgewandelt. — $Ca(C_4H_5O_2)_2$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich (PREHN). — Ag.Ā. Kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich (P.).

Aethylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 115—120° (AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1935).

Polymere Methakrylsäure $(C_4H_6O_2)_X$. *B.* Methakrylsäure geht bei kurzem Erwärmen, im Rohre, auf 130° völlig in die polymere Modifikation über, ebenso, wenn sie mit kalter Salzsäure in Berührung bleibt (ENGELHORN, *A.* 200, 70). Auch methakrylsaures

Calcium wandelt sich, bei längerem Aufbewahren, zum Theil in das Salz der polymeren Säure um (C. Kolbe, *J. pr.* [2] 25, 372). — Porzellanartig. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen und ohne Methakrylsäure zu regeneriren. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Quillt in kaltem Wasser nach und nach auf, ohne sich völlig zu lösen. Die wässerige Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen eine undurchsichtige Masse ab. Wird von rauchender Salpetersäure, CrO_3, schmelzendem Kali, konzentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Löst sich langsam aber völlig in NH_3; die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gummiartige Niederschläge: $Ca(C_4H_5O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 200°); — $Ba(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (bei 200°).

Eine isomere (?) **Polymethakrylsäure** wird bei der Einwirkung von Kali auf Chlorisobuttersäureester erhalten (Balbiano, Testa, *J.* 1880, 789). Sie löst sich in kochendem Wasser und wird beim Schmelzen mit Kali zersetzt.

Chlormethakrylsäure $C_4H_5ClO_2$. *B.* Aus Trichlorisobuttersäure mit Zinkstaub und Salzsäure (Gottlieb, *J. pr.* [2] 12, 19). Beim Erhitzen der wässerigen Lösung von citradichlorbrenzweinsauren Alkalien (Swarts, *J.* 1873, 583), daher auch beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von citrakonsaurem Natrium (Morawski,. *J. pr.* [2] 12, 369). — Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmelzp.: 59°.

Salze: Morawski, *J.* 1876, 534. — $K.C_4H_4ClO_2 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch (Gottlieb). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt (G.). — $Cu(C_4H_4ClO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Nadeln.

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 155—158° (Morawski, *J.* 1876, 534).

Dichlormethakrylsäure $C_4H_4Cl_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) mit überschüssigem Alkali (Gottlieb, *J. pr.* [2] 12, 8). — Lange, feine Prismen; sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 64°; Siedep.: 215,5°. Wirkt sehr heftig auf die Epidermis. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über.

$Na.C_4H_3Cl_2O_2 + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle (Morawski, *J.* 1876, 535). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; schmilzt bei 100°. — $Cu.\bar{A}_2$. Intensiv grün, wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heifsem (M.). — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslicher Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in ziemlich langen Nadeln.

Brommethakrylsäuren $C_4H_5BrO_2$. 1. ***1-Brompropen-2-Carbonsäure*** $CHBr:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Citra- oder Mesadibrombrenzweinsäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (Kekulé, *A. Spl.* 2, 97) oder auch mit 5 Thln. Wasser (Fittig, Krusemark, *A.* 206, 7). $C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$. Man verdampft die genau (mit K_2CO_3) neutralisirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das methakrylsaure Salz (Friedrich, *A.* 203, 354). Dibromisobuttersäure $CH_3.CBr(CH_2Br).CO_2H$ wird von mäfsig starker Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethakrylsäure zerlegt (C. Kolbe, *J. pr.* [2] 25, 382). — Lange, platte Nadeln; Schmelzp.: 62—63° (Fittig, Krusemark); Siedep.: 228—230° (Cahours, *A. Spl.* 2, 347). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Riecht nach Buttersäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure (Swarts, *A.* 171, 181). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge auf 160—170°, in $CH_3.C:CH$, CO_2, CH_4 und Essigsäure (Friedrich). I. $C_4H_5BrO_2 = CO_2 + C_3H_4 + HBr$. — II. $C_4H_5BrO_2 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + CH_4 + HBr$. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung.

Salze: Morawski, *J.* 1876, 533. — $NH_4.C_4H_4BrO_2 + C_4H_5BrO_2$. — $Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$. Warzen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 5,44 Thle. wasserfreies Salz (F., K.). — $Cu(C_4H_4BrO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.C_4H_4BrO_2$. Kleine Nadeln.

Aethylester $C_6H_9BrO_2 = C_4H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 192—193° (Cahours, *A. Spl.* 2, 349).

2. ***3-Brompropen-2-Carbonsäure, Isobrommethakrylsäure*** $CH_2:C(CH_2Br).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Brommethakrylsäure, beim Kochen von 1 Thl. Mesadibrombrenzweinsäure mit Sodalösung (Fittig, Krusemark, *A.* 206, 16). Man trennt beide Säuren durch Darstellung ihrer Calciumsalze. Das Salz der Isobrommethakrylsäure ist in Wasser bedeutend löslicher. — Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 65—66°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser erheblich löslicher als Brommethakrylsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Soda. Wird von Natriumamalgam viel schwerer in Isobuttersäure übergeführt als Brommethakrylsäure. — $Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$. Blättrige Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 5° 44,81 Thle. wasserfreies Salz.

Brom wirkt, in der Kälte, nicht auf Brommethakrylsäure ein. Bei 100° entsteht Tribrombuttersäure $C_4H_5Br_3O_2$, deren Alkalisalze, beim Kochen mit Wasser, in Brommetall und **Dibrommethakrylsäure** $C_4H_4Br_2O_2$ zerfallen. Letztere bildet kaffeïnartige Nadeln. Sie verbindet sich erst bei 120° mit Brom zu Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$, und diese zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Brommetall und **Tribrommethakrylsäure** $C_4H_3Br_3O_2$, welche in langen Nadeln krystallisirt (CAHOURS).

4. ***Aethylenessigsäure (Trimethylencarbonsäure, Cyclopropansäure)*** $\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>$ $CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure auf 210° (RÖDER, *A.* 227, 24; W. PERKIN, *Soc.* 47, 815). $C_2H_4.C(CO_2H)_2 = C_4H_6O_2 + CO_2$. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +18—19°; Siedep.: 180—181° (R.). Siedep.: 182 bis 184° (P.). Etwas löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erwärmen mit Brom, HBr. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln (R.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (R.). Löst sich sehr wenig in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln (P.).

Aethylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 133—134° (PERKIN, *B.* 18, 1739). Wird von Brom sehr schwer angegriffen.

3. Säuren $C_5H_8O_2$.

1. ***Angelikasäure*** $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ CH_3.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ oder $CH_2{:}CH.CH(CH_3).CO_2H$. *V.* Das Römisch-Kamillenöl (aus den Blüthen von Anthemis nobilis) zerfällt beim Fraktionniren in wenig Isobuttersäure-Isobutylester (Siedep.: 147—148°), Angelikasäure-Isobutylester $C_5H_7O_2.C_4H_9$ (Siedep.: 177—178°), Angelikasäure-Amylester $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 200—201°), und Tiglinsäure-Amylester $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 204—205°). Der über 220° nicht unzersetzt siedende Antheil besteht aus den angelika- und tiglinsauren Estern eines Hexylalkohols und des Anthemols $C_{10}H_{15}(OH)$ (KÖBIG, *A.* 195, 95). — *B.* Laserpitin zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Angelikasäure und Laserol (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *D.* 1. Aus Angelikawurzel: MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317. — 2. Aus Römisch-Kamillenöl. Man schüttelt 100 g Römisch-Kamillenöl mit 51 g Kali, gelöst in 51 g Wasser, lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit wenig Wasser. Die wässerige Schicht versetzt man mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand fraktionnirt und das bei 185° Uebergehende aus Aether umkrystallisirt (WISLICENUS, PÜCKERT, *A.* 250, 242; vgl. KOPP, *A.* 195, 81; PAGENSTECHER, *A.* 195, 108). Um Angelikasäure von Tiglinsäure zu trennen, lässt man das Gemenge der rohen Säuren einige Tage bei 0° bis +5° stehen, wobei nur Angelikasäure auskrystallisirt. Das Filtrat liefert, bei weiterem Stehen in der Kälte, neue Mengen dieser Säure, die man absaugt. Die abgesogene Flüssigkeit bringt man in ein Kältegemisch und wirft einen Krystall Angelikasäure hinein, wodurch wieder Angelikasäure abgeschieden wird. Nun erst wird das flüssige Säuregemisch fraktionnirt. Aus den über 190° siedenden Antheilen scheidet sich Tiglinsäure aus. Die niedriger siedenden Antheile liefern, beim Abkühlen und Einwerfen einer Spur Angelikasäure, noch etwas Angelikasäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261).

Monokline (SCHIMPER, *J.* 1881, 722), lange Säulen und Nadeln. Schmelzp.: 45—45,5°; Siedep.: 185° (i. D.) (KOPP, *A.* 195, 84). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 243. Riecht gewürzhaft. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 100° (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali, in Essig- und Propionsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, CO_2 und Aldehyd, resp. Essigsäure (BEILSTEIN, WIEGAND), Oxalsäure, Glykolsäure, Dioxyangelikasäure, Citramalsäure und Glykolaldehyd (KONDAKOW, *Ж.* 23, 194). Geht, beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 180—200°, vollständig in Valeriansäure über (ASCHER, *B.* 2, 685). Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Liefert mit HClO β-Chlor-α-Methyl-α-Oxybuttersäure $C_5H_9ClO_3$ und eine isomere Säure. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromvaleriansäure und mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Bromvaleriansäure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109); ebenso mit HJ zu $C_5H_9JO_2$.

$Ca(C_5H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17,5° 23 Thle. wasserfreies Salz (KOPP, *A.* 195, 87). Die kalte koncentrirte Lösung erstarrt bei 60—70° vollständig; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder (KOPP). — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (KOPP). — $Pb.\bar{A}_2$. Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Krystalle (KOPP).

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 141,5°; spec. Gew. = 0,9347 bei 0° (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261).

Isobutylester $C_9H_{16}O_2 = C_5H_7O_2.C_4H_9$. *V.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 177—177,5° (KÖBIG, *A.* 195, 99).

Isoamylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_7O_2.C_5H_{11}$. *V.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 200—201° (KÖBIG, *A.* 195, 99).

Angelikasäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3 = (C_5H_7O)_2O$. Oel (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

2. ***Tiglinsäure (Methylcrotonsäure, 2-Methyl-2-Butensäure)*** $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *V.* An Glycerin gebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristin-, Laurinsäure) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1870, 549; BERENDES, SCHMIDT, *A.* 191, 94). Als Tiglinsäureamylester im Römisch-Kamillenöle (KÖBIG, *A.* 195, 101). — *B.* Durch anhaltendes Kochen der Angelikasäure (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Brom wandelt, bei Lichtabschluss, die Angelikasäure zunächst in Tiglinsäure um und verbindet sich dann mit dieser (FITTIG, *A.* 259, 25). Das Additionsprodukt von Brom an Angelikasäure ($C_5H_8Br_2O_2$) liefert mit Natriumamalgam Tiglinsäure (E. SCHMIDT, *A.* 208, 253). Aethomethoxalsäureäthylester geht, beim Behandeln mit PCl_3, in Tiglinsäure (Methylcrotonsäureester) Aethylester über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 9):

$$\frac{CH_3.CH_2.C.(CH_3).OH}{\dot{C}O.OC_2H_5} - H_2O = \frac{CH_3.CH:C.(CH_3)}{\dot{C}O_2.C_2H_5}.$$

Aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch Destilliren (ROHRBECK, *A.* 188, 235) oder durch Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure (RÜCKER, *A.* 201, 61). $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H = CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H + H_2O$. Cevadin zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Methylcrotonsäure und Cevin (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 347). Bei der Oxydation von Tiglinaldehyd an der Luft (HERZIG, *M.* 3, 120). — Trikline (HAUSHOFER, *J.* 1880, 810) Tafeln und Säulen, nach Benzoësäure riechend. Schmelzp.: 64,5°; Siedep.: 198,5° (i. D.) (KOPP, *A.* 195, 84). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 242. Löst sich reichlich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 70—80° zu Jodmethyläthylessigsäure $C_5H_9JO_2$. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei 160° Methyläthylessigsäure. Giebt mit Brom und Bromwasserstoff dieselben Produkte wie Angelikasäure. Zerfälllt, beim Schmelzen mit Kali, in Essig- und Propionsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, CO_2, Acetaldehyd (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2262), Essigsäure und Dioxytiglinsäure (KONDAKOW, *Ж.* 23, 208). Liefert mit ClOH zwei Säuren $C_5H_9ClO_3$, darunter α-Chlor-α-Methyl-β-Oxybuttersäure.

Salze: KOPP, *A.* 195, 88. — $K.C_5H_7O_2$. Kleine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17° 6,05 Thle. wasserfreies Salz. Viel leichter löslich in siedendem Wasser (Unterschied von Angelikasäure). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 15,6 Thle. wasserfreies Salz. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure (SCHMIDT, BERENDES; MILLER, *A.* 200, 268). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser weniger löslich als angelikasaures Silber (KOPP). Krystallisirt aus siedendem Wasser in Schüppchen.

Doppelsalze mit isovaleriansauren Salzen: SCHMIDT, BERENDES. — $C_5H_7O_2.Ca.C_5H_9O_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag.C_5H_7O_2 + Ag.C_5H_9O_2$.

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 156° (kor.); spec. Gew. = 0,926 bei 21° (FRÖLICH, GEUTHER, *Z.* 1870, 551). Siedep.: 152° (i. D.); spec. Gew. = 0,9425 bei 0° (BEILSTEIN, WIEGAND).

Isoamylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_7O_2.C_5H_{11}$. *V.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 204—205° (KÖBIG, *A.* 195, 100).

Chlortiglinsäure $C_5H_7ClO_2$. 1. ***Chlormethylcrotonsäure, 2-Methyl-3-Chlor-2-Butensäure*** $CH_3.CCl:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methylacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids durch Wasser (RÜCKER, *A.* 201, 56; DEMARÇAY, *B.* 10, 1177). Beim Erwärmen von Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure mit alkoholischem Kali (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 853). $CH_3.CCl(CO_2H).CCl(CO_2H).CH_3 = C_5H_7ClO_2 + HCl + CO_2$. Das Silbersalz dieser Dichlor dimethylbernsteinsäure zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in AgCl, CO_2 und chlortiglinsaures Silber (O., B.). Entsteht, neben Methyläthylketon, beim Erhitzen von α-Dichlordimethylbernsteinsäure mit Wasser auf 120—130° (OTTO, HOLST, *J. pr.* [4] 41, 475). — Grofse, trikline (?) (KLOOS, *J. pr.* [2] 41, 477) Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 69,5° (R.); 73° (OTTO, HOLST). Siedep.: 209—210° (D.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Das Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (R.). Liefert mit Kalilauge (von 57%) bei 140—160° CO_2 und Methyläthylketon (FRIEDRICH, *A.* 219, 359). Verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein; mit Natriumalkoholat entsteht die Aethersäure $C_2H_5O.C_5H_7O_2$.

Na.Ā. Sehr zerfliefslich (R.). — Mg.$\bar{A}_2$ + 2 (oder $1^1/_2$?) H_2O. Undeutliche Krystalle. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FRIEDRICH, *A.* 219, 357). — Ba.$\bar{A}_2$. Undeutlich krystallinisch. Sehr hygroskopisch (R.). — Zn.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Dünne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (FRIEDRICH). — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_2H_5$. Angenehm riechendes Oel. Siedep.: 173—175° (RÜCKER, *A.* 201, 59); 178—180° (DEMARÇAY, *B.* 10, 1177). Liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Chlortiglinsäure.

2. ***Isomere Säure.*** Entsteht, neben Methyläthylketon und Chlormethylcrotonsäure, beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von αα-dichlordimethylbernsteinsaurem Natrium (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 483). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionnirte Krystallisation aus Wasser. — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 55°. In Wasser schwerer löslich als die isomere, bei 73° schmelzende Säure. Geht, beim Erhitzen der wässerigen Lösung, z. Th. in Chlormethylcrotonsäure über.

3. *β-**Chlor-α-Methyltetrakrylsäure*** $CH_3.CCl:C(CH_3).CO_2H$ (?). *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben Mono- und Dichlormethylacetessigester, beim Versetzen von abgekühltem PCl_5 mit Methylacetessigester (KOLL, *A.* 249, 303). Man erwärmt zuletzt auf 70°. — Schmelzp.: 69,5°. — $Cu(C_5H_6ClO_2)_2$. Amorphes, grünes Pulver.

Methylester $C_6H_9ClO_2 = C_5H_6ClO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 158,5° (kor.); spec. Gew. = 1,131 bei 15° (KOLL, *A.* 249, 307).

Aethylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 171—172° (KOLL, *A.* 249, 308). Wird von konc. Kalilauge bei 160° zerlegt in Methyläthylketon und Alkohol. Feuchtes Silberoxyd ist bei 180° ohne Einwirkung.

Propylester $C_8H_{13}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_3H_7$. Siedep.: 189—190° (KOLL, *A.* 249, 308).

Isobutylester $C_9H_{15}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_4H_9$. Siedep.: 201—202° (KOLL, *A.* 249, 308).

3. ***Allylessigsäure, 1-Penten-5-Säure*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Allylacetessigsäureäthylester und trockenem Natriumalkoholat entsteht bei 150—160° Allylessigsäureäthylester (ZEIDLER, *A.* 187, 39). Allylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 170). — *D.:* MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 92. — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 187—189° (i. D.) (M.). Spec. Gew. = 0,98656 bei 12°; = 0,98416 bei 15°; = 0,9767 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 49, 211. Wenig löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Riecht nach Valeriansäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu Bromvaleriansäure $C_5H_9BrO_2$. Wird von $KMnO_4$ zu γδ-Dioxyvaleriansäure und Bernsteinsäure oxydirt. Die Alkalisalze werden durch Eisenoxydsalze nicht gefällt (Unterschied von Angelikasäure).

Salze: ZEIDLER. — $K.C_5H_7O_2$. Zerfliefsliche Schuppen. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (REBOUL, *Bl.* 29, 228). — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln (MESSERSCHMIDT).

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 142—144° (ZEIDLER, *A.* 187, 39).

Eine flüssige Angelikasäure (wahrscheinlich Allylessigsäure) ist von KRÄMER und GRODZKI im rohen Holzessig nachgewiesen (*B.* 11, 1360).

4. ***Säure*** $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?). **Monochlor-(Angelikasäure?)** $C_5H_7ClO_2 = CH_3.CCl:CH.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus der Dichlor-(Angelikasäure) (siehe unten) entsteht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, der Aethylester $C_5H_6ClO_2.C_2H_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1498).

Die freie Säure krystallisirt. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig.

Dichlor-(Angelikasäure?) $C_5H_6Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CH.CHCl.CO_2H$ (?). *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Chlorangelaktinsäure und 2 Mol. PCl_5 (PINNER, KLEIN). — Oel. Das Baryumsalz ist ein zähes Harz. Die Säure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht mit Brom.

5. *β-**Dimethylakrylsäure, 2-Methyl-2-Buten-4-Säure*** $(CH_3)_2.C:CH.CO_2H$. *B.* Bei der Destillation von β-Oxyisobutylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 20 Thle. H_2O) (MILLER, *A.* 200, 261; vgl. NEUBAUER, *A.* 106, 63). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von β-Oxyisobutylameisensäureäthylester mit PCl_3 (ZEMLIANICIN, SAYTZEW, *A.* 197, 73), und neben Aethyloxyisovaleriansäureester bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf α-Bromisovaleriansäureester $(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 19, 428). Entsteht auch aus Bromisovaleriansäure mit NH_3 (DUVILLIER, *Bl.* [3] 5, 848). Entsteht, neben anderen Säuren, beim Behandeln von Jodoform mit Natriumisobutylat $C_4H_9O.Na$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 431). — Monokline Prismen (aus Wasser). Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 69,5—70° (M.). Siedep.: 195°

(G., K.). Leicht löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt bei 210—220° in CO_2 und Isobutylen.

$Na.\bar{A}$ (bei 100°) (USTINOW, *J. pr.* [2] 34, 479). — $Ca.\bar{A}_2$. Seideglänzende Nadeln (U.). Leicht löslich in Alkohol; scheidet sich aus dieser Lösung gummiartig aus. Hält $4H_2O$ (G., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, warzig gruppirte Nadeln (M.). — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Dünne Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 12° 0,5805 g wasserfreies Salz (U.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, seideglänzende Blättchen (U.). Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Bläulichgrüne, trimetrische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 810). Sehr schwer löslich in Wasser (U.). — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen (U.).

6. ***Propylidenessigsäure, 2-Pentensäure*** $CH_3.CH_2.CH{:}CH.CO_2H$. *B.* Bei $1^1/_2$tägigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäure auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* 218, 166). Man neutralisirt den bei 180—200° übergehenden Antheil des Reaktionsprodukts mit $BaCO_3$, filtrirt und kocht das zur Trockne verdampfte Filtrat wiederholt mit absol. Alkohol aus. Den Rückstand krystallisirt man wiederholt aus verd. Alkohol um und zersetzt das Salz durch Salzsäure (OTT, *B.* 24, 2601). Beim Behandeln von Pentachlorbutencarbonsäure $C_5HCl_5O_2$ (s. d.) mit Natriumamalgam (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 22, 494). — Bleibt bei —15° flüssig; Siedep.: 194—196° (i. D.); spec. = 0,9825—0,9878 bei 16°/4° (Z., K.). Verbindet sich mit HBr zu Bromvaleriansäure. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen (Z., K.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Schmelzp.: 265—270° (Z., K.). — Das Kupfersalz schmilzt bei 91° (Z., K.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Nitrosoderivat. Siehe Acetylakrylsäure $C_5H_6O_3$.

7. ***Tetramethylencarbonsäure (Trimethylenessigsäure, Methylcyclobutansäure)*** $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *B.* Tetramethylendicarbonsäure zerfällt bei 210° in CO_2 und Tetramethylencarbonsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 8). $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C(CO_2H)_2 = CO_2 + C_5H_8O_2$. — *D.:* PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 40. — Flüssig. Siedep.: 191° bei 720 mm. Riecht durchdringend, unangenehm. Spec. Gew. = 1,0548 bei 15°; = 1,05116 bei 20°; = 1,04761 bei 25°. Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 51, 11; magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 51, 11. Elektr. Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 705. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Beim Glühen des Calciumsalzes mit gelöschtem Kalk entweicht Aethylen, neben Wasser, etwas CO und CH_4, während das Keton $CO(C_4H_7)_2$ und ein bei 136—137° siedendes Oel $CH_3.CO.C_4H_7$ (?) überdestilliren (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 229). Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Eine alkalische Chamäleonlösung wirkt leicht ein und erzeugt Oxalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 151—151,5° bei 720 mm (PERKIN, *Soc.* 51, 12); 159—162° (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2696).

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3 = (C_5H_7O)_2O$. Flüssig. Siedep.: 160° (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2697).

Chlorid $C_5H_7ClO = C_3H_6{:}CH.COCl$. Flüssig. Siedep.: 142—143° (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2697; 137—139° (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 41).

α-**Bromtetramethylencarbonsäure** $C_5H_7BrO_2 = C_3H_6{:}CBr.CO_2H$. *B.* Aus 50 g Tetramethylencarbonsäure, 3 g rothem Phosphor und 150 g Brom u. s. w. (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 42). — Tafeln. Schmelzp.: 48—50°; Siedep.: 150—155° bei 70 mm.

Methylester $C_6H_9BrO_2 = C_5H_6BrO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 117—119° bei 100 mm (P., S.).

8. ***Aethylidenpropionsäure, 2-Penten-5-Säure*** $CH_3.CH{:}CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Methylparakonsäure $CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (mit Brücke $—O—CO$) auf 210—220° (FRÄNKEL, *A.* 255, 27). Man verdünnt das Destillat mit Wasser, übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Sodalösung wird mit verd. H_2SO_4 stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und die im Destillat befindliche Säure an Baryt gebunden. Entsteht, in geringer Menge, bei der Darstellung der Propylidenessigsäure aus Propionaldehyd, Malonsäure und Eisessig (OTT, *B.* 24, 2602). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 193—194°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 10—12 Thln. Wasser. Verbindet sich mit HBr zu γ-Bromvaleriansäure. Brom erzeugt Propylidenessigsäuredibromid. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nädelchen. In heifsem Wasser bedeutend schwerer löslich als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Wasser).

4. Säuren $C_6H_{10}O_2$.

1. *α-Methyl-β-Aethylakrylsäure, 2-Methyl-2-Pentensäure* $C_2H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Sauerstoff in Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ oder beim Oxydiren dieses Aldehyds mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M*, 4, 70). Die gebildeten Säuren werden mit Wasser destillirt, das Destillat mit $CaCO_3$ neutralisirt und eingedampft. Das erhaltene Kalksalz versetzt man mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird abdestillirt, der Rückstand fraktionnirt und die krystallisirte Säure durch Abpressen gereinigt. — Große, monokline Prismen. Schmelzp.: 24,4°. Siedep.: 213° (kor.) bei 750 mm; spec. Gew. = 0,9812 bei 25°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 275. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Nimmt direkt Brom auf. Wird von HJ oder von HBr + Zn zu Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ reducirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln oder Blättchen (aus heißem Wasser).

2. *α-Aethylcrotonsäure, 2-Penten-3-Carbonsäure* $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Diäthoxalsäureäthylester und PCl_3 (oder P_2O_5) entsteht Aethylcrotonsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 2). Chlordiäthylessigsäureester zerfällt beim Destilliren in HCl und Aethylcrotonsäureester (S. 476). Durch trockene Destillation von α-Aethyl-β-Oxybuttersäure (WALDSCHMIDT, *A.* 188, 245). $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H = CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H + H_2O$. — *D.* Aus Diäthoxalsäureester: FITTIG, *A.* 200, 22. — Vierseitige, schiefwinkelige Prismen; Schmelzp.: 41,5° (F., *A.* 268, 22). Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sehr wenig löslich. Wird von $KMnO_4$ zu Isohexerinsäure $C_6H_{12}O_4$ oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und normale Buttersäure (F., D.; PETRIEW, *B.* 6, 1098). Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich langsam mit HBr zu $C_6H_{11}BrO_2$.

Salze: FRANKLAND, DUPPA. — $Pb(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus viel Wasser in feinen Nadeln (WALDSCHMIDT). — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Geht schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Alkohol, in blaues, völlig unlösliches, basisches Salz $C_6H_9O_3.Cu(OH)$ über (W.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen (aus heißem Wasser).

Aethylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9203 bei 13° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 3).

Das **Chlorid** $C_6H_9O.Cl$ entsteht bei der Destillation von Diäthoxalsäure mit PCl_5 (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 712).

Chloräthylcrotonsäure $C_6H_9ClO_2$. 1. *2-Chlor-2-Penten-3-Carbonsäure* $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Aethylacetessigsäureäthylester und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1177). — Schmelzp.: 74—75°. Siedet nicht unzersetzt.

Aethylester $C_8H_{13}ClO_2 = C_6H_8ClO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylacetessigsäureäthylester und PCl_5 (JAMES, *Soc.* 49, 53). — Flüssig.

2. *β-Chlor-α-Aethyltetrakrylsäure (Chloräthylquartenylsäure)* $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H = CH_2:CCl.CH(C_2H_5).CO_2H$ (?). *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, beim allmählichen Eintragen, unter Kühlung, von 100 Thln. Aethylacetessigsäureäthylester in 27 Thle. PCl_5 (ISBERT, *A.* 234, 181; KOLL, *A.* 249, 313). Man destillirt das unter 120° Siedende ab, trägt den Rückstand vorsichtig in H_2O ein und destillirt das Gemisch, bis das übergehende Destillat klar ist. Das Destillat übersättigt man mit Soda und destillirt abermals mit Wasserdämpfen. Der Rückstand wird mit HCl versetzt, die gefällte Säure in Aether gelöst, die ätherische Lösung, nach dem Entwässern, verdunstet und dann destillirt. — Scharf riechende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49,5°; Siedep.: 215°. 1 Thl. löst sich bei 1° in 500 Thln. und bei 12° in 300 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Koncentrirte Kalilauge bewirkt bei 130° Spaltung in CO_2, HCl und Methylpropylketon (KOLL, *A.* 249, 320). Wird durch Natriumamalgam oder Zn + H_2SO_4 nicht verändert.

Salze: ISBERT. — $Na.\bar{A}$. Zerfließliche, undeutlich krystallinische Masse. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether (KOLL). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 12 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Amorph. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (K.). — $Cu.\bar{A}_2$. Amorphes, apfelgrünes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser (K.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_6H_8ClO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 166—167°; spec. Gew. = 1,087 bei 15° (KOLL, *A.* 249, 315).

Aethylester $C_8H_{13}ClO_2 = C_6H_8ClO_2.C_2H_5$. Aetherisch riechendes Oel. Siedep.: 184 bis 185° (ISBERT); 182—183° (KOLL).

Propylester $C_9H_{15}ClO_2 = C_6H_8ClO_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 197—198°; spec. Gew. = 1,017 bei 15° (KOLL, *A.* 249, 316).

Isobutylester $C_{10}H_{17}ClO_2 = C_6H_8ClO_2.C_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 1,012 bei 15° (KOLL, *A.* 249, 317).

Chloräthylchlorcrotonsäure $CH_3.CCl:C.(C_2H_4Cl).CO_2H$ s. Aethylenacetessigsäure.

3. ***γ-Aethylcrotonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Trimethylleucin auf 120—130° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 354). $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH[N(CH_3)_3.OH].CO_2H = N(CH_3)_3 + H_2O + C_6H_{10}O_2$. Das Produkt der Reaktion wird mit Wasser destillirt, das Destillat mit Na_2CO_3 neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 versetzt. Die abgeschiedene Säure rektificirt man im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 124 bis 127° bei 26 mm. Verbindet sich mit HBr. — Das charakteristische Kadmiumsalz krystallisirt in langen Prismen.

4. ***Hydrosorbinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *B.* Aus Sorbinsäure und Natriumamalgam (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 309). Entsteht, neben γ-Oxycapronsäureanhydrid, bei der Destillation von Aethylparakonsäure (DELISLE, *A.* 255, 61). $C_2H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (mit Brücke O — CO) $= C_6H_{10}O_2 + CO_2$. — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 208° (i. D.) (FITTIG, *A.* 200, 42). Durch anhaltendes Kochen steigt der Siedepunkt sehr beträchtlich. Spec. Gew. = 0,969 bei 19°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 274. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich, in der Kälte, leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{11}BrO_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen zwei Dioxycapronsäuren und etwas Bernsteinsäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und normale Buttersäure. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Schwefelsäure, in das isomere Anhydrid der γ-Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ um.

Salze: FITTIG, BARRINGER. — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Schmilzt bei etwa 125°. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 5,85 Thle., und bei 20,5° 5,63 Thle. wasserfreies Salz (LANDSBERG, *A.* 200, 50). 100 Theile der wässerigen Lösung halten bei 19° 8,16 Thle. wasserfreies Salz (DELISLE, *A.* 255, 63). — $Ba.\bar{A}_2$. Leicht lösliche Nadeln. Schmilzt über 265° unter Zersetzung. — $Cu.\bar{A}$. Grüner Niederschlag; Schmelzp.: 185—190°. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Aethylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 166—167° (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 312). Bildet mit $CaCl_2$ eine krystallisirte Verbindung (?).

Dibromhydrosorbinsäure $C_6H_8Br_2O_2$. *B.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, KACHEL, *A.* 168, 287). — Blätter. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2; schwer löslich in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

5. ***Isohydrosorbinsäure.*** *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid der Oxycapronsäure, beim Kochen von Bromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und HBr gebildet) mit Wasser (HJELT, *B.* 15, 618; vgl. LANDSBERG, *A.* 200, 51). — Erstarrt bei —12° krystallinisch und schmilzt dann bei —10°. Siedep.: 208—210° (i. D.). Verbindet sich mit HBr zu der ursprünglichen Bromcapronsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. In warmem Wasser löslicher als in kaltem.

6. ***Brenzterebinsäure*** $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CO_2H$ oder $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Oxyisocapronsäureanhydrid $C_6H_{10}O_2$ und der zweibasischen Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$, durch trockene Destillation der Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (CHAUTARD, *J.* 1855, 652; WILLIAMS, *B.* 6, 1095; MIELCK, *A.* 180, 52). — *D.* Man destillirt je 50 g Terebinsäure möglichst rasch, neutralisirt das Destillat mit Baryt, fällt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und entfernt, durch Ausschütteln mit Aether, Oxyisocaprinsäureanhydrid. Hierauf dampft man ein, bis sich terakonsaures Baryum ausscheidet, fällt den Baryt mit H_2SO_4 und destillirt das Filtrat mit Wasser. Das Destillat wird mit $CaCO_3$ gesättigt und das erhaltene Calciumsalz durch HCl (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) zerlegt. Die freie Säure wäscht man mit koncentrirter Chlorcalciumlösung (GEISLER, *A.* 208, 39). — Etwas scharf riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —15°. Leichter als Wasser. Wandelt sich bei der Destillation theilweise, vollständig bei anhaltendem Sieden, in das isomere Oxyisocapronsäureanhydrid um. Durch längeres Kochen mit Wasser wird aber Brenzterebinsäure nicht verändert. Von koncentrirter Bromwasserstoffsäure wird Brenzterebinsäure, schon in der Kälte, glatt in das isomere Anhydrid umgewandelt. Absorbirt heftig Brom und bildet Dibromisocapronsäure. — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Glänzende Prismen (sehr charakteristisch). Verliert bei 100° $2^1/_2 H_2O$, den Rest bei 120°. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Dicker Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus heifsem in gefärbten, blätterigen Krystallen.

Dieselbe (?) Säure entsteht bei der Oxydation von Hexenylalkohol $C_6H_{11}(OH)$ mit Chromsäuregemisch (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 72). Diese Säure ist flüssig, mit Wasser-

dämpfen flüchtig. Sie zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Buttersäure. Ihre Salze sind amorph und meist leicht löslich in Wasser.

7. ***Pseudobrenzterebinsäure.*** *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{12}H_{18}O_2$, bei zehn bis zwölfstündigem Kochen von 10 g γ-Oxyisocapronsäureanhydrid $C_6H_{10}O_2$ mit der Lösung von 2 g Natrium in 22 g absolutem Alkohol (H. Erdmann, *A.* 228, 184). Man säuert die Flüssigkeit mit H_2SO_4 an, kocht einige Minuten lang und schüttelt dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt, die Sodalösung abgehoben, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 202 bis 203°. Leichter als Wasser. Wandelt sich, bei längerem Kochen, theilweise in das isomere γ-Oxyisocapronsäureanhydrid um. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. In Wasser erheblich leichter löslich als brenzterebinsaures Calcium. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Krystalle. Unzersetzt löslich in kochendem Wasser.

8. ***Isobrenzterebinsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht, neben Isosorbinsäure $C_6H_8O_2$, bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf rohes Isopropylacetylennatrium C_5H_7Na, offenbar infolge eines Gehaltes des Letzteren an C_5H_9Na (Lagermark, Eltekow, *Ж.* 11, 125). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Siedet höher als Brenzterebinsäure. Verbindet sich leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf und giebt eine krystallisirende Säure $C_6H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 99°), die, wie es scheint, identisch ist mit dem Bromadditionsprodukt der Brenzterebinsäure.

Die Salze sind meist löslich in Wasser. Das Ca- und Zn-Salz krystallisiren gut. Das Silbersalz löst sich in Wasser.

9. ***Hexylensäure.*** *B.* Aus Trichlorcapronsäure (S. 476) mit Zink- und Salzsäure (Pinner, *B.* 10, 1054). — Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Nadeln, aus Ligroïn in rautenförmigen Blättchen. Schmelzp.: 39°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

10. ***Säure im Crotonöl.*** *V.* In kleiner Menge im Crotonöl (Schmidt, Berendes, *A.* 191, 121). — Flüssig. Siedep.: 208°.

11. ***Chlordimethylvinylessigsäure*** $CH_2:CCl.C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus Dimethylacetessigäther und PCl_5 (Demarçay, *B.* 10, 1178). — Klinorhombische Krystalle. Schmelzpunkt: 63—64°.

5. Säuren $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Heptylensäure, 3-Heptensäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Findet sich unter den Destillationsprodukten der Propylparakonsäure (Schmidt, *A.* 255, 77). $C_3H_7.\overset{|\text{———}O\text{———}CO}{CH}.CH(CO_2H).\dot{C}H_2 = C_7H_{12}O_2 + CO_2$. — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 226 bis 228° (i. D.). Verbindet sich mit konc. HBr zu γ-Bromönanthsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

2. ***Isoheptylensäure, 2-Methyl-3-Hexen-6-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben γ-Oxyisoönanthsäureanhydrid, bei der Destillation von Isopropylparakonsäure $(CH_3)_2.CH.\overset{\text{——}O\text{——}CO}{CH}.CH(CO_2H).\dot{C}H_2$ (Zanner, *A.* 255, 91). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 217° (i. D.). Löslich in 100 Thln. kaltem Wasser. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl, theilweise in γ-Oxyisoönanthsäureanhydrid um. Verbindet sich mit HBr zu γ-Bromisoheptylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$ (oder $2H_2O$?). Prismen, erhalten durch Verdunsten der Lösung in der Kälte. — $Ba.\bar{A}_2$. Schuppen oder Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

3. ***Terakrylsäure.*** *B.* Durch trockene Destillation der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (Fittig, Krafft, *A.* 208, 79). — *D.* Man destillirt je 30 g Terpenylsäure ziemlich langsam aus Destillirkugeln, lässt das Destillat einen Tag lang stehen, giefst es dann von der auskrystallisirten Terpenylsäure ab, verdünnt es mit 4—5 Vol. Wasser und übersättigt mit K_2CO_3. Durch Ausschütteln mit Aether wird ein indifferentes Oel entfernt, dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt. Das Destillat sättigt man mit $CaCO_3$ und zerlegt das erhaltene Calciumsalz durch HCl. — Flüssig; riecht nach Valeriansäure und Capronsäure. Siedep.: 218° (i. D.); erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit

Kali, wesentlich Essigsäure. Verbindet sich sofort mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer Säure $C_7H_{13}BrO_2$, die aber schon nach einigen Stunden in HBr und das Anhydrid $C_7H_{12}O_2$ der Oxyheptylsäure zerfällt. Absorbirt lebhaft Brom.

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Scheidet sich, beim langsamen Verdunsten, in langen Nadeln oder Prismen ab. Verdunstet man die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein wasserärmeres Salz in undurchsichtigen Massen aus, das sich beim Erkalten, wenn nicht zu weit abgedampft war, wieder völlig löst. Im anderen Falle löst sich nur ein Theil des Niederschlages, und der Rest wandelt sich in 24 Stunden in das krystallisirte Salz mit $5H_2O$ um. Dieses ist in kaltem Wasser leicht löslich. — Ag.Ā. Ziemlich unbeständiger Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln.

Aethylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{11}O_2.C_2H_5$. Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 189—191° (AMTHOR, *J.* 1881, 760).

4. ***2-Methyl-4-Hexen-6-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Isovaleraldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 180° (FITTIG, *B.* 16, 1438). $C_5H_{10}O + C_2H_3O_2.Na = C_7H_{11}O_2.Na + H_2O$. — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

5. ***β-Methylpropylakrylsäure, 3-Methyl-2-Hexensäure*** $CH_3.C(C_3H_7):CH.CO_2H$. *B.* Beim Destilliren von β-Methylpropylmethylenmilchsäure $(CH_3, C_3H_7)C(OH).CH_2.CO_2H$ mit verd. H_2SO_4 (REFORMATSKY, *Ж.* 22, 52). — Flüssig. — Na.Ā (bei 100°). — Ba.Ā. Gummiartig.

6. ***β-Diäthylakrylsäure, 3-Aethyl-2-Pentensäure*** $(C_2H_5)_2C:CH.CO_2H$. *B.* Beim Destilliren von β-Diäthyläthylenmilchsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.CO_2H$ mit verd. H_2SO_4 (REFORMATSKY, *Ж.* 22, 56). — Flüssig. — Na.Ā (bei 100°). — Ca.$Ā_2$. Rinden. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Schwer lösliche Blättchen.

7. ***Hexanaphtencarbonsäure.*** *V.* Im kaukasischen Petroleum (ASCHAN, *B.* 23, 870). — Dickes Oel. Siedep.: 215—217° (kor.); spec. Gew. 0,9502 bei 18,4° Riecht nach Baldrian. Brom wirkt substituirend. Starke Säure. — $Na.C_7H_{11}O_2$ (bei 100°). Undeutliche Prismen. Zerfließlich. — K.Ā (bei 110°). — Ca.$Ā_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus kalten Lösungen). Scheidet sich, beim Erhitzen der wässerigen Lösung, amorph ab. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$. Glänzende Blätter (aus heißer Lösung). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Cd.$Ā_2$ (bei 120°). Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{11}O_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 165,5—167,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,9055 bei 18,4° (ASCHAN).

Chlorid $C_7H_{11}ClO = C_6H_{11}.COCl$. Siedep.: 167—169° (ASCHAN).

8. ***Chlorpropylcrotonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(:CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *B.* Aus Propylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Bleibt bei —28° flüssig.

9. ***Chlorisopropylcrotonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C(:CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *B.* Aus Isopropylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Oel, nicht unzersetzt flüchtig; erstarrt bei —25°.

10. ***Methylpentamethylencarbonsäure, 1, 2-Dimethylcyclopentansäure*** $CH_2\langle{CH_2.CH.CH_3 \atop CH_2.\dot{C}H.CO_2H}$. *B.* Beim Schmelzen von Methylpentamethylendicarbonsäure $C_3H_6\langle{CH.CH_3 \atop \dot{C}(CO_2H)_2}$ (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 194). Entsteht auch beim Kochen von Methylacetylpentamethylencarbonsäureester mit alkoholischem Kali (C., P.). $C_3H_6\langle{CH.CH_3 \atop \dot{C}(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5}$ $+ 2KOH = C_7H_{11}O_2.K + C_2H_3O_2.K + C_2H_5.OH$. — Dickflüssig. Siedep.: 219,5—220,5°; spec. Gew. = 1,02054 bei 15°; = 1,01438 bei 25°. Magnetische Molek.-Rotation bei 24° = 6,914. Nimmt, in der Kälte, kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom entweicht HBr. Schwache Säure. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

6. Säuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Methylhexamethylencarbonsäure, 1, 2-Dimethylcyclohexansäure*** ${CH_2. \atop \dot{C}H_2.}{CH_2.CH.CH_3 \atop CH_2.\dot{C}H.CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Methylhexamethylendicarbonsäure $C_4H_8\langle{CH.CH_3 \atop \dot{C}(CO_2H)_2}$

(Freer, Perkin, *Soc.* 53, 208). Entsteht auch beim Kochen von Methylacetylhexamethylencarbonsäureester mit sehr koncentrirtem alkoholischem Kali (Freer, Perkin). $C_4H_8\langle{}^{CH.CH_3}_{C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5} + 2KOH = C_8H_{13}O_2.K + C_2H_3O_2.K + C_2H_5.OH$. — Dickes, unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 1,0079 bei 4°; = 0,99982 bei 15°; = 0,9940 bei 25°; magnetische Molekularrotation bei 18° = 7,975. Schwache Säure. — Ag.Ā. Niederschlag.

2. ***Isooktylensäure, 2-Methyl-4-Heptylen-7-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben γ-Oxyisooktylsäureanhydrid und Isobutylitakonsäure, bei der Destillation von Isobutylparakonsäure $C_4H_9.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (—O——CO) (Schneegans, *A.* 255, 103). — Flüssig. Siedep.: 231—232°. Verbindet sich mit HBr zu Bromisooktylsäure. — Ba.Ā₂. Krystallhaut. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Zn.Ā₂. Flockiger Niederschlag. — Pb.Ā₂. Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Aether. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

3. ***Heptanaphtencarbonsäure.*** *V.* Im kaukasischen Petroleum (O. Aschan, *B.* 24, 2710). — Dickes Oel. Siedep.: 237—239° (i. D.); spec. Gew. = 0,9982 bei 0°; = 0,9830 bei 20°. Brechungsquotient n_D = 1,4486. Molekularbrechungsvermögen = 38,7. Wird von HJ (und Phosphor) bei 200—240° zu Oktonaphten C_8H_{16} reducirt.

Salze: Aschan. — $Na.C_8H_{13}O_2$ (bei 100°). Nadeln. — K.Ā. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 140°). Lange Nadeln. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Grofse Blätter, welche unter kaltem Wasser amorph werden. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 190—192° (i. D.); spec. Gew. = 0,9357 bei 18° (Aschan).

Chlorid $C_8H_{13}ClO = C_7H_{13}.COCl$. Siedep.: 193—195° (Aschan).

4. ***Säure aus dem Aldehyd*** $C_8H_{14}O$. *B.* Bei der Oxydation des Aldehydes $C_8H_{14}O$ an der Luft (Fossek, *M.* 2, 622). — Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Kaum krystallinisch. Zersetzt sich bei 100°.

5. ***Suberonsäure.*** *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Suberencarbonsäure $C_8H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (Spiegel, *A.* 211, 119). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure, eine zweibasische, krystallisirte Säure $C_8H_{12}O_4$ (oder $C_8H_{14}O_4$?), die bei etwa 100° schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Chlorsuberonsäure $C_8H_{13}ClO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxysuberonsäure $C_8H_{14}O_3$ mit koncentrirter Salzsäure auf 120—130° (Spiegel). — Dickliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Suberonsäure übergeführt. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Suberencarbonsäure $C_8H_{12}O_2$. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in Blättchen.

6. ***Oktonaphtensäure.*** *V.* Im kaukasischen Petroleum (Markownikow, *Ж.* 19, 156). — Flüssig. Siedep.: 238°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser. Die Salze sind meist amorph und schwer löslich in Wasser. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid, aus welchem, durch NH_3, ein Amid hervorgeht. — Ag.Ā.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 185—195° (Markownikow).

7. Säuren $C_9H_{16}O_2$.

1. ***β-Dipropylakrylsäure, 4-Aethenheptan-4-Säure*** $C(C_3H_7)_2:CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Dipropyläthylenmilchsäure $OH.C(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter H_2SO_4 oder beim Behandeln einer ätherischen Lösung jener Säure mit PCl_5 (Albitzky, *J. pr.* [2] 30, 209). — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 80—81°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

$Li.\bar{A} + 2H_2O$. Kugelförmige Aggregate (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rinden. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,8° 3,3 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rinden. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Das Zinksalz ist völlig unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. ***Nonylensäure*** $C_6H_{13}.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 30-stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Oenanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160—170°

(Schneegans, *A.* 227, 80). $C_7H_{14}O + C_2H_3O_2.Na = C_9H_{15}O_2.Na + H_2O$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser und schüttelt das hierbei sich ausscheidende Oel mit Soda. Die Sodalösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Destillirt nicht ganz unzersetzt. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kaum löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich leicht mit HBr. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten nicht aus. Leicht löslich in Alkohol; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Salz als Gummi. — $Ag.\bar{A}$.

3. ***α-Isononylensäure, 2, 6-Dimethyl-3-Heptensäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Isobutylbutylen C_8H_{16} und wenig des Anhydrides der Isooxynonylsäure, beim Destilliren von α-Methylisobutylparakonsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$ (mit Brücke —O—CO—) (Feist, *A.* 255, 117). — Flüssig. Siedep.: 235—240°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln; monokline (*A.* 255, 119) Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

4. ***β-Isononylensäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Bei raschem Destilliren von β-Methylisobutylparakonsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.C(CH_3, CO_2H).CH_2$ (mit Brücke —C—CO—) (Feist, *A.* 255, 125). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

5. ***Oktonaphtencarbonsäure, Nonaphtensäure*** $C_8H_{15}.CO_2H$. *V.* Im kaukasischen Petroleum (O. Aschan, *B.* 24, 2723; Markownikow, *Ж.* 19, 156). — Flüssig. Siedep.: 251 bis 253° (kor.). Spec. Gew. = 0,9893 bei 0°; = 0,9795 bei 20°. Brechungsquotient n_D = 1,453. Molekularbrechungsvermögen = 43,0. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Undeutlich krystallinisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{15}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 211—213° (kor.); spec. Gew. = 0,9352 bei 18,4° (Aschan).

Chlorid $C_9H_{15}ClO = C_8H_{15}.COCl$. Flüssig. Siedep.: 206—208° (Aschan).

6. ***Phoronsäure.*** *B.* Entsteht, neben Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, beim Behandeln von Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ mit Luft (Montgolfier, *A. ch.* [5] 14, 82). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Scheint unzersetzt zu destilliren. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Unlöslich in CS_2 (Unterschied und Trennung von Camphinsäure). $[\alpha]_D = +23°$ (in alkoholischer Lösung). — Die Salze lösen sich in Alkohol.

8. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***Campholsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH.CH_2.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3).CH.CH_3 \\ CH_2.CH_2 \quad C(CH_3).CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Ueberleiten von Campher über Kalikalk bei 300—400° (Delalande, *A.* 38, 337). Beim Behandeln einer Lösung von Campher in Steinöl mit Kalium (Malin, *A.* 145, 201). Durch anhaltendes Kochen von Campher mit alkoholischem Kali (Kachler, *A.* 162, 259). — *D.* Man trägt 38 g Natrium in eine heifse Lösung von 500 g Campher in 250 g Benzol ein, verjagt das Benzol (schliefslich bei 180°) und erhitzt das Produkt 24 Stunden lang, im Autoklaven, auf 280°. Man übergiefst dann mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, säuert hierauf mit HCl an und destillirt im Dampfstrome. Die überdestillirte Säure wird vom beigemengten Oele, durch Abpressen, befreit und dann destillirt. Das abgepresste Oel hält Campholsäure; es wird mit Holzgeist und Salzsäuregas behandelt, wobei nur die beigemengten öligen Säuren ätherificirt werden (Errera, *G.* 22 [1] 208). — Darstellung: nach Montgolfier (*A. ch.* [5] 14, 99) durch Erhitzen von Campher mit Natrium in luftleeren Röhren auf 280°. — Krystallisirt aus Aetherweingeist in Blättern; monokline Prismen (aus schwachem Alkohol) (Montgolfier). Schmelzp.: 95° (K.); 105—106° (Montgolfier). Siedep.: 260°. In kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 405. $[\alpha]_j = +49°8'$ (in Alkohol) (M.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° wird Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ gebildet. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 (oder zunächst Ameisensäure?) und Campholen C_9H_{16}. In gleicher Weise wirkt P_2O_5 auf die Säure. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt keine Spaltung in Essigsäure und Caprylsäure ein (Barth,

A. 107, 249). — $K.C_{10}H_{17}O_2 + 2H_2O$. In Wasser äufserst leicht lösliche Blätter (MALIN). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (DELALANDE). — Das Baryumsalz ist etwas löslicher als das Calciumsalz (K.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (D.).

Der **Aethylester** entsteht nicht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (KACHLER).

Campholsäurechlorid $C_{10}H_{17}O.Cl$. Flüssig; Siedep.: 222—226° (KACHLER, *A.* 162, 265).

2. ***Hydrochlorfencholensäure*** $C_{10}H_{17}ClO_2$. *B.* Beim Schütteln von Fencholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ mit rauch. HCl (WALLACH, *A.* 269, 335). — Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—98°. Wird durch Alkalien leicht in HCl und Fencholensäure zerlegt.

3. ***Dekakrylsäure.*** *V.* Im Kork (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — *D.* Wird geraspelter Kork mit Alkohol von 95% ausgekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat zunächst Phellylalkohol (Cerisin) $C_{17}H_{28}O$ krystallinisch ab. Beim Koncentriren des alkoholischen Auszuges wird dann Dekakrylsäure abgeschieden; gelöst bleiben Eulysin $C_{24}H_{36}O_3$, Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$ und eine Gerbsäure $C_{27}H_{22}O_{17}$. Eulysin ist in Wasser unlöslich, die Gerbsäure darin weit leichter löslich als Corticinsäure. — Dekakrylsäure ist gelblich, amorph. Schmelzp.: 86°. Löst sich in 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heifsem Alkohol, schwer in Kalilauge. Reagirt sauer.

4. ***Säure aus Isovaleraldehyd (Amydekylensäure).*** *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ (BORODIN, *J.* 1870, 680; *B.* 5, 481). Man bindet die Säure an Kalk und krystallisirt das Kalksalz aus Alkohol um (HELL, SCHOOP, *B.* 12, 193). — Oelig, erstarrt nicht bei —37°. Siedep.: 241,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9096 bei 0°. In Wasser fast unlöslich. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom; wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt (GAESS, *B.* 10, 455).

Salze: BORODIN, *J.* 1870, 681. — $Na.C_{10}H_{17}O_2$ (bei 165°). — $K.\bar{A}$ (bei 165°). Amorph, gummiartig, äufserst zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Hält $^1/_2H_2O$ (HELL, SCHOOP). — Das Baryumsalz ist öl- oder wachsförmig, selten krystallisirt. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; krystallisirt leicht aus Alkohol in Nadeln. — $Ag.\bar{A}$ (bei 105°). Niederschlag; etwas löslich in heifsem Alkohol und daraus sich in Flocken ausscheidend.

5. ***3-Dekylensäure*** $C_6H_{13}.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Destillation des Anhydrides der Hexitamalsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 90). $C_6H_{13}.\overset{|}{C}H.CH(CO_2H).\overset{|}{C}H_2$ (mit O und CO als Brücke) $= C_{10}H_{18}O_2 + CO_2$. Man behandelt das Destillat mit Soda, säuert die abfiltrirte Lösung an und schüttelt sie mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure bindet man an Baryt. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +10°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leichter als Wasser. Kaum löslich in Wasser. Verbindet sich leicht mit HBr. Wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in das Anhydrid der γ-Oxydekylsäure $C_{10}H_{20}O_3$ um. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem Wasser oder kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

6. ***Amenylvaleriansäure.*** *B.* Beim Ueberleiten von CO bei 165° über Natriumisoamylat für sich, oder in Gegenwart von NaOH oder von Natriumisovalerianat (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 297). — Ziemlich dickes Oel. Spec. Gew. = 0,961 bei 12°; Siedep.: 268—270°. — Das Natriumsalz ist nicht krystallinisch, äufserst zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol.

7. ***Dekanaphtensäure.*** *V.* Im kaukasischen Petroleum (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 156). — Gleicht der Oktonaphtensäure.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.CH_3$. Siedep.: 220—225° (MARKOWNIKOW).

9. Säuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***Petroleumsäure*** $C_8H_{15}.\overset{-O-}{CH.C}(OH).CH_3$ (?). *V.* Im schweren walachischen Steinöl (HELL, MEDINGER, *B.* 7, 1217; 10, 451). Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 345; 19, 156). — *D.* Das Steinöl wird destillirt, das Destillat mit Natronlauge geschüttelt und der alkalische Auszug mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure wird mit Alkohol und Salzsäure behandelt, die gebildeten Ester fraktionnirt und dann durch alkoholisches Kali verseift. — Beibt bei —80° flüssig. Siedep.: 258—261° bei

741 mm; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; = 0,969 bei 23°. Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann substituirend ein. Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetrige Säure. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (1,3) werden Essigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_2$ gebildet. Die Petroleumsäure ist eine schwache Säure, alle ihre Salze sind amorph.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich, beim Abdampfen, mit Hinterlassung freier Säure. Die Salze der fixen Alkalien haben die Konsistenz der Schmierseife. — Das Baryumsalz ist honigartig. — Das Bleisalz ist ein in Aether leicht lösliches, klebriges Pflaster. — Das Silbersalz $Ag.C_{11}H_{19}O_2$ ist ein käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 236—240° bei 739 mm; spec. Gew. = 0,939 bei 0°; = 0,919 bei 27° (Hell, Medinger, *B.* 7, 1218).

Kommt der Petroleumsäure wirklich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ zu, so gehört sie wegen ihres abweichenden Verhaltens (gegen Brom und Kali) nicht zur Akrylsäurereihe, sondern zu einer anderen Reihe organischer Verbindungen.

Zaloziecki (*B.* 24, 1808) isolirte aus Petroleum die öligen **Säuren** $C_{10}H_{18}O_2$, $C_{11}H_{20}O_2$ und $C_{12}H_{22}O_2$. Die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ gab (mit Jod und Phosphor) den Körper $C_{10}H_{17}JO$ und mit Vitriolöl erst den Körper $C_{20}H_{38}O$ und dann den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (?).

2. **Undekylensäure** $CH_2:CH(CH_2)_8.CO_2H$ (?). *B.* Bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume (Krafft, *B.* 10, 2035). $C_{18}H_{34}O_3$ (Ricinolsäure) = $C_{11}H_{20}O_2$ + $C_7H_{14}O$ (Oenanthol). Der bei der Destillation des Ricinusöles erhaltene kautschukähnliche Rückstand liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160°, Undekylensäure (Krafft, *B.* 19, 2228). — Krystallinisch. Schmelzp.: 24,5°. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 275°, aber bei 198—200° bei 90 mm (Kr.). Siedep.: 165° bei 15 mm; 213,5° bei 100 mm (Brunner, *B.* 19, 2224). Spec. Gew. = 0,9102 bei 25°; 0,8993 bei 45°; magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 49, 206. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Nimmt direkt Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welche durch alkoholisches Kali in HBr und die Säuren $C_{11}H_{19}BrO_2$ und $C_{11}H_{18}O_2$ gespalten werden. — $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$. Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Thln. Wasser von 15,5° (Becker, *B.* 11, 1412).

Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 248°; 178,5° bei 100 mm; 159,5° bei 50 mm; 124° bei 10 mm (Nördlinger, *B.* 23, 2357).

Aethylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 259°; 188° bei 100 mm; 168,5° bei 50 mm; 131,5° bei 10 mm (Nördlinger). Siedep.: 263,5—265,5° (kor.); spec. Gew. = 0,88271 bei 15°; 0,87658 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 49, 206. Brechungsvermögen: Gladstone, *Soc.* 49, 207.

Polyundekylensäure $(C_{11}H_{20}O_2)_x$. *A.* Aus dieser Säure besteht wesentlich der schwammige Rückstand von der Destillation des Ricinusöles (bei der Darstellung von Oenanthol) (Krafft, Brunner, *B.* 17, 2985; vgl. Stanek, *J.* 1854, 464; Leeds, *B.* 16, 291). Entsteht auch beim Erhitzen von Undekylsäure, im Rohr, auf über 300° (Kr., Br.). Das Produkt wird mit Aether gewaschen. — Amorph. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ und, bei der Oxydation durch rauchende Salpetersäure, Sebacinsäure.

Diundekylensäure $(C_{11}H_{20}O_2)_2 = CH_2:CH.(CH_2)_8.CO.O(CH_2)_{10}.CO_2H$ (?). Entsteht, neben der Polyundekylensäure, beim Erhitzen von Undekylensäure über 300° (Krafft, Brunner, *B.* 17, 2986). Man fraktionnirt das Produkt bei 15 mm und fängt das bei 265—275° Uebergehende besonders auf. Dieser Antheil wird bei 15 mm bis auf 250° erhitzt, dann abgekühlt und aus verd. Alkohol, im Kältegemisch, umkrystallisirt. Entsteht auch aus Jodundekylsäure mit undekylensaurem Silber (Brunner, *B.* 19, 2226). — Krystalle. Schmelzp.: 29—30°. Siedep.: 275° bei 15 mm. Nimmt 2 At. Brom auf. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130° entstehen Undekylensäure u. a. Körper. — $Ca.\bar{A}_2$. Niederschlag (Brunner). — $Ba.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Bromid $C_{22}H_{40}Br_2O_4$. Flüssig (Brunner, *B.* 19, 2225).

10. Säuren $C_{12}H_{22}O_2$.

1. **Amenylamylessigsäure.** *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein, auf 180° erhitztes, Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat (Poetsch, *A.* 218, 75). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. — Der flüssige **Methylester** $C_{12}H_{21}O_2.CH_3$ siedet bei etwa 240—250°.

2. Eine **Säure** $C_{12}H_{22}O_2$ findet sich, an Glycerin gebunden, im Fett der Cochenille (Raimann, *M.* 6, 896). — Flüssig.

11. Säuren $C_{14}H_{26}O_2$.

1. **Amylhexylakrylsäure** $C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Oenanthol mit alkoholischem Kali (W. Perkin, *B.* 15, 2803). $2C_7H_{14}O + KHO = C_{14}H_{25}O_2.K + H_2O + H_2$. — *D.* Man versetzt eine Lösung von 3 g KHO in 200 g absolutem Alkohol langsam mit 200 g Oenanthol, so dass die Temperatur nicht über 30° steigt, lässt 24 Stunden kalt stehen und destillirt dann den Alkohol ab. Zum Rückstande giebt man Wasser und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen die Aldehyde $C_{14}H_{26}O$, $C_{28}H_{50}O$ u. a. Kondensationsprodukte über, die man durch Destillation im Kohlensäurestrome und schliefslich im Vakuum trennt. Die wässerige Lösung der Kalisalze wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren trennt man durch Destillation, zuletzt unter vermindertem Druck. Erst geht Oenanthsäure über und dann die Säure $C_{14}H_{26}O_2$. Entsteht, neben anderen Produkten, bei längerem Stehen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit alkoholischem Kali (Perkin, *B.* 16, 211). — Flüssig. Siedet im Vakuum bei 275—280°.

2. Eine **Säure** $C_{14}H_{26}O_2$ findet sich, an Glycerin gebunden, im Fett der Cochenille (Raimann, *M.* 6, 895). — Ba.$\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — Das Bleisalz ist in Aether löslich.

12. Säuren $C_{15}H_{28}O_2$.

1. **Cimicinsäure.** *V.* Frei, in der grauen Blattwanze (Rhaphigaster punctipennis, Illigen) und daraus durch starken Alkohol ausziehbar (Carius, *A.* 114, 147). Im Spinnengewebe (Valente, *G.* 12, 557). — Krystallisirt (aus Aether) in Prismen. Schmelzp.: 43,8 bis 44,2°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Alkalisalze $Na.C_{15}H_{27}O_2$ und $K.C_{15}H_{27}O_2$ sind amorph, seifenartig. — Das Ba-, Ca-, Mg-, Pb-Salz sind amorphe Niederschläge.

Das **Chlorid** $C_{15}H_{27}O.Cl$ ist fest und giebt mit Alkohol den flüssigen **Aethylester** $C_{15}H_{27}O_2.C_2H_5$ (Carius).

2. Eine **Säure** $C_{15}H_{28}O_2$ findet sich im Petroleum (Krämer, Böttcher, *B.* 20, 598). — Flüssig. Siedep.: 300—310°; 240—250° bei 140 mm. — Der **Methylester** ist flüssig und siedet bei 280—290°.

13. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. ***Hypogäsäure*** (?). *V.* Als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis Hypogaea), neben Arachinsäure und Oelsäure (Gössmann, Scheven, *A.* 94, 230). Nach Schön (*A.* 244, 253) kommt im Erdnussöl gar keine Hypogäsäure, sondern Oelsäure, vor. — *B.* Bei der Oxydation von Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ an der Luft (Hoppe, *J.* 1860, 324). — *D.* Erdnussöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freien Säuren in der kleinsten Menge heifsen Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Arachinsäure. Das Filtrat wird im Wasserstoffstrome verdampft, der Rückstand ausgepresst und in heifsem Alkohol gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis beim Erkalten keine Krystalle sich ausscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrome) bleiben kleine Krystalle von Hypogäsäure (Schröder, *A.* 143, 22). — Nadelförmige Aggregate. Schmelzp.: 33° Leicht löslich in Alkohol. Giebt bei der Destillation Sebacinsäure. Oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaïdinsäure übergeführt.

Salze: Gössmann, Scheven. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Körniger Niederschlag. — Cu.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{18}H_{34}O_2 = C_{16}H_{29}O_2.C_2H_5$. Nicht flüchtiges Oel, sehr schwer löslich in Alkohol (Gössmann, Scheven, *A.* 94, 234).

Gaïdinsäure. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäsäure (Caldwell, Gössmann, *A.* 99, 307). — *D.* Hypogäsäure wird mit gewöhnlicher HNO_3 erwärmt, bis NO_2-Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (Schröder, *A.* 143, 38). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 39°. In Alkohol leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. — $Na.C_{16}H_{29}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Cu.$\bar{A}_2$. Blaugrüne, körnig-krystallinische Masse (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzersetzt.

Aethylester $C_{18}H_{34}O_2 = C_{16}H_{29}O_2.C_2H_5$. Blätterig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Wird bei 9—10° fest (Galdwell, Gössmann, *A.* 99, 310). Unzersetzt flüchtig.

Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$. *B.* Aus Dibrompalmitinsäure (S. 488) und alkoholischem Kali (Schröder, *A.* 143, 26). — Verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitinsäure.

Dibromhypogäsäure $C_{16}H_{28}Br_2O_2$. *B.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und (2 Atomen) Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 29).

2. ***Physetölsäure.*** Im Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, Physeter macrocephalus SHAW) (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 177). — Schmelzp.: 30°. Oxydirt sich an der Luft. Giebt bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Krystalle, löslich in kochendem Alkohol. — Das Bleisalz löst sich in Aether.

3. ***Flüssige Lycopodiumölsäure.*** *V.* An Glycerin gebunden in den Lycopodiumsporen (LANGER, *B.* 22 [2] 341, 835). — Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Isobuttersäure und Laurinsäure. $KMnO_4$ erzeugt Isocapronsäure, Oxycaprinsäure und Dioxypalmitinsäure.

14. Säuren $C_{18}H_{34}O_2$.

1. ***Oelsäure (Oleïnsäure, Elaïnsäure)*** $\begin{matrix}C_{14}H_{29}.CH\\ HC.CH_2.CO_2H.\end{matrix}$ *V.* An Glycerin gebunden (als Trioleïn) in den meisten flüssigen und fetten Säuren (CHEVREUL, s. dessen *Recherches sur les corps gras* [1823], 75). Namentlich die fetten Oele (Baum-, Oliven-, Mandelöl, Thran) sind reich an Oelsäure. Grofse Mengen Oelsäure (Elaïn) werden als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen. Auch das Oel des Samens von Moringa aptera (Moringasäure) hält Oelsäure (ZALESKI, *B.* 7, 1013). — *D.* Mandelöl (nach BENEDIKT, HAZURA, *M.* 10, 356 — besser Rindertalg oder Schweinefett) wird mit Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zerlegt, die freien Säuren mit PbO bei 100° digerirt und das ölsaure Blei durch Aether (oder bei 65° durch Alkohol vom spec. Gew. = 0,82 — SAUNDERS, *J.* 1880, 831) ausgezogen. Die aus dem Bleisalze durch HCl in Freiheit gesetzte Oelsäure wird mit $BaCl_2$ und überschüssigem NH_3 gefällt, der getrocknete Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt und dann durch Weinsäure zerlegt (GOTTLIEB, *A.* 57, 38). — Die Oelsäure der Stearinfabriken wird bei 0° filtrirt (resp. abgesogen) und dann an Blei oder Baryt gebunden. — Trennung der Stearinsäure von der Oelsäure (durch Alkohol und Essigsäure): DAVID, *Fr.* 18, 622.

Geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp.: 14° (GOTTLIEB). Spec. Gew. = 0,898 bei 14° (CHEVREUL). Zerfällt bei der Destillation in Sebacin-, Essig-, Capryl- und Caprinsäure, CO_2, H_2O und Kohlenwasserstoffe. Lässt sich im Dampfstrome bei 250° unzersetzt überdestilliren (BOLLEY, BORGMANN, *Z.* 1866, 187). Siedep.: 285,5—286° bei 100 mm; 264° bei 50 mm; 249,5° bei 30 mm; 232,5° bei 15 mm; 223° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 819). Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagirt neutral. Die reine Oelsäure hält sich ziemlich gut an der Luft. Die unreine Säure absorbirt lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Palmitinsäure (VARRENTRAPP, *A.* 35, 196). Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt. Es entstehen hierbei die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich Korksäure und auch Glutarsäure. Geht durch wenig salpetrige Säure in feste Elaïdinsäure über. $KMnO_4$ oxydirt die freie Oelsäure zu Adipinsäure $C_9H_{16}O_4$ u. a. Säuren; in alkalischer Lösung entsteht mit $KMnO_4$ Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$. Oelsäure und Elaïdinsäure werden beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 200—210° zu Stearinsäure reducirt (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). Oelsäure verbindet sich mit nascirendem HJ zu Jodstearinsäure und mit Vitriolöl, in der Kälte, zu Stearinschwefelsäure $C_{16}H_{33}.CH(SO_4H).CO_2H$. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entstehen offenbar zwei Additionsprodukte, welche, beim Kochen mit verd. HCl, in zwei Oxystearinsäuren, Isoölsäure u. s. w. zerfallen (BENEDIKT, *M.* 11, 83).

Die ölsauren Salze sind meist leicht schmelzbar und lösen sich in Weingeist und namentlich in Aether (Unterschied von den Salzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) (CHEVREUL). Die Alkalisalze sind Seifen.

Salze: CHEVREUL; VARRENTRAPP; SCHÖN, *A.* 244, 263. — $Li.C_{18}H_{33}O_2$. Flockiger Niederschlag (SCH.). Löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Krystallisirt aus absolutem (nicht aus wasserhaltigem) Alkohol. Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 12°; in 20,6 Thln. Weingeist (0,821) bei 13°; in 100 Thln. siedendem Aether (CH.). Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl abgeschieden. Die medicinische Seife (Sapo medicatus) aus Olivenöl und Natronlauge bereitet, besteht wesentlich aus ölsaurem Natrium (mit 7% Na_2O und 3% H_2O). — $K.C_{18}H_{33}O_2$. Durchsichtige Gallerte, löslich in 2,15 Thln. Weingeist (0,821) bei 10° und in 4 Thln. kaltem Wasser (CH.). Zerfällt durch viel Wasser in unlösliches saures Salz und freies Kali. Löst sich in 29,1 Thl. siedendem Aether. — $Mg.\bar{A}_2$. Körnchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Pulver, lös-

lich in Alkohol und Aether. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Backt bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen (GOTTLIEB). — $Zn.\bar{A}_2$. — $Hg.\bar{A}$. Schmelzp.: 102—103° (TICHBORNE, *J.* 1885, 1443). — $Pb.\bar{A}_2$. Pulverig; schmilzt bei 80° zum gelben Oel (GOTTLIEB). Das gewöhnliche Bleipflaster der Apotheken (aus Olivenöl oder Schweinefett und Bleiglätte dargestellt) besteht zum gröfsten Theile aus ölsaurem Blei. — $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2 + 2PbO$. Körniger Niederschlag (SCH.). Unlöslich in Aether und Alkohol. — $Al(C_{18}H_{33}O_2)_3$ (bei 100°). Gallerte. Unlöslich in Alkohol; sehr wenig löslich in heifsem Aether und Benzol (SCH.). — $Mn(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Fleischfarbener Niederschlag (SCH.). Wenig löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether. Löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. — $Fe(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Rothbrauner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Ist bei 100° flüssig. Leicht löslich in Aether (SCH.). — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{19}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.CH_3$. Oel; spec. Gew. = 0,879 bei 18°. Geht durch salpetersaures Quecksilberoxydul in Elaïdinsäuremethylester über (LAURENT, *A. ch.* [2] 65, 299).

Aethylester $C_{20}H_{38}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.C_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 0,871 bei 16° (LAURENT, *A. ch.* [2] 65, 298).

Monooleïn $C_{21}H_{40}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{33}O_2)$. *B.* Bei 18-stündigem Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 79). — Erstarrt langsam bei 15—20°. Spec. Gew. = 0,947 bei 21°.

Dioleïn $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Beginnt bei 10—15° zu krystallisiren (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 81). Spec. Gew. = 0,921 bei 21°.

Trioleïn $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *V.* Hauptbestandtheil der fetten Oele; in kleiner Menge in den festen Fetten. — *B.* Aus Glycerin und überschüssiger Oelsäure bei 240° (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 81). Das gebildete Oleïn wird, mit Kalk und Aether, gereinigt und die genügend koncentrirte ätherische Lösung mit 8—10 Vol. Weingeist gefällt. — Flüssig. Siedet unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in Weingeist, sehr leicht löslich in Aether. Wird von Bleioxyd und Wasser bei 100° sehr langsam verseift. Bleibt Olivenöl 24 Stunden lang mit kalter Natronlauge in Berührung, so bleibt das Trioleïn allein unverseift zurück. Verbindet sich mit Vitriolöl zu einer gesättigten **Verbindung** (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 68). $2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 3H_2SO_4$

$$= \left(\begin{matrix} C_{15}H_{31}.CH_2.CH.CO_2 \\ \dot{S}O_4 \\ C_{15}H_{31}.CH_2.\dot{C}H.CO_2 \end{matrix}\right)_3 (C_3H_5)_2.$$ Diese Verbindung ist sehr unbeständig und löst sich nur in Aether oder Ligroïn unzersetzt. Beim Auflösen in Wasser oder Alkohol erfolgt bereits theilweises Zerfallen in H_2SO_4 und α-Oxystearinsäure. Beim Kochen mit verd. Säuren entstehen H_2SO_4, α-Oxystearinsäure und deren Anhydrid und α-Stearinschwefelsäure $C_{15}H_{31}.CH_2.CH(SO_4H).CO_2H$.

Mannitandioleïn $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{33}O)_2O_5$. Wachsartig (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 192).

Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. *B.* Aus Dibromstearinsäure und alkoholischem Kali (OVERBECK, *A.* 140, 47). — Wurde nicht rein erhalten. Ist wahrscheinlich krystallisirt. Giebt mit alkoholischem Kali bei 100° Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Dibromölsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. *B.* Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 56). — Dickes Oel, unlöslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kalilösung wirkt erst bei 160° ein.

2. ***Elaïdinsäure*** $\begin{matrix} H.C.C_{14}H_{29} \\ \ddot{H}.\ddot{C}.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf reine Oelsäure (BOUDET, *A.* 4, 11; LAURENT, *A.* 28, 253; MEYER, *A.* 35, 174). Auch das ölsaure Glycerin (Trioleïn) wird durch salpetrige Säure in festes elaïdinsaures Glycerin übergeführt. Daher erstarren ölsäurehaltige fette Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 44—45° (MEYER). Destillirt fast unzersetzt. Siedep.: 287,5—288° bei 100 mm; 266° bei 50 mm; 251,5° bei 30 mm; 234° bei 15 mm; 225° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 819). In Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich direkt mit Brom. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Palmitinsäure. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu Dioxystearidinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ oxydirt. Reagirt stark sauer.

Salze: MEYER. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Blättchen; zerfällt, beim Stehen mit Wasser, in NaHO und Schuppen des Salzes $Na.C_{18}H_{33}O_2 + C_{18}H_{34}O_2$. — $Ba.\bar{A}_2$ und $Pb.\bar{A}_2$ werden als Niederschlag erhalten. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Löst sich, nach dem Trocknen, wenig in Wasser, Alkohol und Aether. Krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in kleinen Säulen.

Methylester $C_{19}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.CH_3$. Oel; spec. Gew. = 0,872 bei 18° (LAURENT, *A.* 28, 256).

Aethylester $C_{20}H_{38}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.C_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 0,868 bei 18°. Siedet nicht unzersetzt bei etwas über 370° (LAURENT, *A.* 28, 255).

Trielaïdin $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Olivenöl. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 32° (MEYER, *A.* 35, 177); 38° (DUFFY, *J.* 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich. Sehr leicht löslich in Aether.

3. ***Isoölsäure (Para-Oelsäure)*** $\begin{matrix}C_{15}H_{31}.CH\\ \vdots\\ H.C.CO_2H.\end{matrix}$ *B.* Beim Uebergießen von 100 g Jodstearinsäure mit der Lösung von 60 g KOH in 200 g absol. Alkohol (M., K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 35, 386; 37, 269). Man lässt 1 Tag stehen, kocht dann einige Stunden lang, verdunstet hierauf den Alkohol und fällt, heiß, mit H_2SO_4. Die freie Säure wird aus Aether umkrystallisirt, dann an Natron gebunden und das Natriumsalz aus Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Natriumsalze stellt man, durch Fällen, das Zinksalz dar und krystallisirt dieses aus Alkohol um. Entsteht auch bei der Destillation von Oxystearinsäure bei 100—150 mm Druck. Die hierbei bei 285—300° übergehenden Antheile werden aus Aether umkrystallisirt oder an Natron gebunden. — Durchsichtige, rhombische Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 44—45°. Sehr leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Palmitinsäure. Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung eine bei 78° schmelzende Dioxystearinsäure. Wird durch HJ in Jodstearinsäure umgewandelt. Liefert mit Schwefelsäure bei niederer Temperatur (44°) eine Oxystearinsäure vom Schmelzp.: 68—72°, bei höherer Temperatur (65°) eine, mit der aus der gewöhnlichen Oelsäure erhaltenen, identische Oxystearinsäure.

Na.Ā (bei 100°). — $Ca.A_2 + H_2O$. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol. — $Ba.A_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

4. ***Säure aus Stearinsäure.*** *B.* Beim Kochen von bromstearinsaurem Silber mit Wasser (OUDEMANS, *J.* 1863, 335). — Amorph; Schmelzp.: 35°. Leichter löslich in Alkohol als Elaïdinsäure.

Taririnsäuredibromid $C_{18}H_{32}Br_2O_2$ s. S. d.

5. ***Jodstearidensäure*** $C_{18}H_{33}JO_2$. *B.* Aus Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, Jod, Phosphor und Wasser bei 100° (CLAUS, *B.* 9, 1917). — Oel; geht beim Kochen mit Zink und Salzsäure in Stearinsäure über. Verbindet sich direkt mit Brom.

Stearolsäuredijodid $C_{18}H_{32}J_2O_2$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Stearolsäure und Jod in CS_2 mit FeJ_2 (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4116). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 50—51°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Stearolsäure. — $Ag.C_{18}H_{31}J_2O_2$. Niederschlag.

15. Säure $C_{19}H_{36}O_2$.

Döglingsäure.. *V.* Döglingsaures Glycerin ist der Hauptbestandtheil des Döglingthrans (SCHARLING, *J.* 1847/48, 567). — *D.* Man verseift den Thran mit PbO und zieht das döglingsaure Blei mit Aether aus. — Gelbes Oel, erstarrt einige Grade über 0°. — $Ba(C_{19}H_{38}O_2)_2$. Wird durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus Weingeist.

Aethylester $C_{21}H_{40}O_2 = C_{19}H_{35}O_2.C_2H_5$. Oelig (SCHARLING, *J.* 1847/48, 568).

16. Säuren $C_{22}H_{42}O_2$.

1. ***Erucasäure.*** *V.* An Glycerin gebunden im fetten Oel des schwarzen und weißen Senfsamens (DARBY, *A.* 69, 1). Im Rüböl (von Brassica napus; WEBSKY, *J.* 1853, 443). Im fetten Oel der Traubenkerne (FITZ, *B.* 4, 442). — *D.* Rüböl wird mit PbO verseift und das Bleipflaster wiederholt mit Aether extrahirt. Das meiste erucasaure Blei bleibt im unlöslichen Rückstande rein zurück (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). Man verseift Rüböl durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol und zerlegt den Rückstand durch verd. H_2SO_4. Die freie Säure wird wiederholt in der dreifachen Menge Alkohol (von 95%) gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt (REIMER, WILL, *B.* 19, 3320). — Krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (OTTO, *A.* 127, 184). Siedep.: 281° bei 30 mm; 264° bei 15 mm; 254,5° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 819). Verbrennungswärme = 3291,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 368). Sehr leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von schmelzendem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ). Geht durch salpetrige Säure in die isomere Brassidinsäure über. Erucasäure und Brassidinsäure geben mit HJ und P bei 200 bis

210° Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). Wird von Natrium (und Alkohol) nicht verändert. Wird von $KMnO_4$ zu Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ oxydirt. — Na. $C_{22}H_{41}O_2$ (WEBSKY, *J.* 1853, 444). — Ba.$\bar{A}_2$. Durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus viel Weingeist in Warzen (DARBY; OTTO). — Pb.$\bar{A}_2$. Löst sich schwer in kaltem Aether, leicht in heifsem. Löst sich sehr leicht in heifsem Benzol, schwer in kaltem (FITZ). — Ag.$\bar{A}$ (DARBY).

Aethylester $C_{24}H_{46}O_2 = C_{22}H_{41}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360° (REIMER, WILL, *B.* 19, 3324).

Dierucin $C_{47}H_{88}O_5 = OH.C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2$. *B.* Scheidet sich bei längerem Lagern von Rüböl talgartig ab (REIMER, WILL, *B.* 19, 3322). — Seideglänzende Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 47°. Molek.-Verbrennungswärme = 6968,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 370). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Ligroïn.

Trierucin $C_{69}H_{128}O_6 = C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$. *B.* Aus Dierucin und Erucasäure bei 300° (REIMER, WILL, *B.* 20, 2386). — Krystallinisch. Schmelzp.: 31°. Molek.-Verbrennungswärme = 10248,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 371). Aeufserst leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, sehr wenig in Alkohol.

Anhydrid $C_{44}H_{82}O_3 = (C_{22}H_{41}O)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Erucasäure mit (1 Mol.) PCl_3 auf dem Wasserbade (REIMER, WILL, *B.* 19, 3325). — Oel; erstarrt im Kältegemisch blätterig-krystallinisch. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht durch alkoholisches Kali in Erucasäure über.

Chlorerucasäure $C_{22}H_{41}ClO_2$. *B.* Durch 8—10stündiges Erhitzen von Brassidinsäuredichlorid mit alkoholischem Kali auf 130° (HOLT, *B.* 24, 4126). — Krystallmasse. Schmelzp.: 37,5—38°.

Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$. *B.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 50). — Fest. Schmelzpunkt: 33—34°. Verbindet sich direkt mit Brom. Geht durch alkoholisches Kali bei 140—150° in Behenolsäure über.

Eine isomere ***Bromerucasäure*** entsteht bei 5stündigem Kochen von Brassidinsäuredibromid mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (BRUNCK, *B.* 24, 4123). — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 41,5°.

Methylester $C_{23}H_{43}BrO_2 = C_{22}H_{40}BrO_2.CH_3$. Schmelzp.: 18—19° (HOLT, *B.* 24, 4123).

Dibromerucasäure $C_{22}H_{40}Br_2O_2$. *B.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 44). — Blättchen; Schmelzp.: 46—47°. Alkoholisches Kali wirkt nicht bei Siedehitze, wohl aber bei 150° ein.

2. ***Brassidinsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von Erucasäure mit verd. HNO_3 (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 54; vgl. WEBSKY, *J.* 1853, 444; FITZ, *B.* 4, 444). Beim Kochen von Behenolsäure mit Zinkstaub und Eisessig und einigen Tropfen HCl (HOLT, *B.* 25, 962). — *D.* Man erwärmt rohe Erucasäure mit verd. HNO_3, bis Schmelzung erfolgt, und trägt dann $NaNO_2$ ein. Die gebildete Brassidinsäure wird zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (REIMER, WILL, *B.* 19, 3321). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 60° (H.). Siedep.: 282° bei 30 mm; 265° bei 15 mm; 256° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 819). Verbrennungswärme = 3284,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 369). In Alkohol und Aether schwerer löslich als Erucasäure; äufserst schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728). Wird von Natrium (und Alkohol) nicht verändert.

Salze: HAUSSKNECHT. — Na.$C_{22}H_{41}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Das Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz ist in warmem Aether äufserst schwer löslich.

Aethylester $C_{24}H_{46}O_2 = C_{22}H_{41}O_2 . C_2H_5$. Glasglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 29—30°; siedet unzersetzt oberhalb 360° (REIMER, WILL, *B.* 19, 3324).

Dibrassidin $C_{47}H_{88}O_5 = OH.C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Natriumnitrit in ein Gemisch aus 100 Thln. Dierucin und 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (REIMER, WILL, *B.* 19, 3324). Man lässt, unter öfterem Umschütteln, 24 Stunden lang stehen, wäscht dann die ausgeschiedene feste Masse mit Wasser, löst sie in Aether und kühlt die Lösung auf 0° ab. — Schwachglänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 65° (R., W.); 67°; molek. Verbrennungswärme = 6942,4 Cal. STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 370). Schwer löslich in Aether.

Tribrassidin $C_{69}H_{128}O_6 = C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$. *B.* Aus Rüböl, verd. HNO_3 und $NaNO_2$, wie bei Dibrassidin (REIMER, WILL). — Glanzloses Krystallpulver. Schmelzp.: 47°; erhitzt man die Substanz über den Schmelzpunkt und lässt erkalten, so schmilzt sie bei 36°. Molek. Verbrennungswärme = 10219 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J, pr.* [2] 42, 372). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

Anhydrid $C_{44}H_{82}O_3 = (C_{22}H_{41}O)_2.O$. *B.* Aus Brassidinsäure und (1 Mol.) PCl_3 bei 100° (REIMER, WILL, *B.* 19, 3325). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 28—29°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von alkoholischem Kali in Brassidinsäure übergeführt.

Chlorbrassidinsäure $C_{22}H_{41}ClO_2$. *B.* Durch 8—10stündiges Erhitzen auf 120 bis 130° von Erucasäuredichlorid mit alkoholischem Kali (HOLT, *B.* 24, 4126). — Körnige Krystallmasse. Schmelzp.: 42°.

Brombrassidinsäure $C_{22}H_{41}BrO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Behenolsäure mit, bei 0° gesättigter, HBr auf 100° (HOLT, *B.* 25, 962). Aus Erucasäuredibromid und alkoholischem Kali bei 120—130° (HOLT, *B.* 25, 4127). — Schmelzp.: 34°.

Dijodbrassidinsäure (Behenolsäuredijodid) $C_{22}H_{40}J_2O_2$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Behenolsäure und Jod in CS_2 mit FeJ_2 (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4117). — Schmelzp.: 47°. Beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Behenolsäure.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Säuren von der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ entstehen: 1. Durch Anlagerung von CO_2 an die Metall-(Natrium-)Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. $C_2HNa + CO_2 = C_3HO_2.Na$. — 2. Durch Behandeln von substituirten Säuren $C_nH_{2n-2}Cl_2O_2$ oder $C_nH_{2n-3}ClO_2$ mit alkoholischem Kali. $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$ und $C_{16}H_{30}Br_2O_2 - 2HBr = C_{16}H_{28}O_2$. — 3. Durch zweimalige Einführung eines Alkoholradikals C_nH_{2n-1} in 1 Mol. Essigsäure: $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$ (siehe Diallylessigsäure).

Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen direkt Haloïde (zwei und vier Atome) auf, ebenso Haloïdsäuren und (zwei Atome) Wasserstoff, doch gelingt es nur selten, eine Addition von vier Atomen Wasserstoff zu bewirken.

Die höheren Homologen $C_nH_{2n-4}O_2$ liefern, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ mit gleichem Kohlenstoffgehalt und daneben (zweibasische) Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, sowie aldehydartige Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ mit halb so viel Kohlenstoff im Molekül. $2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3$.

I. Propiolsäure (Propargylsäure, Acetylencarbonsäure, Propinsäure) $C_3H_2O_2 = CH:C.CO_2H$.

B. Beim Kochen von Acetylendicarbonsäure oder des sauren Kaliumsalzes dieser Säure mit Wasser (BANDROWSKI, *B.* 13, 2340). $C_4H_2O_4 = C_3H_2O_2 + CO_2$. — Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4 und Aether abgeschieden, erstarrt bei 4° zu langen, seideglänzenden Krystallen, die bei 6° schmelzen. Siedet unter Zersetzung gegen 144° (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701). Siedep.: 92° bei 50 mm; 102° bei 200 mm (BAEYER, *B.* 18, 2270). Riecht stark nach Eisessig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wandelt sich, bei langem Stehen an der Sonne, theilweise in Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ um. Wird von Natriumamalgam zu Propionsäure reducirt. Beim Behandeln des Aethylesters mit Zink und alkoholischer Salzsäure entsteht Aethylpropargyläther $C_2H_5O.C_3H_3$. Verbindet sich mit Brom zu Dibromakrylsäure (Schmelzp.: 85°). Verbindet sich äufserst leicht mit HCl, HBr, HJ zu β-Chlorakrylsäure u. s. w. Giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen anfangs grünen, bald jedoch braunen, amorphen Niederschlag, welcher beim Erwärmen explodirt. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen seideglänzenden, schuppig-krystallinischen Niederschlag, der bald gelb wird und durch Erwärmen oder Schlagen explodirt. Beim Behandeln der Kupferverbindung mit Jod entsteht Tetrajodäthylen. Die freie Säure reducirt Sublimat- und Platinchloridlösungen in der Wärme; aus $AgNO_3$ scheidet sie einen Silberspiegel ab. — Die Salze krystallisiren, sind in Wasser äufserst löslich und zersetzen sich sehr leicht. — $K.C_3HO_2 + H_2O$. Spitze Säulen (B., *B.* 13, 2341). Spaltet sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2, Acetylen und K_2CO_3.

Aethylester $C_5H_6O_2 = C_3HO_2.C_2H_5$. *D.* Man schliefst je 5 g Propargylsäure mit 15 g Alkohol und 12 g Vitriolöl in ein Rohr ein, das man mit einem Tuche umwickelt und 40 Minuten lang in siedendem Wasser stehen lässt. Der Röhreninhalt wird dann mit Wasser versetzt, die ölige Schicht abgehoben und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt die Oelschicht mit dem ätherischen Auszug und destillirt (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701; BAEYER, *B.* 18, 677). — Heftig nach Meerrettig riechendes Oel. Siedep.: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bewirkt in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfernitrat einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen grüngelben, aus Oktaëdern bestehenden Niederschlag (BANDROWSKI). Die Kupferverbindung des Aethylesters ist amorph, schwach orangegelb. Man erhält sie durch Uebergiefsen von 1 Thl. des Aethylesters mit

1000 Thln. Wasser und Zusatz von ammoniakalischer Kupferoxydullösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht (BAEYER). Bei der Oxydation der Kupferverbindung des Aethylesters mit Kali und rothem Blutlaugensalz entsteht Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4$. Beim Behandeln der Kupferverbindung mit Jod entsteht Jodpropiolsäureester.

Chlorpropiolsäure $C_3HClO_2 = CCl\colon C.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von β_2-Dichlorakrylsäure mit Barytwasser auf 65—70° entsteht chlorpropiolsaures Baryum (WALLACH, *A.* 203, 92). $C_3H_2Cl_2O_2 = C_3HClO_2 + HCl$ Das Baryumsalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure in Aether aufgenommen. — Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser. Es explodirt, beim Erwärmen, durch koncentrirte H_2SO_4 und durch Schlag. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelt es selbstentzündliches Chloracetylen C_2HCl.

Brompropiolsäure $C_3HBrO_2 = CBr\colon C.CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1675). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3HBrO_2 + HBr + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Prismen; aus Wasser wird sie in wasserhaltigen Krystallen erhalten (HILL, *Am.* 3, 121). Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in $CHCl_3$ und C_6H_6, weniger in CS_2 und noch weniger in Ligroïn. Sehr unbeständig; lässt sich aber durch Erhitzen auf 100° theilweise unzersetzt sublimiren. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Bromacetylen. Beim Erhitzen mit viel überschüssigem Baryt werden dieselben Produkte und daneben viel Malonsäure erhalten. Verbindet sich leicht mit Haloïden; verbindet sich mit HBr zu β_2-Dibromakrylsäure.

$Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (?). Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; Aether schlägt, aus der alkoholischen Lösung, das Salz mit $1H_2O$ nieder (HILL). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, nach der Gleichung: $Ba(C_3BrO_2)_2 + H_2O = CO_2 + BaCO_3 + 2C_2HBr$. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag; zersetzt sich schon in der Kälte unter Abscheidung von Bromacetylensilber C_2BrAg. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen auf 100° (H.).

Verbindung mit $\alpha\beta$-Dibromakrylsäure $C_6H_3Br_3O_4 = C_3HBrO_2.C_3H_2Br_2O_2$. *B.* Durch Zusammenbringen der Komponenten; wird leichter erhalten durch vorsichtiges Eintragen, in der Kälte, von 100 Thln. Mucobromsäure in 70 Thln. KHO und 400 Thln. Wasser (HILL, *Am.* 3, 117). Man übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, monokline (?) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird leicht in die Komponenten zerlegt; aus der wässerigen Lösung wird, durch Bleiacetat, Dibromakrylat gefällt. Eine mit $BaCO_3$ neutralisirte Lösung der Verbindung giebt, bei freiwilligem Verdunsten, zunächst Krystalle des Dibromakrylates.

Jodpropiolsäure $C_3HJO_2 = CJ\colon C.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Uebergiefsen der frisch bereiteten Kupferverbindung des Propiolsäureäthylesters mit einer Lösung von Jod in KJ (BAEYER, *B.* 18, 2274). Man erwärmt den gebildeten Aethylester mit (1 Mol.) Natronlauge (von 5%) auf 60—80°, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 140°. Das Baryumsalz liefert, beim Kochen mit Wasser, Jodacetylen und $BaCO_3$. Verbindet sich, in $CHCl_3$ gelöst, direkt mit Brom, während mit Bromwasser Dibromjodäthylen resultirt. Verbindet sich mit HBr zu α-Bromjodakrylsäure $CHJ\colon CBr.CO_2H$ und mit HJ zu β-Dijodakrylsäure $CJ_2\colon CH.CO_2H$, verbindet sich aber nicht mit HCl. Liefert mit Bromjod α-Brom-β-Dijodakrylsäure $CJ_2\colon CBr.CO_2H$.

Salze: HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2282. — $K.\bar{A}$. Kleine, glänzende Nadeln, erhalten durch Neutralisiren einer Lösung der Säure in absol. Alkohol mit alkoholischem Kali und Fällen mit Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Scheidet, beim Erwärmen mit Wasser, AgJ aus.

Aethylester $C_5H_5JO_2 = C_3JO_2.C_2H_5$. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 68° (BAEYER, *B.* 18, 2274). Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wird durch Kochen mit AgBr (und Alkohol) nicht verändert. Die ätherische Lösung nimmt weder HCl, noch Jod auf (STOLZ, *B.* 19, 540).

2. Tetrolsäure, 2-Butinsäure $C_4H_4O_2 = CH_3.C\colon C.CO_2H$.

B. Beim Kochen von β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl\colon CH.CO_2H$ mit überschüssiger Kalilauge (GEUTHER, *Z.* 1871, 245). Beim Erhitzen von β-Chlor-β-Crotonsäure mit Kalilauge (von 7%) auf 125—135° (FRIEDRICH, *A.* 219, 319, 342). Allylennatrium C_3H_3Na verbindet sich heftig mit CO_2 zu tetrolsaurem Natrium (LAGERMARK, *Ж.* 12, 290). Allylenchloridnatrium absorbirt langsam CO_2 unter Bildung von Tetrolsäure (PINNER, *B.* 14, 1081). — *D.* 50 g roher β-Chlorcrotonsäureäthylester (das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Acetylessigäther) werden drei Stunden lang mit 80 g KOH, 480 g Wasser und 100 g Alkohol auf dem Wasserbade, am Kühler, gekocht. Man destillirt den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit H_2SO_4 an und destillirt Chlorisocrotonsäure ab. Dem sauren Rückstand

entzieht man, durch alkoholfreien Aether, die Tetrolsäure (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338). Dieselbe wird aus CS_2 umkrystallisirt (FRIEDRICH).

Kompakte, breite Tafeln. Schmelzp.: 76°; Siedep.: 203°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 246. Sublimirt leicht (K.); schwer und unter beträchtlichem Verlust (L.) in Blättern. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt bei 211° (bei der Dampfdichtebestimmung) glatt in CO_2 und Allylen. Verbindet sich nur mit zwei Atomen Brom. Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht β-Chlorcrotonsäureester. Zerfällt mit koncentrirter wässeriger Kalilösung, bei 105°, fast völlig in CO_2, Aceton und etwas Essigsäure (FRIEDRICH, *A.* 219, 365). Liefert mit $KMnO_4$: CO_2, Oxalsäure und Essigsäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert (FITTIG, CLUTTERBUCK, *A.* 268, 98). Beim Kochen mit Holzgeist und Natrium entsteht Buttersäure (ARONSTEIN, HOLLEMANN, *B.* 22, 1183).

Die Salze sind, bis auf das Silber- und Quecksilbersalz, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie reduciren, schon in der Kälte, Gold- und Quecksilberoxydullösungen (LAGERMARK). — $NH_4.C_4H_3O_2$. Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. Schmelzp.: 145°. — $Li.\bar{A} + H_2O$. Zerfliefslich. — $Na.\bar{A}$. Krystallinisch. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Flache Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln; verpufft beim Erhitzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Besenförmige, kleine Prismen (aus absolutem Alkohol; charakteristisch), leicht löslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (FRIEDRICH). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln; löslich in 40 Thln. Alkohol (von 92%) bei 15°. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); löslich in 65 Thln. Alkohol (von 92%) bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + xH_2O$. Blaue, rhombische Tafeln. — Das Silbersalz zerfällt schon in der Kälte in CO_2 und Allylensilber.

Die Darstellung eines Aethylesters gelingt nicht (LAGERMARK).

Chlorid $C_4H_3O.Cl$. *D.* Durch Behandeln des Natriumsalzes mit einem abgekühlten Gemisch von Aether und PCl_5 (LAGERMARK, *Ж.* 12, 297). — Flüssig; raucht an der Luft. Sehr unbeständig; verkohlt beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert mit Natriumalkoholat Aethylchlorid. $C_4H_3OCl + C_2H_5ONa = C_2H_5Cl + Na.C_4H_3O_2$.

3. Säuren $C_5H_6O_2$.

1. ***Pentachlorbutencarbonsäure, 2, 3, 4, 5, 5-Pentachlor-2, 4-Pentadiënsäure*** $C_5HCl_5O_2 = CCl_2:CCl:CCl.CCl.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Hexachlorketopenten in 10procentiger Natronlauge (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2728). $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O = C_5HCl_5O_2 + HCl$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Nadeln oder Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 127°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird von Natriumamalgam in Propylidenessigsäure $CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H$ übergeführt. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, die bei 178—180° unter Zersetzung schmelzen.

2. ***Pentinsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Terpentinöl durch HNO_3; findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Terebinsäure (ROSER, *B.* 15, 293). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Wasser.

4. Säuren $C_6H_8O_2$.

1. ***Sorbinsäure*** $C_3H_7.C:C(CO_2H)$ (?). *V.* Im Safte der unreifen Vogelbeeren (HOFMANN, *A.* 110, 129). — *D.* Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständig neutralisirt, durch Koncentriren der saure äpfelsaure Kalk entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 zerlegt. Die rohe ölige Säure erwärmt man gelinde mit festem Kali, um fremde Beimengungen zu zerstören. — Krystallisirt aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser in zolllangen Nadeln. Schmelzp.: 134,5°. Siedet bei 228° unter Zersetzung; lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 274. Neutralisationswärme = 12,9 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 802). Molek. Verbrennungswärme = 728,945 Cal. (OSSIPOW, *Ж.* 20, 651). Fast unlöslich in kaltem, mäfsig löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Natriumamalgam Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$. Eine Lösung von Sorbinsäure in CS_2 nimmt zwei und vier Atome Brom auf. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zu Dibromcapronsäure (S. 486), mit HJ entsteht aber Jodcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$. Wird von $KMnO_4$, in neutraler Lösung unterhalb 4°, zu Traubensäure, Oxalsäure, Acetaldehyd und CO_2 oxydirt (DÖBNER, *B.* 23, 2376).

$Ca(C_6H_7O_2)_2$. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$. Silberglänzende Schuppen. In siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem. In Alkohol schwerer löslich.

Aethylester $C_8H_{12}O_2 = C_6H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 195,5° (HOFMANN, *A.* 110, 137).

Das **Chlorid** entsteht aus der Säure und PCl_5 (HOFMANN, *A.* 110, 138).

2. ***Propylacetylencarbonsäure, 2-Propinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C:C.CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von trockner Kohlensäure in, mit Aether übergossenes, Isopropylacetylennatrium (dargestellt durch Erhitzen von Methyläthylacetylen mit Natrium auf 100°) (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 420). — Federartige Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 125° bei 20 mm. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zerfließt an der Luft. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, völlig in CO_2 und Propylacetylen.

$Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Dünne, wasserhaltige Nadeln, die rasch verwittern. Zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Leicht zersetzbar.

3. ***Isosorbinsäure, 2-Methyl-3-Pentin-5-Säure*** $(CH_3)_2.CH.C:C.CO_2H$. *B.* Isopropylacetylennatrium $(CH_3)_2.CH.C:C.Na$ verbindet sich heftig mit Kohlensäureanhydrid (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 125; FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 423). — Krystallinisch. Schmelzp.: 38° (F.); die unreine Säure bleibt leicht flüssig. Siedep.: 106—107° bei 20 mm. Siedet an der Luft unter Zersetzung bei 210°. Verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{10}Br_2O_2$. — Das Silbersalz zerfällt leicht in CO_2 und Isopropylacetylensilber.

Salze: FAWORSKY. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaue Tafeln. Unbeständig.

4. ***Säure aus Brenzterebinsäure.*** *B.* Die Säure $C_6H_8Br_2O_2$ (aus Brenzterebinsäure und Brom) wird mit alkoholischem Kali gekocht (MIELCK, *A.* 180, 56). — Krystallinische Masse, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 93—96°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_7O_2)_2$ ist amorph.

5. Säuren $C_7H_{10}O_2$.

1. ***Butylacetylencarbonsäure, 2-Heptinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C:C.CO_2H$. *B.* Aus Butylacetylennatrium und CO_2 (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 428). — Bleibt bei 20° flüssig. Siedep.: 135° bei 20 mm. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seifenartige Masse, die beim Stehen über H_2SO_4 zu Schuppen erstarrt.

2. ***Benzoleïnsäure.*** *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende, gesättigte, wässerige Lösung von Benzoësäure, neben Benzylalkohol und einem krystallisirten Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (HERRMANN, *A.* 132, 75). Während der Reaktion ist die Lösung durch Salzsäuregas sauer zu erhalten. — Baldrianartig, äußerst widerlich riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Schwache Säure. Das Na- und K-Salz sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch an der Luft.

Der **Aethylester** $C_7H_9O_2.C_2H_5$ ist ölig. Er nimmt an der Luft einen sehr unangenehmen Geruch an (HERRMANN, *A.* 132, 80).

6. Säuren $C_8H_{12}O_2$.

1. ***Diallylessigsäure, 1,6-Heptadiën-4-Carbonsäure*** $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben CO_2, Allylaceton und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigsäureäthylester mit koncentrirter wässeriger Kalilauge (WOLFF, *A.* 201, 49; REBOUL, *Bl.* 29, 228). Diallylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Diallylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 173). Beim Behandeln einer alkoholischen (durch H_2SO_4 sauer gehaltenen) Lösung von Joddiallylessigsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 34, 498). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 227—227,5° (kor.); spec. Gew. = 0,95756 bei 12°; 0,95547 bei 15°; 0,94913 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 49, 211. Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von Kaliumpermanganat zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt und von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Tricarballylsäure. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu dem Anhydrid $C_8H_{13}BrO_2$ der Säure $C_8H_{15}BrO_3$. Brom, in eine Lösung von Diallylessigsäure eingetragen, erzeugt das Anhydrid $C_8H_{11}Br_3O_2$ der Säure $C_8H_{13}Br_3O_3$ (HJELT, *A.* 216, 73).

$Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Feine Blättchen, in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (W.). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich (W.). — $Ag.\bar{A}$.

Niederschlag, aus feinen glänzenden Schüppchen bestehend (W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,41 Thle. und bei Siedehitze 0,754 Thle. Salz (C., B.).

Aethylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{11}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 195° (REBOUL, *Bl.* 29, 228).

Joddiallylessigsäure $C_8H_{11}JO_2 = CJ(C_3H_5)_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von 17 g Diallyloxalsäure $OH.C(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit 45 g rauchender Jodwasserstoffsäure (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 34, 498). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich rasch.

2. ***Suberencarbonsäure.*** *B.* Beim Kochen von Chlorsuberonsäure $C_8H_{13}ClO_2$ mit Natronlauge (SPIEGEL, *A.* 211, 119). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 53 bis 54°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Nimmt begierig Brom auf. Wird von Natriumamalgam in Suberonsäure $C_8H_{14}O_2$ übergeführt.

7. Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$.

B. Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid der Campholaktonsäure $C_9H_{16}O_3$, bei wiederholtem Destilliren von Camphansäure (WORINGER, *A.* 227, 7). $C_{10}H_{14}O_4 = C_9H_{14}O_2 + CO_2$. — *D.* Man erhitzt camphansaures Baryum mit wenig Wasser, im Rohr, auf 200°, säuert das Produkt mit H_2SO_4 an und destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus, um Campholakton zu entfernen. Die Sodalösung wird dann angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether und in heifsem Wasser. Wandelt sich bei einigem Stehen, schneller beim Kochen, in das isomere Anhydrid der Campholaktonsäure um.

$Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Scheidet sich, beim Eindampfen, auf der Oberfläche der Lösung in dendritisch verzweigten Nädelchen ab. In kaltem Wasser ziemlich löslich, weniger in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

8. Säuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***Camphinsäure.*** *B.* Beim Einleiten von (20—25 l) Luft in eine kochende Lösung von Natriumcampher $C_{10}H_{15}NaO$ (100 g Campher, 300 g Xylol, 12 g Natrium) in Xylol, neben Camphersäure (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 70). $C_{10}H_{15}NaO + O = C_{10}H_{15}NaO_2$. — Zähe Masse, schwerer als Wasser. Löslich in 600 Thln. Wasser von 19°. Sehr leicht löslich in CS_2, Aether und Alkohol. Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung: $[\alpha]_D = +15°45'$. Wird bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fest, hart und brüchig. Giebt, bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat, Camphersäure, neben wenig Essigsäure und Toluylsäure (?). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht Campher $C_{10}H_{16}O$, neben Camphren $C_9H_{14}O$ (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 529).

Das Kupfersalz $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ (bei 140°) ist ein grüner Niederschlag, löslich in starkem Alkohol, C_6H_6, $CHCl_3$.

Dieselbe (?) ***Camphinsäure*** entsteht beim Kochen von α-Chlorbromcampher mit alkoholischem Kali (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 117).

2. ***Campholensäure (Oxycampher).*** *B.* Das Nitril (s. d.) dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim. $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}N + H_2O$ (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2070). — *D.* Man übergiefst 15 g β-Dibromcampher mit Alkohol (von 45%) und etwas Aether, giebt 120 g 2-procentiges Natriumamalgam hinzu und kocht. Dann giebt man wieder 120 g Natriumamalgam hinzu, kocht 6 Stunden lang und verdunstet hierauf im Wasserbade. Den Rückstand übersättigt man mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird destillirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 216). — Verhalten: KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 643. — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Riecht terpentinölartig. Siedep.: 265,5° (kor.) bei 753,5 mm; spec. Gew. = 1,00 bei 20° (K., SP.). Siedep.: 258—261°; spec. Gew. = 0,992 bei 19°; $n_D = 1,47125$ (WALLACH, *A.* 269, 338). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Mit konc. HNO_3 entstehen Nitrooxycampholensäure und Oxycamphoronsäure und dann Oxalsäure. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 250° entsteht Campholensäureamid $C_{10}H_{17}NO$ (KACHLER, SPITZER, *B.* 17, 2400). Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Säure $C_{10}H_{18}O_4$. Beim Glühen des Calciumsalzes entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 484). Beim Erhitzen mit HJ (und Phosphor) auf 200° entsteht ein gesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{18} (W.). — $Na.C_{10}H_{15}O_2$. Scheidet sich als Krystallmasse ab, beim Erwärmen einer ätherischen Lösung der Säure mit Natrium (K., SP., *M.* 4, 643). — $Ca.\bar{A}_2$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser (ZÜRRER, *B.* 18, 2229). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. *D.* Man kocht Campholensäure mit Barytwasser und

fällt den überschüssigen Baryt mit CO_2 (K., Sp.). — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol.

Nitrocampholensäure $C_{10}H_{15}NO_4$. *B.* Entsteht, neben Oxalsäure, beim Erwärmen eines Gemisches aus 2 Thln. Campholensäure und 1 Thl. Wasser mit 2 Thln. konc. HNO_3 (Kachler, Spitzer, *M.* 4, 648; Zürrer, *B.* 18, 2228). — Wollige, monokline Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170° (K., Sp.); 163—164° (Z.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien unter Abspaltung von HNO_2.

Amidocampholensäure $C_{10}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{15}(NH_2)O_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitrocampholensäure mit Zinn und Eisessig (Kachler, Spitzer, *M.* 4, 650). — $C_{10}H_{17}NO_2.HCl$. Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

3. ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, neben vielen anderen Körpern, beim Eintragen von Natrium in Aethylbutyrat (Brüggemann, *A.* 246, 132). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 52,5°; Siedep.: 305—307°.

4. ***Fencholensäure.*** *B.* Entsteht, neben viel Isofenchonoxim, bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils mit alkoholischem Kali (Wallach, *A.* 259, 330; 269, 334). — Flüssig. Siedep.: 260—261°; spec. Gew. = 1,0045 bei 16°. $[\alpha]_D = 1,4768$. Verbindet sich leicht mit HCl. Beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 1,96) und Phosphor auf 200° entsteht ein bei 141° siedender Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, der direkt kein Brom aufnimmt. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

5. ***Geraniumsäure.*** *B.* Durch Oxydation von Geraniumaldehyd mit ammoniakalischem Silberoxyd (Semmler, *B.* 23, 3556). Man fügt Phosphorsäure hinzu und destillirt die Säure im Dampfstrom über. — Oel. — $Ag.C_{10}H_{15}O_2$.

9. Säuren $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***Undekolsäure.*** *B.* Aus Undekylensäurebromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (S. 523) und alkoholischem Kali bei 180° (Krafft, *B.* 11, 1414). — Dünne Blättchen; Schmelzp.: 59,5°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Oenanthsäure (?) und, beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$. — $Ca(C_{11}H_{17}O_2)_2 + H_2O$. — $Ba(C_{11}H_{17}O_2)_2$. Warzige Krusten, löslich in 212 Thln. Wasser von 15,5°. — $Ag.C_{11}H_{17}O_2$.

2. ***Diäthenyläthylisopropylessigsäure*** (?). *B.* Beim Ueberleiten von CO, bei 160°, über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (Loos, *B.* 202, 324). — Flüssig. Siedep.: 270—280°.

10. Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$.

B. Man leitet (2 Mol.) Chlor durch, auf 100° erhitzte, Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (Masino, *A.* 202, 175). — Gelbliches Oel. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°. Wird durch NO_2 nicht fest. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die Pettenkofer'sche Reaktion.

Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{24}Br_2O_2$. *B.* Das Additionsprodukt von Brom an Myristolsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HBr und ölige Dibrommyristolsäure, welche, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, wieder in Myristolsäure übergeht (Masino, *A.* 202, 177).

11. Diamenylvaleriansäure $C_{15}H_{26}O_2$ (?).

B. Entsteht, neben Amenylvaleriansäure $C_{10}H_{18}O_2$, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerianat $C_5H_9O_2Na$ (Frölich, Geuther, *A.* 202, 304). — Flüssig. Siedep.: 300—306°.

12. Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$.

B. Aus Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$ (oder aus beiden Dibrompalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$) (S. 488) und alkoholischem Kali bei 170—180° (Schröder, *A.* 143, 27). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 42°. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein nach der Gleichung: $2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4$ (Palmitoxylsäure) $+ C_8H_{14}O_4$ (Korksäure) $+ C_8H_{14}O_3$ (Korksäurealdehyd).

$Ba(C_{16}H_{27}O_2)_2$. Entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer koncentrirten Lösung von Baryumacetat in verdünntem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; scheidet sich, aus kochendem absoluten Alkohol, als glänzende körnig-krystallinische Masse aus. — $Ag.C_{16}H_{27}O_2$. Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht.

Brompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$. *B.* Aus Tribromstearinsäure und alkoholischem Kali (Schröder, *A.* 143, 31). — Fest. Schmelzp.: 31°.

13. Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$. *V.* An Glycerin gebunden, neben Elaeolsäure, im Oel der Samen von Elaeococca vernicia (Cloëz, *Bl.* 26, 286 u. 28, 24). — Rhombische Tafeln, in Aether sehr leicht löslich. Schmelzp.: 48°. Wird an der Luft harzig durch Sauerstoffabsorption. Eine alkoholische Lösung der Säure scheidet am Licht Blättchen der isomeren Elaeostearinsäure aus, die bei 71° schmilzt. War das Elaeococcaöl dem Lichte ausgesetzt, so enthält es elaeostearinsaures Glycerin.

Elaeomargarinsäure und Elaeostearinsäure verwandeln sich beim Erhitzen, in mit Wasserstoff gefüllten Röhren, auf 175—180° in die isomere, flüssige Elaeolsäure (Cloëz, *J.* 1878, 738).

14. Säuren $C_{18}H_{32}O_2$.

1. ***Stearolsäure.*** *B.* Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ oder den beiden Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (Overbeck, *A.* 140, 49). — Krystallisirt (aus Alkohol) in langen Prismen. Schmelzp.: 48°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. In Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leicht löslich. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und Azelaïnsäurealdehyd $C_9H_{16}O_3$. Limpach (*A.* 190, 297) erhielt bei dieser Reaktion, aufser Stearoxylsäure und Azelaïnsäure, Pelargonsäure und Stickoxydpelargonsäure, aber keinen Azelaïnsäurealdehyd. Auch bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Stearoxylsäure; bei längerer Einwirkung von $KMnO_4$ entsteht Korksäure (Hazura, Grüssner, *M.* 9, 953). Beim Schmelzen mit Kali, in niederer Temperatur, entsteht eine bei 21° schmelzende Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Hypogäsäure?) und beim Schmelzen bei möglichst hoher Temperatur Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (Marasse, *B.* 2, 359). — Die Salze der Stearolsäure krystallisiren gut.

Salze: Overbeck. — $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ wird aus wässeriger Lösung durch Fällung erhalten. Scheidet sich, aus kochendem Alkohol, krystallinisch aus. — $Ag.C_{18}H_{31}O_2$. Körniger Niederschlag.

2. ***Hanfölsäure (Linolsäure).*** *V.* An Glycerin gebunden im Hanföl (Bauer, Hazura, *M.* 7, 217); in geringer Menge im Olivenöl (Hazura, Grüssner, *M.* 9, 946). — Flüssig. Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Ameisensäure, Essigsäure, Myristinsäure und wenig Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$. Azelaïnsäure entsteht auch bei der Oxydation durch H_2O_2, durch Braunstein und H_2SO_4 und durch wässerige Chamäleonlösung. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, erhält man Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$, Azelaïnsäure, wenig Buttersäure und einen in Wasser unlöslichen Körper $C_{32}H_{62}O_9$, der bei 133° schmilzt und sich in Aether löst. — Die Salze der Hanfölsäure sind amorph, oxydiren sich begierig an der Luft und sind alle in Aether löslich, aber (bis auf die Alkalisalze) unlöslich in Wasser.

Tetrabromid $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Eisessiglösung von Hanfölsäure (Hazura, *M.* 8, 149). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 114—115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird durch Sn und HCl, in alkoholischer Lösung, wieder in Hanfölsäure umgewandelt. Nimmt direkt kein Brom auf (Hazura, *M.* 8, 263). Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich.

3. ***Leinölsäure (Linolsäure).*** *V.* An Glycerin gebunden im Leinöl (Sacc, *A.* 51, 213; Schüler, *A.* 101, 252). Im Mohnöl (Oudemans, *J.* 1858, 304). Das Oel der Samen der Sonnenblumen enthält Leinölsäureglycerid, neben wenig Oelsäureglycerid (Hazura, *M.* 10, 195). Neben Oelsäure u. s. w. im Fette der Hasen (D. Kurbatow, *Ж.* 24, 31). — *D.* Man verseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit $CaCl_2$. Dem Niederschlage wird das leinölsaure Salz durch Aether entzogen und daraus die freie Säure abgeschieden. Man löst letztere in Alkohol, fällt mit NH_3 und $BaCl_2$ und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Aether um (Schüler). Wird rein erhalten durch Verseifen des Aethylesters (Reformatzky, *J. pr.* [2] 41, 534). — Schwach gelbliches Oel; bleibt bei —18° flüssig; spec. Gew. = 0,9206 bei 14°. Liefert mit salpetriger Säure kein festes Produkt. Oxydirt sich an der Luft (Mulder, *J.* 1865, 324). Die Salze nehmen noch leichter Sauerstoff auf, als die freie Säure (Bauer, Hazura, *M.* 9, 460). Leinölsäure wird von $KMnO_4$, in verdünnter, alkalischer Lösung zu Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$ oxydirt, in concentrirterer zu Linusinsäure $C_{18}H_{36}O_8$ und in ganz concentrirter, alkalischer Lösung zu Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ (Hazura, Friedreich, *M.* 8, 158). Da-

neben entstehen Isolinusinsäure, wenig Dioxystearinsäure (HAZURA, *M.* 9, 185) und bei der trocknen Destillation der Leinölsäure entsteht Sebacinsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 206). Liefert mit überschüssiger, rauchender Jodwasserstoffsäure Jodstearinsäure. Wird von HJ und Phosphor bei 200° zu Stearinsäure (PETERS, *M.* 7, 553) reducirt. Mit 3 Mol. Brom entstehen Tetrabromstearinsäure und Hexabromstearinsäure. Die Salze der Leinölsäure krystallisiren nicht. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinterlässt an der Luft das Bleisalz der Oxyleinölsäure $C_{16}H_{26}O_5$ (?). — Ba.$\bar{A}_2$ (PETERS). Löslich in Aether. — Zn.$\bar{A}_2$ (REFORMATZKY). Pulveriger Niederschlag; löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_{18}H_{31}O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Leinölsäure mit Alkohol und HCl-Gas (REFORMATZKY, *J. pr.* [2] 41, 534). Man wäscht das Produkt wiederholt erst mit Wasser, dann mit Alkohol (von 80%) und wieder mit Wasser und destillirt zuletzt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 270—275° bei 180 mm; spec. Gew. = 0,8865 bei 20°/4°. Oxydirt sich langsam an der Luft.

4. ***Säure*** $C_{18}H_{32}O_2$. *B.* Bei der Destillation von Ricinolsäure bei 250° unter 15 mm Druck (KRAFFT, *B.* 21, 2732).

5. ***Taririnsäure.*** *V.* An Glycerin gebunden im Fette aus den Früchten einer Picramnia (Tariri) aus Guatemala (ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 233). — Schmelzp.: 50,5°. — K.$\bar{A}$. 100 Thle. Alkohol (von 98%) lösen bei 15° 2,48 Thle. — Ag.$\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dibromid $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. Schmelzp.: 32° (ARNAUD). Sehr leicht löslich in Alkohol. — K.$\bar{A}$.

Tetrabromid $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Schmelzp.: 125° (A.).

6. ***Hirseölsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ (?). *V.* Findet sich, an Glycerin gebunden, in der Hirse (Hirseöl) (KASSNER, *B.* 21 [2] 142).

15. Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$. *B.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 140—150° (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). — *D.* Man kocht (1 Thl.) Dibrombehensäure mit (2 Thln.) festem KOH und (6—8 Thln.) Alkohol von 96% 9 Stunden lang (HOLT, *B.* 25, 964). — Nadeln; Schmelzp.: 57,5°. Molek. Verbrennungswärme = 3249,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 380). Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Wasser. Verbindet sich mit zwei und vier Atomen Brom. Wird, beim Kochen mit Natrium und Alkohol, nicht verändert. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) zu Brassidinsäure reducirt. Beim Erhitzen mit konc. HCl entsteht eine Säure $C_{22}H_{42}O_3$. HBr erzeugt bei 100° Brombrassidinsäure. Giebt mit rauchender Salpetersäure Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ und den öligen Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$.

$Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2 + 3H_2O$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol. — $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$. In Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{23}H_{42}O_2 = C_{22}H_{39}O_2.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 22° (HOLT, *B.* 25, 964).

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Chlorpyromekensäure $C_5H_3ClO_3 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Chlormekensäure, schliefslich auf 240° (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 140). $C_7H_3ClO_6 = C_5H_3ClO_3 + 2CO_2$. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 174°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. — Ca.$\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

2. Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$. *B.* Die Dämpfe von Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ werden bei 400° über Natronkalk geleitet (PERSONNE, *A.* 100, 253). — Aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Sublimirt in Blättern. Schmelzp.: 90°; Siedep.: 250°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in siedendem. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, auch das Silbersalz krystallisirt, das Bleisalz ist ein Gummi.

Diese Säure konnte von HEMPEL (*A.* 180, 86) nicht erhalten werden.

3. Säure $C_9H_{12}O_2$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. sulfocamphersaurem Kalium mit 2 Thln. Kali, bis zum Eintreten einer schwachen Gasentwickelung (DAMSKY, *B.* 20, 2964). Man übersättigt die Schmelze mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Krystalle. Schmelzp.: 99°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Wird von Natriumamalgam nicht reducirt. Brom wirkt substituirend. Beim Glühen des Kalksalzes mit Kalk entsteht ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12}:

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. Nach KACHLER (*A.* 169, 183) entsteht, beim Schmelzen von sulfocamphersaurem Kali mit Kali, ein Körper $C_9H_{12}O_2$, der aus Alkohol in stark glänzenden, rhombischen Krystallen anschiefst und bei 148° schmilzt. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien. Derselbe ist indifferent.

4. Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 309). — Flüssig. Siedep.: 250—260°.

5. Triäthenyläthylisopropylessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$. *B.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat bei 160° (LOOS, *A.* 202, 324). — Dickölig. Siedep.: 280—300°.

6. Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$. *V.* Im Hanföle (HAZURA, *M.* 8, 268), im Leinöle (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 158). Im Nussöle, Mohnöle, Baumwollsamenöle (HAZURA, GÜSSNER, *M.* 9, 204). — *B.* Bei 50stündigem Kochen von 1 Thle. der Säure $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ (s. u.) in 30 Thln. Alkohol mit Zn und HCl (HAZURA, *M.* 8, 267). — Flüssig. Riecht nach Fischthran. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Linusinsäure $C_{18}H_{36}O_8$ oxydirt. Nimmt direkt 6 Atome Brom auf.

Säure $C_{18}H_{30}Br_6O_2$. *B.* Entsteht, neben dem Tetrabromid, beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ bei etwa 8° (HAZURA, *M.* 8, 268). Wird von dem Tetrabromid durch Eisessig getrennt. Reine Linolensäure liefert diesen Körper $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ nicht (HAZURA, *M.* 8, 266). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 177°. Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird von Zn und HCl zu Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ reducirt.

X. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$.

Glykole $C_nH_{2n+2}O_2$, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, gehen bei der Oxydation zunächst in die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ über: $CH_2(OH).CH_2(OH) + O_2 = CH_2(OH).COOH + H_2O$. Auch bei der Oxydation von sekundären und sekundär-tertiären Glykolen können Oxysäuren gebildet werden, aber natürlich nur mit einer kleineren Anzahl Kohlenstoffatome als im Glykol (S. 259). Eine kohlenstoffreichere Säure entsteht, wenn die Haloïdäther der Glykole mit KCN behandelt werden und das gebildete Nitril durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerlegt wird: $CH_2(OH).CH_2Cl + KCN = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl$ und $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$. — Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ geben, bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte, Oxysäuren, indem die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gelöst werden.

$$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH:CH_2 + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$$
$$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>C(OH).CH_2.CH:CH_2 + O_5 = \begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen die Oxysäuren: 1. Beim Kochen der halogensubstituirten Fettsäuren mit Basen (Kali oder Silberoxyd). $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O = CH_2(OH).CO_2Ag + AgCl$ oder einfacher durch Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser (S. 465). 2. Aus den Amidosäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 = CH_2(OH).CO_2H + N_2 + H_2O$. Hierbei können, als intermediäre Produkte, Diazosäuren erhalten werden, welche, beim Kochen mit Alkoholen oder organischen Säuren, Derivate der Oxysäuren liefern. I. $CHN_2.CO_2.CH_3 + C_2H_5.OH = C_2H_5O.CH_2.CO_2.CH_3 + N_2$. — II. $CHN_2.CO_2.CH_3 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2.CH_3 + N_2$. 3. Durch Oxydation von Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$, welche tertiär gebundenen Kohlenstoff R_3CH enthalten, mit alkalischer Chamäleonlösung. $(CH_3)_2.CH.CO_2H + O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H$. Es lagert sich hierbei Sauerstoff an das einzelne Wasserstoffatom an.

Ketone und Aldehyde verbinden sich mit genau 1 Mol. Blausäure zu Nitrilen von Oxysäuren. $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$. — $(CH_3)_2.CO + HCN = (CH_3)_2.C(OH).CN$. Diese Nitrile werden, bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure, in NH_3 und die Oxysäure zerlegt. Mit (genau) 1 Mol. Ammoniak verbinden sich diese Nitrile leicht zu Nitrilen der Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$.

β-Oxysäuren entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf die Ester der höheren Homologen der Essigsäure. $2(CH_3)_2.CH.CO_2.C_2H_5 - O = (CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$.

Ester tertiärer β-Oxysäuren bilden sich bei mehrmonatlichem Stehen von Chloressigester mit Ketonen $C_nH_{2n}O$ und Zink (REFORMATSKY, Ж. 22, 49). $(CH_3)_2CO + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + Zn = (CH_3)_2.C(OZnCl).CH_2.CO_2.C_2H_5$ und $(CH_3)_2.C(OZnCl).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCl + Zn(OH)_2$.

γ-Oxysäuren, resp. deren Anhydride, entstehen in kleiner Menge bei der Destillation der γ-Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ (resp. deren Anhydride). $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H = CH_3.\underset{O}{CH}.CH_2.\underset{CO}{\dot{C}H_2} + CO_2 + H_2O$. Diese Anhydride entstehen auch beim Kochen der Säuren $R.CH:CH.CH_2.CO_2H$ mit verd. Mineralsäuren.

Einbasisch-einatomige Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ nehmen Wasserstoff auf (beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser) und gehen in Oxysäuren über. $CH_3.CO.CO_2H + H_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H$.

Bei der Einwirkung von Zinkalkylen oder (eines Gemisches von Zink und Alkyljodid) auf Oxalsäureester wird der Sauerstoff in einer Carboxylgruppe durch Alkyle vertreten.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_3H_7.J + Zn_3 = \begin{matrix} C(ZnJ)(C_3H_7).OZn.C_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + ZnO \text{ und}$$

$$\begin{matrix} C(ZnJ)(C_3H_7).OZnC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH(C_3H_7).OH \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + HJ + C_2H_6 + 2ZnO.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2C_3H_7.J + 3Zn = \begin{matrix} C(C_3H_7)_2.OZnC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + ZnJ_2 + ZnO \text{ und}$$

$$\begin{matrix} C(C_3H_7)_2.OZnC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C(C_3H_7)_2.OH \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + ZnO + C_2H_6.$$

Die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ entstehen auch beim Erhitzen von Oxymalonsäure und deren Homologen. $CH_3.C(OH).(CO_2H)_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H + CO_2$.

Da in den Oxysäuren das eine Hydroxyl an ein Alkoholradikal gebunden ist, so sind diese Säuren halb Alkohol und halb Säure. Das eine Wasserstoffatom (im Carboxyl) wird leicht durch Metalle vertreten (einbasische Säure), das andere leichter durch Säuren als durch Basen (Alkoholwasserstoff). Die Säuren enthalten zwei verschieden vertretbare Wasserstoffatome; man bezeichnet sie deshalb als zweiatomige Säuren. Bei der Einführung von Alkylen in die Carboxylgruppe entstehen Ester: $CH_2(OH).CO_2.CH_3$, welche, schon durch Wasser, in Alkohole und die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerlegt werden. Tritt das Alkyl in die Alkoholgruppe ein, so resultiren Aethersäuren, z. B. $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$, die sich wie kräftige einbasische Säuren verhalten und nicht durch Wasser, selbst nicht durch Kochen mit Alkalien verseift werden. Von HJ werden sie aber in Oxysäure und Alkyljodid zerlegt.

Sind endlich beide Wasserstoffatome in den zwei Hydroxylen durch Alkyle ersetzt, so erhält man Aethersäureester, z. B. $CH_2(OCH_3).CO_2.CH_3$, welche sich unzersetzt mit Wasser verflüchtigen und von Alkalien nicht leicht verseift werden. Es entstehen in letzterem Falle Alkohole und Aethersäuren. $CH_2(OCH_3).CO_2.CH_3 + KHO = CH_3(OH) + CH_2(OCH_3).CO_2K$. Die Aetherester absorbiren, in der Kälte, nur 1 Molekül Bromwasserstoff. Dieser Bromwasserstoff bewirkt in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen, die Bildung von Aethersäure (FÖLSING, *B.* 17, 485). $CH_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HBr = C_2H_5Br + CH_3O.CH_2.CO_2H$. Es wird also erst das Alkoholradikal aus der Carboxylgruppe ausgetrieben. Die gebildete Aethersäure absorbirt nun wieder HBr, und jetzt entweicht auch das zweite Alkoholradikal. $CH_3O.CH_2.CO_2H + HBr = CH_3Br + OH.CH_2.CO_2H$.

Das Hydroxyl der Alkoholgruppe unterliegt denselben Umwandlungen wie in den Alkoholen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff wird das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt. I. $CH_2(OH).CO_2H + HJ = CH_2J.CO_2H + H_2O$. — II. $CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2$. Die Oxysäuren werden dadurch in die Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ übergeführt.

Die Ester $OH.C_nH_{2n}.CO_2.R$ der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ entstehen durch Zusammenbringen von Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit Alkoholen und durch Erhitzen der Natriumsalze

dieser Säuren mit dem Ester der entsprechenden haloïdsubstituirten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und Alkohol. Um also z. B. Glykolsäureäthylester darzustellen, erhitzt man glykolsaures Natrium mit Chloressigsäureäthylester und Aethylalkohol.

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + OH.CH_2.CO_2.Na + C_2H_5.OH = 2OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl.$$

Die gebildeten Ester verhalten sich wie die Ester der einbasischen Säuren: beim Kochen mit fixen Alkalien werden sie verseift, mit NH_3 liefern sie Amide:

$$OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = OH.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

Die Aethersäuren $RO.C_nH_{2n}.CO_2H$ gewinnt man durch Behandeln der halogensubstituirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Natriumalkoholaten:

$$CH_2Cl.CO_2H + C_2H_5O.Na = C_2H_5O.CH_2.CO_2H + NaCl.$$

Verwendet man, statt der gechlorten (gebromten u. s. w.) Säuren, deren Ester, so resultirt natürlich ein Ester der Aethersäure:

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_5H_{11}O.Na = C_5H_{11}O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl.$$

Diese Reaktion gelingt auch, wenn man Salze von Säuren $C_nH_{2n}O_2$, statt der Natriumalkoholate, anwendet. Man erhält dann Ester von Säureverbindungen der Säuren $C_nH_{2n}O_3$:

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_3H_5O_2.Na = C_3H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl.$$

Während sich die Aethersäuren, z. B. $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$, wie kräftige Säuren verhalten und durch Kochen mit Alkalien nicht zerfallen, werden die Ester der Säureverbindungen, durch Alkalien, natürlich leicht zerlegt:

$$C_3H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2NaOH = OH.CH_2.CO_2.Na + C_3H_5O_2.Na + C_2H_5.OH.$$

Verbindungen von Estern der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit Salpetersäure entstehen leicht beim Auflösen dieser Ester in einem Gemisch von koncentrirter Salpetersäure und Vitriolöl. $OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_3 = NO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$.

Der zweifache Charakter der Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ als Alkohole und als Säuren macht sich auch in dem Verhalten der Chloride dieser Säuren in auffallender Weise geltend. Behandelt man nämlich die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit zwei Molekülen PCl_5, so entstehen Säurechloride. $CH_2(OH).CO.OH + 2PCl_5 = CH_2Cl.COCl + 2POCl_3 + 2HCl$. Diese Chloride regeneriren aber mit Wasser nicht die ursprünglichen Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, sondern liefern gechlorte Fettsäuren. $CH_2Cl.COCl + H_2O = CH_2Cl.CO.OH + HCl$. Ebenso werden bei der Einwirkung von Alkoholen Ester der gechlorten Fettsäuren (und nicht der Oxysäuren) erhalten. $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = CH_2Cl.CO.OC_2H_5 + HCl$. Der Unterschied ist eben der, dass einmal, neben dem Chlor, sich Wasserstoff, das andere Mal Sauerstoff befindet. Die Gruppe —COCl ist genau dieselbe, wie in den Chloriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, und die Umsetzungen erfolgen daher ganz wie bei den Säurechloriden $C_nH_{2n+1}.COCl$. Die Gruppe —CHCl entspricht einem Alkylchlorid, welches sich bekanntlich nur schwer mit Wasser oder Alkohol umsetzt, leichter mit Salzen.

Säurechloride von der Formel $OH.C_nH_{2n}.COCl$ sind fast gar nicht bekannt (siehe Glykolsäure S. 548). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ werden aber beide Hydroxyle auf einmal durch Chlor ersetzt. Nur wenn der Wasserstoff des Hydroxyls in der Gruppe $OH.C_nH_{2n}$ durch Radikale vertreten ist, können Säurechloride leicht dargestellt werden. $C_2H_5O.CH_2.CO.OH + PCl_5 = C_2H_5O.CH_2.COCl + HCl + POCl_3$. Der Chlorphosphor wirkt nur schwer auf Verbindungen von der Form $C_2H_5O.CH_3$ ein. Die Aethersäuren, wie z. B. $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$, verhalten sich, in diesem Falle und in manchen anderen Reaktionen, durchaus wie einbasische Säuren.

Bei der Esterbildung der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ ist zu berücksichtigen, dass diese Säuren sich nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit Säuren direkt verbinden, und dass, in höherer Temperatur, diese Säuren Wasser ausscheiden und Anhydride bilden. Je nach der Art, wie die Carboxylgruppe und das Hydroxyl gebunden sind, werden sich die Säuren wie primäre, sekundäre oder tertiäre Säuren und Alkohole verhalten (MENSCHUTKIN, Ж. 14, 62). So ist für die Bildung von Isobutylester bei 155°:

Glykolsäure $OH.CH_2.CO_2H$	der Grenzwerth	= 67,67
Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$	„	= 68,01
Dimethoxalsäure $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$	„	= 64,61.

Während in der Glykolsäure die Carboxylgruppe an primär gebundenem Kohlenstoff haftet und in der Dimethoxalsäure an tertiär gebundenem Kohlenstoff, ändert sich der Grenzwerth der Esterbildung doch nur unbedeutend.

Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Essigsäure auf 155° beträgt der Grenzwerth für:

Glykolsäure	— 49,22 % der angewandten Essigsäure
Milchsäure	— 56,48
Dimethoxalsäure	— 12,06 (?).

Weil die Dimethyloxalsäure ein tertiärer Alkohol ist, zeigt sie auch den niedrigsten Grenzwerth der Esterbildung.

Durch Erhitzen der Anhydride $C_nH_{2n-2}O_2$ der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit (1 Mol.) Wasser oder der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ für sich auf 155° erfolgt nur theilweise Säurebildung einerseits oder nur theilweise Anhydridbildung andererseits. Es beträgt der Grenzwerth der Anhydridbildung bei:

Glykolsäure	— 32,40 %	der Säure
Milchsäure	— 32,16 %	„
Dimethoxalsäure	— 10,83 %	„

Durch Anwendung von mehr Wasser (als 1 Mol.) auf (1 Mol.) Anhydrid fällt natürlich der Grenzwerth der Anhydridbildung.

Von Chromsäuregemisch werden die Oxysäuren oxydirt. Die Oxydation verläuft wie bei den entsprechenden Alkoholen (Ley, Popow, *A.* 174, 61). $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. — $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO_2H + H_2O + CO_2$. — $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H + O = (CH_3)_2.CO + H_2O + CO_2$. Bei der Oxydation von α-Oxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht nicht blofs Propionsäure, sondern auch Essigsäure (Markownikow, *A.* 176, 309). Ley (*Ж.* 9, 145) beobachtete bei der Oxydation von α-Oxysäuren aufserdem das Auftreten von Aldehyden. $C_6H_{13}.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_{13}.CHO + CO_2 + H_2O$. Sekundäre Oxysäuren $R.CH(OH).CO_2H$ liefern, bei der Oxydation mit angesäuerter Chamäleonlösung, Ketonsäuren. $CH_3.CH(OH).CO_2H + O = CH_3.CO.CO_2H + H_2O$.

Säuren $C_nH_{2n}O_3$, welche das Hydroxyl an der α-Stelle enthalten, zerfallen, beim Kochen mit konc. Salzsäure, leicht in Ameisensäure und Aldehyde (oder Ketone) $C_nH_{2n}O$; gleichzeitig entsteht nur wenig α-Halogensäure. $CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO_2H$. Die Alkalisalze der β-halogenisirten α-Oxysäuren zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in derselben Weise. I. $CH_3.CHCl.CH(OH).CO_2Na = CH_3.CH_2.CHO + NaCl + CO_2$. — II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2Na = CH_3.CO.CH_3 + NaCl + CO_2$. β-Hydroxylsäuren zerfallen, bei dieser Reaktion, in Wasser und Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$, welche sich dann mit HCl u. s. w. zu β-Halogensäuren $C_nH_{2n-1}ClO_2$ verbinden (Erlenmeyer, *B.* 14, 1319).

Eine charakteristische Eigenschaft der Oxysäuren ist, dass sie leicht Wasser verlieren.

Die α-Oxysäuren zerfallen bei der Destillation in Wasser und Anhydride. $2CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CH\!<\!\begin{matrix}O.CO\\CO.O\end{matrix}\!>\!CH.CH_3 + 2H_2O$. Es erfolgt diese Spaltung aber nur, wenn das Hydroxyl an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist. Befindet sich neben diesem Hydroxyl kein Wasserstoff, so sublimirt die Säure [z. B. $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$] unzersetzt.

Nur in α-Oxysäuren (oder o-Phenolsäuren) bewirkt der Zusatz von Borsäure, zu einer Lösung der Säuren in wässerigem Alkohol, eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (Magnanini, *G.* 22 [1] 541).

Die β-Oxysäuren zerfallen, bei der Destillation, in Wasser und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. Das Alkylhydroxyl tritt hierbei mit dem Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffatomes aus. $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O$. (Das Wasserstoffatom kann von einer Gruppe CH oder CH_2 entnommen werden, nicht aber von CH_3.) Befindet sich kein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom neben der Hydroxylgruppe, oder ist diese an Methyl gebunden, so erfolgt bei der Destillation Spaltung in Aldehyd und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$.

γ-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ sind äufserst unbeständig. Schon in der Kälte, sofort beim Erwärmen mit Wasser, zerfallen sie in Wasser und Anhydrid (Lakton). Einige dieser Anhydride entstehen auch durch molekulare Umwandlung der isomeren einbasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (z. B. $C_6H_8O_2$, $C_7H_{10}O_2$). Diese Anhydride sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren wässerige Lösungen neutral reagiren. Durch Kochen mit Wasser werden sie nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkalien und Erden (selbst $CaCO_3$) gehen sie in die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über. Mit NH_3 verbinden sich die Anhydride ausschliefslich zu den Amiden der γ-Oxysäuren. Die Geschwindigkeit der Anhydridbildung (bei 100°) steigt bei zunehmender Gröfse oder Anzahl der Alkyle in den Säuren (Hjelt, *B.* 24, 1237). Die Calcium- und Baryumsalze dieser γ-Oxysäuren sind amorph, firnissartig,

sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; dagegen sind ihre Silbersalze sehr beständig und können leicht in schönen Krystallen erhalten werden (FITTIG, *A.* 208, 116).

Ueber die Bildung der β-Oxysäuren und die geringe Beständigkeit der γ-Oxysäuren s. WISLICENUS, *Räumliche Ausdehnung der Atome*, S. 68.

δ-Oxysäuren gehen schwerer in Anhydride über als die γ-Oxysäuren.

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ ist die Kohlensäure. Dieselbe weicht in mancher Hinsicht von den höheren Homologen ab. Sie ist eine echte zweibasische Säure. Das Verhalten ihres Chlorides $CO.Cl_2$ stimmt aber ganz mit dem der Homologen überein.

I. Kohlensäure $CH_2O_3 = CO(OH)_2$. Das Hydrat der Kohlensäure CH_2O_3 bildet sich in Form eines Beschlages, wenn man Kohlensäureanhydrid, in Gegenwart von Wasser, bei 0^0 durch Druck fast verflüssigt und dann den Druck sofort aufhebt (ST. WROBLEWSKI, *Bl.* 37, 398). Abweichend von den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ verhält sich die Kohlensäure, Basen gegenüber, durchaus wie eine zweibasische Säure. Sie bildet neutrale Me'_2CO_3, saure $Me'H.CO_3$ und Doppelsalze $Me'Me'.CO_3$. Die Salze der Kohlensäure pflegen in der Mineralchemie abgehandelt zu werden. Wir haben es hier nur mit den Estern dieser Säure zu thun.

Kohlensäureester. Man unterscheidet neutrale Ester $R_2.CO_3$ und saure Ester $RH.CO_3$. Bildung der sauren Ester siehe den Monoäthylester; die sauren Ester existiren nicht im freien Zustande; man kennt nur ihre Salze. Die neutralen Kohlensäureester bilden sich: 1. bei der Einwirkung von Natrium, Kalium (ETTLING, *A.* 19, 17; LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 36, 301; vgl. LÖWIG, *P.* 37, 400) oder von Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) auf Oxalsäureester. $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$. Mit trockenem Natriumalkoholat wird mehr Kohlensäureester erhalten, weil bei Anwendung von alkoholhaltigem Material daneben kohlensaures und oxalsaures Natron, sowie viel Aether, gebildet werden. 1 Mol. C_2H_5ONa vermag bis zu 4 Mol. Oxalester in CO und Kohlensäureester zu zerlegen. Mit 1 Mol. trockenem Kaliumäthylat werden sogar bis zu 6 Mol. Oxalester zerlegt (CRANSTON, DITTMAR, *Z.* 1870, 4); — 2. bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat (CLERMONT, *A.* 91, 375); — 3. durch Eintröpfeln von Chlorameisensäureester in Natriumalkoholate (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 353; ROESE, *A.* 205, 230). Ebenso lassen sich natürlich gemischte Ester darstellen: $ClCO_2.C_2H_5 + CH_3O.Na = ClCO_2.CH_3 + C_2H_5O.Na = NaCl + CH_3.CO_3.C_2H_5$. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass wenn ein kohlenstoffreicherer Alkohol auf den Chlorameisensäureester eines kohlenstoffärmeren Alkohols einwirkt, die Reaktion bei niedriger Temperatur zu erfolgen hat, weil sonst der kohlenstoffärmere Alkohol aus der Verbindung verdrängt wird (ROESE, *A.* 205, 240). $ClCO_2.C_2H_5 + 2C_4H_9.OH = C_4H_9CO_3.C_2H_5 + HCl + C_4H_9.OH = CO_3(C_4H_9)_2 + C_2H_5.OH + HCl$.

Für den Kohlensäureäthylester $CO_3(C_2H_5)_2$ sind noch folgende Bildungsweisen bekannt, welche gewiss auch bei den homologen Estern ausführbar sein werden: 1. Eine Lösung von Chlorcyan in absolutem Alkohol hält, nach einigen Tagen, Kohlensäureester, Carbaminsäureester und etwas Aethylchlorid; gleichzeitig fällt NH_4Cl aus (WÜRTZ, *A.* 79, 286). $3C_2H_5.OH + CNCl = CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl + NH_3$. Nach MULDER (*R.* 5, 83) entsteht bei der Einwirkung von Bromcyan auf Alkohol kein Kohlensäure-Diäthylester. 2. Beim Glühen von ätherschwefelsaurem Kalium mit äthylkohlensaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1851, 512). $C_2H_5.SO_4K + C_2H_5.CO_3K = CO_3(C_2H_5)_2 + K_2SO_4$. 3. Orthoameisenäther wird vom Brom, schon in der Kälte, zerlegt (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 165). $2CH(OC_2H_5)_3 + Br_2 = CO_3(C_2H_5)_2 + CHO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5Br + C_2H_5(OH)$.

Von ätzenden Alkalien, konc. HBr und HJ werden die Kohlensäureester leicht verseift. Mit wässerigem Ammoniak erhitzt, geben sie erst Carbaminsäureester und dann Harnstoff (und Alkohol). (Der Orthokohlensäureäthylester $C(OC_2H_5)_4$ giebt aber mit wässerigem Ammoniak Guanidin.) PCl_5 wirkt leicht ein und erzeugt Chlorameisensäureester; aus einem gemischten Ester wird hierbei das kohlenstoffärmere Alkoholradikal ausgetrieben (ROESE). $C_2H_5.CO_3.C_5H_{11} + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_5H_{11} + C_2H_5Cl + POCl_3$.

Monomethylester $C_2H_4O_3 = OH.CO.OCH_3$. Das Kaliumsalz scheidet sich aus bei der Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in Holzgeist (HABERMANN, *M.* 7, 549). — Das Kaliumsalz bildet feine Nädelchen. Gleicht ganz dem homologen Salze $C_2H_5.KCO_3$.

Dimethylester $C_3H_6O_3 = CO_3(CH_3)_2$. *D.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (COUNCLER, *B.* 13, 1698). — Erstarrt unter 0^0 zu eisähnlichen Krystallen, die bei $+0,5^0$ schmelzen (R.). Siedep.: $90,6^0$ (kor.) (ROESE, *A.* 205, 231); 91^0 bei 732 mm (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 357). Spec. Gew. = 1,069 bei 22^0 (C.); 1,065 bei 17^0 (R.). Molek. Verbrennungswärme = 339,691 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 134). Unlöslich in Wasser.

Perchlordimethylester $C_3Cl_6O_3 = CO_3(CCl_3)_2$. *B.* Durch Chloriren des Dimethylesters an der Sonne (COUNCLER). — Erstickend riechende Krystalle. Schmelzp.: 78—79°. Destillirt unzersetzt.

Monoäthylester (Aethylkohlensäure) $C_3H_6O_3 = OH.CO.OC_2H_5$. Nicht im freien Zustande bekannt. Man erhält das Kaliumsalz $C_2H_5.CO_3K$ beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, *A.* 35, 284). Es entsteht auch bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absol. Alkohol (HABERMANN, *M.* 7, 543). $2C_2H_3O_2.K + 2C_2H_5.OH = 2C_2H_5.KCO_3 + C_2H_6 + H_2$. Das Kaliumsalz bildet seideglänzende Blättchen von alkalischer Reaktion. Es löst sich mäfsig leicht in absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali. Entwickelt beim Glühen brennbare Gase [Aether $(C_2H_5)_2O$?]. — Das Natriumsalz $C_2H_5.CO_3Na$ erhält man durch Einleiten von CO_2 in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, *A.* 112, 124). Entsteht auch beim Erhitzen von Kohlensäurediäthylester mit Natriumalkoholat auf 120° (GEUTHER, *J.* 1868, 513). — $Ba.\bar{A}_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine sehr konc. alkoholische Lösung von $(C_2H_5O)_2Ba$ (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 10). Ist, nach dem Trocknen, amorph und durchsichtig. Wird von Wasser in Alkohol, CO_2 und $BaCO_3$ zerlegt.

Diäthylester $C_5H_{10}O_3 = CO_3(C_2H_5)_2$. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,8° (kor.); spec. Gew. = 0,9998 bei 0°; = 0,9780 bei 20° (KOPP, *A.* 95, 325). Siedep.: 126—126,4° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,9762 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 23). Brechungsvermögen: SCHRAUF, *J.* 1868, 117. Molek. Verbrennungswärme = 642,250 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 133), Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat bei 120° in Aether und äthylkohlensaures Natrium (GEUTHER, *Z.* 1868, 658). $3CO_3(C_2H_5)_2 + 2Na = CO + 2C_2H_5.CO_3Na + 2(C_2H_5)_2O$. Liefert, beim Erwärmen mit Brom, Aethylbromid und Bromal, neben CO_2 (LADENBURG, WICHELHAUS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Urethan und bei 180° Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (NATANSON, *A.* 98, 287). PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $(C_2H_5)_2CO_3 + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_2H_5 + POCl_3$ (GEUTHER, *A.* 205, 247).

α-**Chlordiäthylester** $C_5H_9ClO_3 = C_2H_5O.CO_2.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorameisensäure-*α*-Chloräthylester $CClO_2.CHCl.CH_3$ mit Alkohol (MÜLLER, *A.* 258, 54). — Flüssig. Siedep.: 158—160°; spec. Gew. = 1,136 bei 15°

αβ-**Dichlordiäthylester** $C_5H_8Cl_2O_3 = C_2H_5O.CO.OCHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus $CClO_2.CHCl.CH_2Cl$ und Alkohol (MÜLLER, *A.* 258, 58). — Nach Aepfeln riechendes Oel. Siedep.: 195—196°.

Tetrachlorkohlensäure-Diäthylester $C_5H_6Cl_4O_3 = CO_3(C_2H_3Cl_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlensäure-Diäthylester, zuletzt bei 70—80° (CAHOURS, *A.* 47, 293). — Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

Perchlorkohlensäure-Diäthylester $C_5Cl_{10}O_3 = CO_3(C_2Cl_5)_2$. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Kohlensäure-Diäthylester im Sonnenlicht (CAHOURS). — Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (MALAGUTI, *Berz. Jahresber.* 26, 759). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in CO_2, Chlorkohlenstoff und Trichloracetylchlorid. $C_5Cl_{10}O_3 = CO_2 + C_2Cl_6 + CCl_3.COCl$ (M.). Zerfällt mit wässerigem Kali in HCl, Ameisensäure und Kohlensäure (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 18KOH = 10KCl + 2CHO_2.K + 3K_2CO_3 + 8H_2O$. Löst sich in Weingeist, dabei theilweise in Kohlensäureester und Trichloressigester übergehend (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 4C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_2Cl_3O_2.C_2H_5 + 4HCl$. Absorbirt Ammoniakgas unter Bildung von Salmiak und Chlorcarbäthamid; mit wässerigem Ammoniak entstehen Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak.

Chlorcarbäthamid $C_5H_4Cl_7N_3O_2$ (?). *B.* Beim Sättigen von Perchlorkohlensäure-Diäthylester (oder Perchlorbernsteinsäure-Diäthylester) mit Ammoniakgas, in der Kälte (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 26, 760). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 = C_5H_4Cl_7N_3O_2 + 3NH_4Cl + H_2O$. — Schuppen. Schmelzp.: 138—140°; Siedep.: 260°. Lässt sich, bei raschem Erhitzen, unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali, nur in der Wärme, Ammoniak.

Chlorcarbäthamsäure $C_5H_4Cl_7NO_5$. *B.* Man erhält das Ammoniaksalz $C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2$ durch Digeriren von Perchlorkohlensäure-Diäthylester mit wässerigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vakuum (MALAGUTI). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 + 2H_2O = C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2 + 3NH_4Cl$. — Das Salz $C_5H_2Cl_7NO_5.(NH_4)_2$ bildet Schuppen, die bei 35—37° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Methyläthylester $C_4H_8O_3 = CH_3.CO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Destilliren von methylkohlensaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *A.* 79, 91). Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylester mit Natriumalkoholat (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 354; ROESE). — Erstarrt bei —16° und schmilzt dann bei —14,5° (R.). Siedep.: 109,2° (kor.); spec. Gew. = 1,002 bei 27°.

Methylpropylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CO_3.C_3H_7$. Siedep.: 130,8° (kor.); spec. Gew. = 0,978 bei 27° (ROESE).

Aethylpropylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_3H_7$. *B.* Durch Eintragen von $AlCl_3$ in eine Mischung von Chlorameisensäureäthylester und Propylalkohol (PAWLEWSKI, *B.* 17, 1606). — Flüssig. Siedep.: 145,6° (kor.); spec. Gew. = 0,9516 bei 20°/4°.

Dipropylester $C_7H_{14}O_3 = CO_3(C_3H_7)_2$. Siedep.: 168,2° (kor.); spec. Gew. = 0,949 bei 17° (ROESE); = 0,968 bei 22° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Methylisobutylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 143,6° (kor.); spec. Gew. = 0,951 bei 27° (ROESE).

Aethylisobutylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 160,1° (kor.); spec. Gew. = 0,931 bei 27° (ROESE).

Dibutylester $C_9H_{18}O_3 = CO_3(C_4H_9)_2$. 1. ***Dinormalbutylester.*** Siedep.: 207° (kor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9407 bei 0°; = 0,9244 bei 20°; = 0,9111 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 112).

2. ***Diisobutylester.*** Siedep.: 190° (WÜRTZ, *A.* 93, 119); 190,3° (kor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15° (ROESE).

Aethylisoamylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 182,3° (kor.); spec. Gew. = 0,924 bei 27° (ROESE). Bildet mit PCl_5 Aethylchlorid, $POCl_3$ und Chlorameisensäureisoamylester.

Diisoamylester $C_{11}H_{22}O_3 = CO_3(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 0,9065 bei 15,5° (BRUCE, *A.* 85, 16). Siedep.: 228,7° (kor.); spec. Gew. = 0,912 bei 15° (ROESE).

Aethylenester $C_3H_4O_3 = CO_3.C_2H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Glykol mit $COCl_2$ (NEMIROWSKI, *J. pr.* [2] 28, 439). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 38,5—39°; Siedep.: 236°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und in warmem Aether, schwer in kaltem.

Diäthyläthylenester $C_8H_{14}O_6 = C_2H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Uebergieſsen von Natriumglykol $C_2H_4(ONa)_2$ mit einer ätherischen Lösung von Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 82). — Flüssig. Siedep.: 225—227°. Wird durch alkoholisches Kali verseift. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Diäthylcarbonat und Aethylencarbonat. $C_8H_{14}O_6 = CO_3(C_2H_5)_2 + CO_3.C_2H_4$.

Kohlenoxyd CO. *B.* Beim Verbrennen von Kohle oder von organischen Substanzen an der Luft; beim Glühen vieler organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Luftabschluss (daher im Leuchtgase); beim Glühen reducirbarer Metalloxyde (ZnO, Fe_2O_3 ...) mit Kohle; Kohlensäure wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen und Zink zu Kohlenoxyd reducirt. Kohlensäure zerfällt bei 1300° zum Theil in CO und Sauerstoff (DEVILLE, *J.* 1868, 31), und ebenso durch den Induktionsfunken (HOFMANN, BUFF, *A.* 113, 140; DEVILLE, *J.* 1865, 61). Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure („Wassergas") wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: I. $2H_2O + C = CO_2 + H_2$; — II. $CO_2 + C = 2CO$ (LONG, *A.* 192, 288). Auch beim Durchleiten von CO_2 mit H_2S durch eine glühende Röhre entsteht Kohlenoxyd (KÖHLER, *B.* 11, 205). $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$. Oxalsäure zerfällt, beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4, in Kohlenoxyd und Kohlensäure. $C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Ameisensäure oder Formiate entwickeln mit konc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas. $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Ebenso gelbes Blutlaugensalz: $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Kalilauge tritt Kohlenoxyd auf (CALVERT; CLOËZ; BOUSSINGAULT, *J.* 1863, 389). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Thln. konc. Schwefelsäure (FOWNES, *A.* 48, 38). Anfangs tritt hierbei etwas schweflige Säure (und CO_2) auf, dann entweicht reines Kohlenoxyd (GRIMM, RAMDOHR, *A.* 98, 128). — Man erwärmt (gleiche Moleküle) Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf 100° und erhitzt dann das gebildete Glycerinmonoformin auf 135°. Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen. — Man leidet (durch Soda gewaschenes) Kohlensäuregas über schwach erhitzten Zinkstaub und wäscht das gebildete Kohlenoxyd durch Natronlauge (NOACK, *B.* 16, 75). Man erhitzt ein inniges Gemenge von 2 Thln. Zinkstaub und 3 Thln. Kreide mäſsig stark (H. SCHWARZ, *B.* 19, 1141).

Gas. Verflüssigung des Kohlenoxyds durch Kompression und darauf folgende Expansion: CAILLETET, *J.* 1877, 68; S. WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, *P.* [2] 20, 256. Bei —136° und 150 Atm. Druck wird das Kohlenoxyd noch nicht flüssig. Siedet bei —190° bei 760 mm; erstarrt bei —199° und 90—100 mm Druck (S. WROBLEWSKI, *M.* 6, 237). Siedep.: —139,5° bei 35,5 Atm.; —147,7° bei 23,4 Atm.; —152° bei 18,1 Atm.; —155,7° bei 14,8 Atm.; —168,2° bei 6,3 Atm.; —172,6° bei 4,6 Atm.; wird bei —211° und im Vakuum fest (OLSZEWSKI, *J.* 1884, 371). Spec. Gew. = 0,9674. 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° $0{,}032874 - 0{,}0_3 81632 . t + 0{,}0_4 16421 . t^2$ Vol. Kohlenoxyd (BUNSEN, *A.* 93, 17). 1 Vol. Alko-

hol (spec. Gew. = 0,792 bei 20°) absorbirt zwischen 0—25° 0,20443 Vol. CO (CARIUS, A. 94, 135). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 67,960 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 2, 289; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 177). Molekularbrechungsvermögen = 7,48 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Wasserfreie Blausäure absorbirt in niederer Temperatur lebhaft Kohlenoxyd (BÖTTINGER, *B.* 10, 1122). Zerfällt bei höherer Temperatur zum Theil in Kohle und Kohlensäure (DEVILLE, *J.* 1864, 128; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 24, 126), selbst in Gegenwart von Kohle (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Die gleiche Zerlegung erfolgt langsam durch den elektrischen Funkenstrom; sie ist vollständig, sobald die gebildete Kohlensäure entfernt wird (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Bei Glühhitze wird Kohlenoxyd von Kalium, Natrium und Eisen reducirt. $3CO + K_2 = K_2CO_3 + 2C$. Bei hoher Temperatur ist das Kohlenoxyd selbst ein kräftiges Reduktionsmittel; es reducirt CuO, PbO, SnO (aber nicht ZnO) zu Metallen; die Sulfate der Alkalien und Erden gehen in Sulfide über u. s. w. (STAMMER, *A.* 80, 243). Durch eine mäfsig koncentrirte Lösung von CrO_3 wird CO, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ziemlich rasch zu CO_2 oxydirt (Trennung des Kohlenoxyds vom Wasserstoff und Sumpfgas in der Gasanalyse) (LUDWIG, *A.* 162, 47). Beim Erhitzen von Natriumamid in Kohlenoxydgas entsteht Cyannatrium (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 91). $NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O$. Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Schwefel. Verbindet sich mit Kalium zu Hexaoxybenzolkalium $C_6O_6.K_6$. Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlorschwefel, Platinchlorür. Es verbindet sich, beim Erwärmen, mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat. Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption; auch mit den alkalischen Erden verbindet sich Kohlenoxyd zu Formiaten (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 61, 463; vgl. übrigens *Bl.* 5, 1). In höherer Temperatur (160—200°) lagert sich CO an Natriumalkoholate an und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2(CH_3ONa + CO = C_2H_3O_2.Na)$. Ist dem Alkoholat noch ein Salz beigemengt (Natriumacetat u. s. w.), so entstehen gleichzeitig kohlenstoffreichere Säuren, ungesättigte Säuren und Ketone (gesättigte und ungesättigte). Natriumäthyl und CO vereinigen sich zu Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$. Kohlenoxyd verbindet sich mit Hämoglobin. Kohlenoxyd wird von salzsaurem Kupferchlorür leicht absorbirt (LEBLANC, *J.* 1850, 253). Reducirt eine mit NH_3 versetzte Silberlösung schon in der Kälte (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 24, 132). Sehr giftig.

Spektrum des Kohlenoxyds: CIAMICIAN, *M.* 1, 636; WESENDONCK, *P.* (N. F.) 17, 436.

Nachweis von Kohlenoxyd. In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung absorbirt. Man verwendet hierbei eine frisch bereitete oder wenig gebrauchte Lösung von Kupferchlorür in NH_3, weil eine oft gebrauchte, bereits CO enthaltende (namentlich salzsaure) Kupferchlorürlösung hierbei CO entwickelt (DREHSCHMIDT, *B.* 20, 2755; LONATSCHEWSKI, *Ж.* 20, 108). — In der Zimmerluft lassen sich kleine Mengen Kohlenoxyd dadurch nachweisen, dass man die Luft durch stark verdünntes Blut leitet, mit der Luft schüttelt und dann im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins beobachtet. Auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium bleiben die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydblutes unverändert, während die Streifen des reinen Blutes dadurch verschwinden (VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235). Bemerkungen zu diesem Verfahren: FODOR, *Fr.* 20, 574; GAGLIO, *Fr.* 26, 669. Bei sehr geringem Kohlenoxydgehalt müssen 10 l Luft angewendet werden. In solcher Luft lässt man eine Maus 2—3 Stunden athmen und untersucht dann das Blut des Thieres spektroskopisch. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,03 % CO nachweisen (HEMPEL, *Fr.* 18, 399). Apparat dazu: BERTIN, MOITESSIER, *Bl.* [3] 6, 663. — Man leitet die Luft über Jodsäure, die auf 150° erhitzt ist. Hierdurch wird Jod frei, das man durch Stärke nachweist (HARPE, REVERDIN, *Fr.* 28, 391).

Kohlenoxyd und Metallsalze. $3CO.4Cu_2Cl_2 + 7H_2O$ (oder $CO.Cu_2Cl_2 + 2H_2O$?). *B.* Beim Einleiten von CO in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 392). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verändert sich rasch an der Luft. Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung von Cu_2Cl_2.

Carbonylchloroplatinit $CO.PtCl_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Di- und Sesquicarbonylchloroplatinit, bei 250°, im Kohlensäurestrome (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 381). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Lässt sich bei 240° im Kohlensäurestrome sublimiren. Zerfällt bei 300—400° in Platin und $CO.Cl_2$. Löslich in heifsem CCl_4. Leicht und unzersetzt löslich in konc. HCl (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2426). Verbindet sich mit Metallchloriden und Hydrochloriden organischer Basen und auch mit den freien Basen. Wird von Wasser in CO_2, HCl und Platin zersetzt. Mit Alkohol entsteht Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$. Verbindet sich mit CO bei 150° zu Dicarbonyl- und bei 250° zu Sesquicarbonylchloroplatinit. Wird durch Vitriolöl, in der Kälte, nicht zerlegt. Cyankaliumlösung entbindet sofort alles CO. Setzt sich mit HBr (oder HJ) um zu $CO.PtBr_2$ (resp. $CO.PtJ_2$). — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von $CO.PtCl_2$ in CCl_4, so scheiden sich hellgelbe Flocken der Verbindung $CO.PtCl_2.2NH_3$ aus. Diese zersetzt

sich beim Schmelzen und zerfällt mit Wasser in Salmiak, Platin und Kohlensäure (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Dicarbonylchloroplatinit $2CO.PtCl_2$. *B.* Entsteht, neben der Sesquiverbindung, wenn man Platinschwamm bei 250° mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber leitet. Wird dies Rohprodukt im Strome von Kohlenoxydgas auf 150° erhitzt, so sublimirt langsam das Dicarbonylchloroplatinit (SCHÜTZENBERGER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 142°. Geht bei 210°, unter Verlust von CO, in Sesquicarbonylchloroplatinit über. Wird von Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl zersetzt. Wird von konc. HCl in CO und $CO.PtCl_2$ zerlegt (MYLIUS, FÖRSTER). — Ammoniak, in eine Lösung der Verbindung in CCl_4 geleitet, scheidet einen Niederschlag $2CO.PtCl_2.2NH_3$ aus (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Phosgenplatinchlorür $PtCl_2.2COCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Platinschwamm auf 250° erst im Chlorstrome und dann in CO (PULLINGER, *B.* 24, 2291). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Verliert, stark erhitzt, Chlor und $COCl_2$. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in CCl_4.

Sesquicarbonylchloroplatinit $3CO.2PtCl_2$. *B.* Siehe Dicarbonylchloroplatinit. Behandelt man das Rohprodukt mit CCl_4, so nimmt dieser das in CCl_4 viel leichter lösliche Sesquicarbonylchlorplatinit zunächst auf (SCHÜTZENBERGER). — Feine, gelbe Nadeln (aus CCl_4). Schmelzp.: 130°. Zerfällt bei 250° in CO und $CO.PtCl_2$. Zerfällt mit Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl.

Carbonylchloroplatinit absorbirt bei 95° Aethylen und bildet einen gelben, festen Körper $C_2H_4.CO.PtCl_2$ (?). Erhitzt man wenig über 95°, so entweicht HCl, und es hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Produkt $C_2H_3Cl.Pt.CO$, das in Wasser unlöslich ist und davon nicht zersetzt wird (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

$CO.PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$. *B.* Eine Lösung der Verbindung $PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$ (S. 337) in absolutem Aether oder in Benzol absorbirt langsam Kohlenoxydgas unter Bildung eines hellgelben Oeles, das sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löst. Zersetzt sich mit Wasser langsam in CO_2, HCl u. s. w. (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, 104).

Carbonylbromplatinit $CO.PtBr_2$. *D.* Wie bei $CO.PtCl_2$ (PULLINGER, *B.* 24, 2295). Durch Abdampfen von $CO.PtCl_2$ mit HBr (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2432). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Löst sich in Wasser, doch tritt rasch Zersetzung ein. Ziemlich leicht löslich in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Verbindung $CO.PtJ_2$. *B.* Beim Abdampfen von $CO.PtCl_2$ mit konc. HJ (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2434). — Chromrothe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 140—150° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether und Benzol.

Sulfid CO.PtS. Braunschwarzer, amorpher Niederschlag, erhalten beim Einleiten von H_2S in die salzsaure Lösung von $CO.PtCl_2$ (MYLIUS, FÖRSTER). Unlöslich; unbeständig.

Rhodanid $CO.P(SCN)_2 + KSCN$. *B.* Aus $CO.PtJ_2$ und KSCN (MYLIUS, FÖRSTER). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Ferropentacarbonyl FeC_5O_5. *B.* Reines bei 120° getrocknetes Eisenoxyduloxalat wird, bei steigender Hitze, in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome geglüht, dann verdrängt man, nach dem Erkalten, den Wasserstoff durch CO. Man lässt das Rohr mit dem CO-Gasometer in Verbindung und verschliefst das andere Ende des Rohres. Nach 24stündigem Stehen destillirt man im CO-Strome (MOND, LANGER, *Soc.* 59, 1090). — Erstarrt bei —21° zu Nadeln. Siedep.: 102,8° bei 749 mm; spec. Gew. = 1,4664 bei 18°. Wird von kalten verd. Säuren nicht angegriffen. Löst sich in alkoholischem Kali; die Lösung scheidet bald $Fe(OH)_3$ aus. Zersetzt sich, am Lichte, nach einigen Stunden in CO und goldglänzende Tafeln von $Fe_2C_7O_7$.

Kohlenoxydnickel $Ni(CO)_4$. *B.* Man leitet bei 30° trocknes CO über Nickel (erhalten durch Erhitzen von NiO im Wasserstoffstrome bei 400°) (MOND, LANGER, QUINCKE, *Soc.* 57, 751). Nach einiger Zeit hört die Reaktion auf; das Nickel muss dann wieder im Wasserstoffstrome auf 400° erhitzt werden. — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei —25° zu Nadeln. Siedep.: 43° bei 751 mm. Spec. Gew. = 1,35613 bei 0°/4°; = 1,27132 bei 36°/4°; Brechungskoëfficient u. s. w.: MOND, NASINI, *Ph. Ch.* 8, 151. Verhalten: BERTHELOT, *Bl.* [3] 7, 431. Löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von verd. Säuren und Alkalien nicht angegriffen; auch nicht von konc. HCl. Koncentrirte Salpetersäure wirkt oxydirend. Oxydirt sich, bei allmählichem Luftzutritt, zu $C_2O_3.Ni_3 + 10H_2O$ (BERTHELOT, *Bl.* [3] 7, 434). — Kobalt verbindet sich nicht mit CO.

Kohlensuboxyd C_4O_3 (?). *B.* Entsteht, neben einer Verbindung C_5O_4, bei der dunklen elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (BRODIE, *A.* 169, 271; BERTHELOT, *Bl.* 26, 102). — Amorph, braun, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verliert im Stickstoffstrome, auf 300—400° erhitzt, Kohlenoxyd und geht in ein dunkelbraunes Oxyd $C_{16}O_6$ über. Giebt mit Barytwasser, Blei- und Silberlösungen amorphe, braune Niederschläge.

Findet die elektrische Strömung in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, so entsteht ein Kondensationsprodukt $(C_4H_6O_3)_x$, neben etwas Aethan (BERTHELOT). BRODIE beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung von Sumpfgas, CO_2 und wenig Ameisensäure.

Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Phosgen) $CO.Cl_2$. Identisch mit Chlorformylchlorid CClO.Cl. *B.* Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch an der Sonne (J. DAVY, *Gilbert's Annalen*, 40, 220; 43, 296). Kohlenoxyd und CCl_4, bei 400° über Bimsstein geleitet, erzeugen viel $COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 383). Aus CCl_4 und P_2O_5 bei 200—210° (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$. Wendet man überschüssiges Phosphorsäureanhydrid an, so wird immer weniger Phosgen gebildet. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$. Auch beim Erhitzen von CCl_4 mit ZnO auf 200° wird $COCl_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER). Eine kleine Menge $COCl_2$ entsteht beim Behandeln von Soda mit PCl_5 (GUSTAVSON, *B.* 3, 991). Mehr $COCl_2$ entsteht beim Durchstreichen von CO durch erhitztes Antimonpentachlorid (HOFMANN, *A.* 70, 139). Beim Ueberleiten von CO über glühendes Chlorsilber (GÖBEL, *Berz. Jahresber.* 16, 162). Aus CS_2 und Unterchlorigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). $CS_2 + 3Cl_2O = CO.Cl_2 + 2SO.Cl_2$. Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf CCl_4 ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631; ARMSTRONG, *B.* 3, 730). $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$. Aus Chloroform: a. Durch Erhitzen mit $SO_3.HCl$ auf 120° (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734). $CHCl_3 + SO_3HCl = COCl_2 + SO_2 + 2HCl$. — b. Beim Erwärmen von Chloroform mit Kaliumdichromat und konc. Schwefelsäure (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 547). $2CHCl_3 + O_3 = 2CO.Cl_2 + H_2O + Cl_2$. Perchlorameisensäuremethylester, durch ein auf 340—350° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 352). $CClO_2.CCl_3 = 2CO.Cl_2$. Gegen Alkohol verhält sich Perchlorameisensäuremethylester wie das Chlorkohlenoxyd, d. h. er erzeugt damit Chlorameisenester. $CClO_2.CCl_3 + 2C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$. — *D.* Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weifsem Glase und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso grofsen Kolben über (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 5). Anfangs ist Sonnenlicht (oder Magnesiumlicht) nöthig; ist die Reaktion einmal im Gange, so geht sie auch im diffusen Tageslicht weiter. Etwa beigemengtes Chlorgas entfernt man durch Ueberleiten des Gases über Antimon. — Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 30 cm lange, mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt auch ohne Sonnenlicht (PATERNÒ, *J.* 1878, 229).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 8,2° (kor.); spec. Gew.: 1,432 bei 0°, = 1,392 bei 18,6°/4° (EMMERLING, LENGYEL, *A. Spl.* 7, 105). Verbrennungswärme (bei 18°) = 41,820 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 2, 362). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1878, 98. Sehr löslich in Benzol, Eisessig und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen (BERTHELOT, *A.* 156, 228). Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heifsem, unter Bildung von CO_2 und HCl. Löst sich in absolutem Alkohol, damit Chlorameisensäureester bildend. (Trotz der symmetrischen Formel Cl.CO.Cl wird doch nur ein Chloratom gegen OC_2H_5 ausgewechselt. In dieser Reaktion stimmt die Kohlensäure ganz mit den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ überein, z. B. Glykolsäurechlorid: $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = HCl + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$.) Metalle (K, Zn, Sn, As, Sb) entziehen, in höherer Temperatur, dem Chlorkohlenoxyd das Chlor. Liefert mit CdS bei 270° COS. Mit Ammoniak liefert Chlorkohlenoxyd: Salmiak, Harnstoff und kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). Salzsaure Basen der Fettreihe werden, bei 140°, in Chloride von Alkylcarbaminsäuren übergeführt. $NH_2.C_2H_5 + COCl_2 = NH(C_2H_5).COCl + HCl$. Mit Anilin entsteht, unter diesen Umständen, Phenylcarbimid $CO.N.C_6H_5$. Auf Salmiak wirkt $COCl_2$ bei 400° unter Bildung von Carbaminsäurechlorid $NH_2.COCl$ (= CNOH. HCl). Verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Phenylester. Erzeugt mit Bittermandelöl bei 130° Benzylidenchlorid: $C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ — und mit Essigsäure bei 120° Acetylchlorid: $COCl_2 + C_2H_3O.OH = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl$ (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 402). In Gegenwart von Chloraluminium tritt das Kohlenoxyd in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (FRIEDEL, CRAFTS). $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$; — $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$. Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzte Natriumsalze von einbasischen Säuren entstehen die Chloride und Anhydride dieser Säuren (S. 461).

Bromkohlenoxyd $COBr_2$: EMMERLING, *B.* 13, 873.

2. Glykolsäure, Aethanolsäure $C_2H_4O_3 = OH.CH_2.CO_2H$.

V. In den unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 639). In den Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea) (GORUP, *A.* 161, 229). Im Waschwasser der rohen Schafwolle (A. u. R. BUISINE, *J. Th.* 1888, 160). — *B.* Aus Glycin und salpetriger Säure oder beim Kochen von Benzoylglykolsäure mit verd. H_2SO_4 (SOKOLOW, STRECKER,

A. 80, 34). Diazoessigsäure-Aethylester zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Glykolsäureester; ebenso entsteht, beim Kochen desselben mit Alkohol, Glykoläthyläthersäureester, mit Essigsäure: Essigglykolsäureester u. s. w. (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 423). Beim Erhitzen von Tartronsäure $C_3H_4O_5$ auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 341). Bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure (DEBUS, 100, 1), daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers (CLOËZ, *A.* 84, 282). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Kali oder Silberoxyd (HOFFMANN, KEKULÉ, *A.* 105, 286). Bei der Oxydation von Glykol (WÜRTZ, *A.* 103, 366). Beim Reduciren von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (SCHULZE, *J.* 1862, 284) oder auch beim achttägigen Erwärmen einer wässerigen Oxalsäurelösung mit Zink (CROMMYDIS, *Bl.* 27, 3). Beim Erhitzen von Kupferacetat mit 2½ Thln. H_2O auf 200° entstehen Glykolsäure, Cu_2O und etwas CO_2 (CAZENEUVE, *J.* 1879, 602). Bei der Oxydation von Inulin durch HNO_3 (KILIANI, *A.* 205, 168), oder von Glykose und Lävulose durch Ag_2O (KILIANI). Aus Acetylentetrachlorid und alkoholischem Kali bei 100° (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683). $C_2H_2Cl_4 + 5KHO = C_2H_3KO_3 + 4KCl + 2H_2O$. Aus Dichlorvinyläthyläther $C_2HCl_2.OC_2H_5$ mit Wasser bei 130° (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 114). — *D.* Aus Alkohol. Man mischt in einem Cylinder 500 g Alkohol (90%) und 440 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und bringt denselben in Wasser von 20°. Ist die Gasentwicklung beendet, so verdampft man die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade, löst den zurückbleibenden Syrup in viel Wasser und kocht mit Kalkmilch (DRECHSEL, *A.* 127, 150). — Die Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers lässt man einige Zeit bei 25° stehen, fällt das gelöste Quecksilber durch H_2S und kocht das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 331). — Aus Chloressigsäure. Man kocht anhaltend 1 Thl. Chloressigsäure mit 24 Thln. Wasser am Kühler und verdunstet im Wasserbade (THOMSON, *A.* 200, 76). Man kocht 500 g Chloressigsäure mit 4 l Wasser und 560 g fein pulverisirtem Marmor 2—3 Tage lang, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, lässt erkalten, wobei 2—3 Schichten von Salz entstehen. Man erwärmt nun wieder, bis die obere Salzschicht sich gelöst hat, filtrirt und kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Calciumglykolat wird abgepresst, mit Wasser angerührt und wieder abgepresst. Man zerlegt es genau mit Oxalsäure, dampft ein und befördert die Krystallisation der freien Säure durch eingelegte Kryställchen Glykolsäure (HÖLZER, *B.* 16, 2955). — Aus Zucker: KILIANI, *A.* 205, 193. — Aus Oxalsäure. Man übergiefst 1 Thl. Oxalsäure mit 2—3 Thln. Wasser, giebt ⅛ Thl. Zinkpulver hinzu und lässt einige Tage stehen. Man filtrirt, neutralisirt die Lösung mit Kalk, kocht auf und dampft ein. Das ausgeschiedene Calciumglykolat zerlegt man durch Oxalsäure, bindet die freie Säure an Bleioxyd und krystallisirt das Bleisalz um (FORCRAND, *Bl.* 39, 310). — Aus Glycerin. Man erwärmt ein Gemisch aus 10 g Glycerin (spec. Gew. = 1,226), 200 g H_2O, 6 g $Ca(OH)_2$ und Silberoxyd (aus 60 g $AgNO_3$ dargestellt) langsam auf 60°, unterhält diese Temperatur 4 Stunden lang und behandelt dann die filtrirte Lösung mit CO_2. Beim Koncentriren der Lösung scheidet sich Calciumglykolat ab, gelöst bleibt Calciumformiat (KILIANI, *B.* 16, 2415).

Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Aether in Blättern. Aus einer syrupförmigen Lösung krystallisirten einmal grofse, sodaähnliche, monokline Krystalle (GROTH, *A.* 200, 77). Krystallisirt rhombisch (HENNIGES, *B.* 16, 2956). Schmelzp.: 78—79° (DRECHSEL, *A.* 127, 152). Mischt sich mit Alkohol und Aether. Der wässerigen Lösung entzieht Aether nur sehr wenig Säure. Verflüchtigt sich nur spurenweise mit den Wasserdämpfen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 183. Hält sich in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfliefst aber bei Gegenwart von Beimengungen. Geht durch Erwärmen auf 100° oder beim Behandeln mit SO_3, in der Kälte, in ein Anhydrid $C_4H_6O_5$ über. Beim Erhitzen auf 240° entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$ und wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Beim Erhitzen von glykolsaurem Calcium mit viel Vitriolöl auf 180° entsteht viel Trioxymethylen. Beim Erhitzen von glykolsaurem Kalk mit viel gelöschtem Kalk entweichen Wasserstoff und CH_4, aber kein Holzgeist (HANRIOT, *Bl.* 45, 80). Koncentrirte Salpetersäure oxydirt die Glykolsäure zu Oxalsäure. Wird bei genügend langem Behandeln mit Zink und Schwefelsäure völlig zu Essigsäure reducirt (CLAUS, *A.* 145, 256).

Salze: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 437. Bildungswärme der Salze: FORCRAND, *Bl.* 39, 311, 401. — $NH_4.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — $Na.C_2H_3O_3 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombisch-prismatischen Krystallen mit ½ H_2O (HEINTZ, *J.* 1861, 443). — $Na.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Seideglänzende Nadeln (FORCRAND). — $Na_2.C_2H_2O_3 + 2H_2O$. *D.* Man versetzt eine Lösung des Mononatriumsalzes mit 2 Mol. NaOH und verdunstet im Vakuum über H_2SO_4 (FORCRAND, *Bl.* 40, 104). — Krystalle. — $K.C_2H_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln (FORCRAND). — $Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$.

Sehr feine mikroskopische Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 12,6 Thln. Wasser von 18° (S.). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, verliert über Schwefelsäure $1H_2O$; 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 82 Thln. Wasser bei 10° (DEBUS, *A.* 166, 117) und in 19 Thln. Wasser bei 100° (FAHLBERG). Nach DEBUS enthält das Salz $4^1/_2 H_2O$, nach CROMMYDIS $5H_2O$; doch geht es an der Luft rasch in das Salz mit $4H_2O$ über. Krystallisirt aus stark eingeengten und übersättigten Lösungen mit $3H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 228). Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (LIUBAWIN, *Ж.* 14, 287). Es löst sich nicht in Alkohol. — $Cl.Ca.C_2H_3O_3 + 3H_2O$. Oktaëdrische Krystalle (JAZUKOWITSCH, *J.* 1864, 359; HÖLZER). Hält $1H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 210). — $Sr(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in 29,9 Thln. Wasser bei 19°, unlöslich in Alkohol (S.). — $Ba(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Prismen (FORCRAND). Löslich in 7,9 Thln. Wasser (SCHULZE). — $Zn(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, löslich in 34 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL; HEINTZ, *J.* 1859, 362), unlöslich in Alkohol. — $ClHg.C_2H_3O_3$. Entsteht beim Kochen von Chloressigsäure mit HgO (S.). Prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Tl.C_2H_3O_3$. Lange Nadeln (FAHLBERG). — $Pb(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Krystalle, löslich in 31—33 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL). — Basisches Salz $Pb(C_2H_3O_3)_2.PbO$ oder $C_2H_2O_3.Pb + {}^1/_2H_2O$ (?). Das neutrale Salz zerfällt, bei Berührung mit Wasser, in basisches Salz und freie Säure. Aus der Lösung des Kalksalzes wird daher durch Bleizucker (oder noch leichter durch Bleiessig) basisches Salz gefällt (SCHULZE; FAHLBERG). Krystallinischer Niederschlag, löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser. — $C_2H_3O_3.PbCl$. Schwer löslich in Wasser (ENGEL, *Bl.* 44, 425). — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. Blaue Krystalle, löslich in 134 Thln. kaltem Wasser (HEINTZ, *J.* 1861, 439; FAHLBERG). — $Ag.C_2H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$. Monokline Blättchen (NAUMANN, *A.* 129, 278). Krystallisirt wasserfrei (SCHREIBER). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unlöslich in Alkohol (KEKULÉ, *A.* 105, 291).

Methylester $C_3H_6O_3 = OH.CH_2.CO_2.CH_3$. Siedep.: 151,2° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1868 bei 0°, = 1,1677 bei 18°, = 1,1332 bei 51°, = 1,1017 bei 81° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethylester $C_4H_8O_3 = OH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureester und glykolsaurem Natrium bei 150° (HEINTZ, *J.* 1861, 446). Aus Chloressigsäureäthylester, Natriumacetat und Alkohol bei 150° (HEINTZ, *A.* 123, 326). Aus Glykolid und absolutem Alkohol bei 200° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). — *D.* Trockenes Natriumglykolat wird mit (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester und absolutem Alkohol auf 160° erhitzt (SCHREINER, *A.* 197, 5). — Siedep.: 160° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1078 bei 0°, = 1,0826 bei 23°, = 1,0584 bei 46°, = 1,0180 bei 82° (SCHREINER). Verbindet sich mit Chlorcalcium. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, Chloressigsäureäthylester (HENRY, *B.* 3, 705). Wirkt aber überschüssiges PCl_5 bei 150° ein, so erhält man $CH_2Cl.COCl$ und C_2H_5Cl (FAHLBERG).

Propylester $C_5H_{10}O_3 = OH.CH_2.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 170,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0640 bei 0°, = 1,0621 bei 18°, = 1,0234 bei 53°, = 0,9896 bei 88° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Glykolsäurechlorid $C_2H_3ClO_2 = OH.CH_2.COCl$. *B.* Aus Glykolsäure (aber nicht aus dem Calciumsalz) und PCl_5 (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 343). — Nicht flüchtig. Giebt mit PCl_5 bei 120° Chloracetylchlorid.

Anhydrid $C_4H_6O_5 = O\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CO_2H\\CO.CH_2.OH\end{smallmatrix}$ (?). *B.* Bei längerem Erhitzen von Glykolsäure auf dem Wasserbade (DRECHSEL, *A.* 127, 154). Glykolsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur den Dämpfen von SO_3 ausgesetzt (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 336). — Pulver; unlöslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst unter Bildung von Glykolsäure. Schmelzp.: 128—130°. Geht beim Erhitzen in Glykolid über.

Glykolid $C_2H_2O_2 = \begin{smallmatrix}CH_2\\ \cdot\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 339), von Glykolsäure auf 250—280° (HEINTZ, *J.* 1859, 362), von trockenem chloressigsauren Kalium auf 110—120° (KEKULÉ, *A.* 105, 288). — *D.* Man bereitet chloressigsaures Natrium (aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat) und trocknet dasselbe erst bei 100° und dann zwei Tage lang bei 150° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 102). — Pulver; in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heifsem. Schmelzp.: 220° (N., T.). Geht, beim Erwärmen mit NH_3, in Glykolsäureamid über. Anhaltend mit Wasser gekocht, entsteht Glykolsäure. Wärmewirkung bei der Umwandlung von Glykolid in Glykolsäure: FORCRAND, *A. ch.* [6] 3, 221.

Methylätherglykolsäure (Methylglykolsäure, Methoxylessigsäure, Methanoxyäthanolsäure) $C_3H_6O_3 = CH_3O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure und (2 Mol.) Natriummethylat $CH_3.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1859, 358). Man filtrirt vom NaCl ab und verdampft die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit $ZnSO_4$ zur Trockene. Aus dem Rückstande zieht Alkohol methylätherglykolsaures Zink aus, das man durch H_2S zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,180. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD,

Ph. Ch. 3, 183, des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 100. Mit Wasser mischbar. Wird beim Kochen mit alkoholischem Natron nicht gespalten.

$Na.C_3H_5O_3$. Zerfliefslich. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spitze Rhombenoktaëder. 100 Thle. H_2O lösen bei 18,4° 27,4 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünlichblaue, schiefe rhombische Prismen. — Ag.A. Nadeln.

Ester: Schreiner, *A.* 197, 21. Die Ester sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Von Alkalien werden sie nicht sehr leicht verseift.

Methylester $C_4H_8O_3 = CH_3O.CH_2.CO_2.CH_3$. Siedep.: 127° (i. D.) (Fölsing, *B.* 17, 486). Spec. Gew. = 1,0890 bei 0°, = 1,0562 bei 25°, = 1,0202 bei 54° = 0,9867 bei 82°.

Aethylester $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5O_3.C_2H_5$. Siedep.: 131° (i. D.) (Fölsing). Spec. Gew. = 1,0740 bei 0°, = 1,0428 bei 26°, = 1,0061 bei 58°, = 0,9677 bei 90°.

Propylester $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5O_3.C_3H_7$. Siedep.: 147° (i. D.); spec. Gew. = 1,0552 bei 0°, = 1,0262 bei 23°, = 0,9841 bei 55°, = 0,9596 bei 81° (F.).

Aethylätherglykolsäure (Aethylglykolsäure, Aethoxylessigsäure, Aethanoxyäthanolsäure) $C_4H_8O_3 = C_2H_5O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol (Heintz, *J.* 1860, 314). Aus a-Tetrachloräthan und überschüssigem Natriumalkoholat (Geuther, Brockhoff, *J.* 1873, 317). $CH_2Cl.CCl_3 + 3C_2H_5.ONa = CH_2(OC_2H_5).CO_2Na + 2NaCl + 2C_2H_5Cl$. Um die freie Säure darzustellen, verdampft man das Natronsalz mit der äquivalenten Menge $CuSO_4$, zieht aus dem trockenen Rückstande, durch Alkohol, das äthylglykolsaure Kupfer aus und zerlegt es durch H_2S. — Flüssig. Siedep.: 206—207° (Henry, *B.* 2, 276). Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Abscheidung von Trioxymethylen. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in Glykolsäure und Aethylglykolsäureäthylester. Wird durch Jodphosphor und Wasser in C_2H_5J und Glykolsäure gespalten (Heintz, *J.* 1861, 448). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 184, des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 100.

$Ca(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110 bis 120° (Heintz, *A.* 129, 41). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystallisirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. — Das Zinksalz ist amorph (Heintz, *J.* 1859, 360). — $Cu(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 12,34 Thle. wasserfreies und 14,22 Thle. krystallisirtes Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) lösen bei 13,5° 1,74 Thle. des wasserhaltigen oder 1,53 Thle. des wasserfreien Salzes (Heintz, *J.* 1860, 314).

Methylester $C_5H_{10}O_3 = C_4H_7O_3.CH_3$. Siedep.: 148° (Fölsing, *B.* 17, 486). Spec. Gew. = 1,0145 bei 0°, = 0,9854 bei 26°, = 0,9541 bei 55°, = 0,9234 bei 82° (Schreiner, *A.* 197, 21).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz, Aethyljodid und absolutem Alkohol bei 100° (Heintz, *A.* 129, 40). Aus Chloressigsäureäthylester und (2 Mol.) Natriumalkoholat (Henry, *B.* 4, 706). — Siedep.: 152° (Fölsing). Spec. Gew. = 0,9996 bei 0°, = 0,9766 bei 20°, = 0,9445 bei 50°, = 0,9068 bei 85° (Schreiner). Löst man Natrium in dem Ester und erhitzt das Produkt mit Aethyljodid auf 100°, so entstehen: 1. $C_{10}H_{18}O_5$ (?); Siedep.: 251—255°; spec. Gew. = 1,01 bei 19°. — 2. $C_{12}H_{22}O_5$ (?); Siedep.: 270° (Geuther, Wackenroder, *Z.* 1867, 708). Vgl. Acetoxylglykolsäure $C_4H_6O_5$.

Propylester $C_7H_{14}O_3 = C_4H_7O_3.C_3H_7$. Siedep.: 166° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9944 bei 0°, = 0,9624 bei 25°, = 0,9307 bei 55°, = 0,8978 bei 86° (Schreiner).

Isoamylester $C_9H_{18}O_3 = C_4H_7O_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 180—191° (Siemens, *J.* 1861, 452).

Chlorid $CH_2(OC_2H_5).COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_3 (Henry, *B.* 2, 276). — Flüssig. Siedep.: 127—128°; spec. Gew. = 1,145 bei 1°.

Trichloräthoxylessigsäure $C_4H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CH_2O.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Chloressigsäure, bei vorsichtigem Erwärmen von Trichloräthylalkohol mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) (Garzarolli, *A.* 210, 71). $2CCl_3.CH_2.OH + 4KOH = K.C_4H_4Cl_3O_3 + 3KCl + 3H_2O$. Man fügt so lange Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit, auch nach dem Erwärmen, alkalisch bleibt, und fällt dann durch Salzsäure Trichloräthoxylessigsäure. — Kleine, rhombische Blättchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 69,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Kräftige Säure; die Salze zersetzen sich bei längerem Kochen ihrer Lösungen. — $Ca(C_4H_4Cl_3O_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Dünne, breite Nadeln, die sich am Lichte sehr rasch schwärzen.

Propylätherglykolsäure $C_5H_{10}O_3 = C_3H_7O.CH_2.CO_2H$. Ester: Schreiner, *A.* 197, 21.

Methylester $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3.CH_3$. Siedep.: 178,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9850 bei 0°, = 0,9811 bei 4°, = 0,9380 bei 45°, = 0,9018 bei 80°.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 184,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9760 bei 0°, = 0,9721 bei 4°, = 0,9230 bei 54°, = 0,8861 bei 90°.

Propylester $C_8H_{16}O_3 = C_5H_9O_3.C_3H_7$. Siedep.: 192° (i D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9778 bei 0°, = 0,9567 bei 22°, = 0,9195 bei 50°, = 0,8727 bei 85°.

Isoamylätherglykolsäure $C_7H_{14}O_3 = C_5H_{11}O.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *J.* 1859, 360; SIEMENS, *J.* 1861, 449). — Flüssig. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,003. In Wasser wenig löslich.

Salze: SIEMENS. — $Na.C_7H_{13}O_3 + 2H_2O$. Schmelzp.: 190—200°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schiefrhombische Prismen. Schmelzp.: 200—210°. — Das Baryumsalz krystallisirt nicht (H.). — Das Zinksalz krystallisirt nicht und löst sich schwer in Wasser (H.). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Weifses Pulver. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 110°. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 110°.

Aethylester $C_9H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 212° (SIEMENS, *J.* 1861, 451).

Salpeterglykolsäureäthylester $C_4H_7NO_5 = NO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Glykolsäureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 28, 424). — Flüssig. Siedep.: 180—182° bei 752 mm; spec. Gew. = 1,2112 bei 15°. Explodirt heftig in höherer Temperatur.

Essigglykolsäure $C_4H_6O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Glykolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 160° (SENFF, *A.* 208, 277). — Kleine prismatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Spaltet sich, beim Kochen mit Aetzkalk, in essigsaures und glykolsaures Salz (HEINTZ *A.* 123, 338). — Das Baryumsalz ist gummiartig.

Aethylester $C_6H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und trockenem Natriumacetat bei 170° (HEINTZ, *A.* 123, 325) oder aus Monobromessigester und alkoholischem Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 370). Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte, alkalische Lösung von Acetursäureäthylester $(NH.C_2H_3O).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (CURTIUS, *B.* 17, 1673). Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Essigsäure und Toluol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 426). — Flüssig. Siedep.: 179°; spec. Gew. = 1,0993 bei 17°. Löslich in viel Wasser. Zerfällt mit wenig Aetzkalk, in der Kälte, in Alkohol und essigglykolsaures Calcium $[CH_2(C_2H_3O_2).CO_2]_2Ca + 2H_2O$. Giebt mit NH_3 Glykolsäureamid und Acetamid. Beim Destilliren über festem Kali zerfällt der Ester in Essigäther und Glykolsäure; mit HBr entstehen C_2H_5Br, Essigsäure und Bromessigsäure (GAL). Jodwasserstoffgas bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in Aethyljodid, Essigsäure und Aethylacetat (SENFF).

Propionglykolsäureäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_3H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigester und Natriumpropionat bei 175° (SENFF, *A.* 208, 270). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200—201°; spec. Gew. = 1,0052 bei 22°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Butterglykolsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_7O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigsäureester und alkoholischem Kaliumbutyrat bei 100° (GAL, *A.* 142, 372). — Siedep.: 205—207° (G.). Spec. Gew. = 1,0288 bei 22,5° (SENFF, *A.* 208, 271). Zerfällt, beim Destilliren über festem Kali, in Buttersäureester und Kaliumglykolat.

Isobutterglykolsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_7O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 197 bis 198°; spec. Gew. = 1,0240 bei 22,5° (SENFF, *A.* 208, 271).

Carboglykolsäurediäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5O.CO.OCH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf 100° (HEINTZ, *A.* 154, 264). $ClCO_2.C_2H_5 + CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 = (C_2H_5).CO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$. Daneben entstehen HCl, Glykolid und Kohlensäureester. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 240°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Erden, in Alkohol und carboglykolsaure Salze, die aber sehr unbeständig sind und sich leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz spalten.

Carbodiglykolsäurediäthylester $C_9H_{14}O_7 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bleibt mit $COCl_2$ gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Glykolid aus, während Chlorameisenester und Carbodiglykolsäureester gelöst bleiben (HEINTZ, *A.* 154, 258). I. $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + CO.Cl_2 = Cl.CO_2.C_2H_5 + HCl + C_2H_2O_2$ (Glykolid); II. $2CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + COCl_2 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl$. — Dickflüssig. Siedep.: 280°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verseifen mit Erden entstehen zunächst Salze der Carbodiglykolsäure, doch zerfallen dieselben äufserst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze.

Diglykolsäure $C_4H_6O_5 + H_2O = CO_2H.CH_2.O.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Diäthylenalkohol (oder Triäthylenalkohol) mit Platinschwarz oder Salpetersäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 342). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk (HEINTZ, *J.* 1861, 440), oder mit $Ba(HO)_2$, $Sr(HO)_2$, $Li(OH)$ (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436). Beim

Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und unlöslichen, zweisäurigen Basen (MgO, PbO) entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure, mit $Sn(OH)_2$, $Al(HO)_3$ und ZnO nur Glykolsäure (SCHREIBER). Beim Erhitzen von Glykolsäure auf 200—240° entsteht sehr wenig Diglykolsäure (HEINTZ). — *D.* Man kocht 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. $CaCl_2$, 10 Thln. H_2O und überschüssigem Kalk zehn Stunden lang, filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 und verdunstet zum Syrup. Durch den Zusatz von 3 Vol. Alkohol zum Rückstande werden glykolsaures und diglykolsaures Calcium gefällt. Beim Umkrystallisiren des Niederschlages aus heifsem Wasser krystallisirt zunächst diglykolsaures Salz (HEINTZ, *A.* 144, 91). — Man kocht Chloressigsäure zwölf Stunden lang mit Wasser und überschüssigem $Li(HO)$ (vielleicht ist Li_2CO_3 dazu verwendbar). Man fällt die eingedickte Lösung mit $Cu(NO_3)_2$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S (SCHREIBER).

Die freie Säure (aus dem Bleisalz mit H_2S gewonnen) bildet rhombische Prismen. Schmelzp.: 148°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Molekularbrechungsvermögen der wasserfreien Säure = 42,86 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 186). Zerfällt beim Destilliren zum Theil in Glykolsäure, Trioxymethylen, CO, CO_2 (HEINTZ, *A.* 128, 129). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° entsteht Glykolsäure; beim Erhitzen mit HJ zunächst Glykolsäure und dann Essigsäure (HEINTZ, *A.* 130, 257). Wird trokenes, diglykolsaures Calcium mit 6—8 Vol. H_2SO_4 auf 170—180° erhitzt, so entstehen CO und Trioxymethylen (HEINTZ, *A.* 138, 40). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Oxalsäure und Essigsäure (WÜRTZ). Mit PCl_5 erhält man Chloressigsäurechlorid.

Salze: SCHREIBER; HEINTZ, *J.* 1861, 441. — Von den Salzen der Alkalien krystallisiren die neutralen Salze schwer, lösen sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren leicht und sind in Wasser schwerer löslich. — $NH_4.C_4H_5O_5$. Monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,26 Thle. Salz (HEINTZ, *J.* 1859, 363). — $Li_2.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Löslich in 2,2 Thln. Wasser bei 18,5° (SCHREIBER). — $Na.C_4H_5O_5$. Kleine Tafeln (H.). — $K.C_4H_5O_5$. Rhombische Krystalle (H.). — $K.Na.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Unlöslich in Alkohol (H.). — $Mg.C_4H_4O_5 + 3H_2O$ (H.). — $Ca.C_4H_4O_5 + 6H_2O$. Krystallisirt aus heifser Lösung mit $3H_2O$ (HEINTZ, *A.* 130, 267); krystallisirt mit $1H_2O$, $4H_2O$ und $5H_2O$ (MOHS, *Z.* 1866, 497). — $Sr.C_4H_4O_5 + H_2O$ (H.); hält $4H_2O$ (S.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Löslich in 600 Thln. siedendem Wasser (S.). — $Zn.C_4H_4O_5$. Blättchen; krystallisirt in der Kälte mit $3H_2O$ in schiefen, rhombischen Prismen (H.). — $Pb.C_4H_4O_5$. In Wasser schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (H.). — $Cu.C_4H_4O_5$. Blauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (H.). — $Ag_2C_4H_4O_5$. Weifser, körniger Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{14}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. Beim Erhitzen von Chloressigester mit trockener Soda auf 180—200° (HEINTZ, *A.* 144, 95). Aus glykolsaurem Natrium, Chloressigester und absolutem Alkohol bei 140°, neben viel Glykolsäureester (HEINTZ, *A.* 147, 200). Erhitzt man Chloressigester und Glykolsäureester auf 200—210°, so bildet sich C_2H_5Cl und ein Ester $CH_2(OH).CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (?), der mit Aetzkalk nur Glykolsäure liefert. — Siedet bei 240° unter einiger Zersetzung. Schwerer als Wasser. Löst sich in kochendem Wasser. Wird durch Basen in Alkohol und Diglykolsäure zerlegt. Der destillirte Ester färbt sich mit alkoholischem NH_3 roth (charakteristisch).

Durch Eintröpfeln von koncentrirter, wässeriger Flusssäurelösung in die Lösung von diazoessigsauren Aethylester in wenig Aether erhielt CURTIUS (*J. pr.* [2] 38, 431) Diglykolsäurediäthylester, der unzersetzt bei 243—245° bei 710 mm siedete, sich mit alkoholischem NH_3 nicht roth färbte und durch Alkalien leicht verseift wurde.

Anhydrid $C_4H_4O_4 = O\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle O$. *B.* Bei der Destillation von Diglykolsäure im Vakuum oder beim Kochen derselben mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 190). — Seideglänzende spiefsige Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97°; Siedep.: 120° bei 12 mm. Schwer löslich in Aether.

Dichlorglykolsäure $C_2H_2Cl_2O_3 = OH.CCl_2.CO_2H$. Dialkylderivate dieser Säure entstehen beim Behandeln von Oxalsäureestern mit 1 Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, *A.* 254, 18). $C_3H_7O.CO.CO.OC_3H_7 + PCl_5 = C_3H_7O.CCl_2.CO_2.C_3H_7 + POCl_3$. Dieselben lassen sich meist, im Vakuum, unzersetzt überdestilliren; beim Kochen an der Luft zerfallen sie aber in Alkylchlorid und Chlorglyoxalsäureester. $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3 = CH_3Cl + CClO.CO_2.CH_3$. Mit Natriumalkoholaten entstehen Aether einer Säure $C_2H_4O_5.CH_3O$. $CCl_2.CO_2.CH_3 + 2CH_3O.Na = (CH_3O)_3.C.CO_2.CH_3 + 2NaCl$. Beim Erwärmen mit entwässerter Oxalsäure entstehen Oxalsäureester. $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3 + C_2H_2O_4 = C_2O_4(CH_3)_2 + 2HCl + CO_2 + CO$.

Dimethylester $C_4H_6Cl_2O_3 = CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 179—181°; 72° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,35911 bei 20°/4° (A., SCH.).

Diäthylester $C_6H_{10}Cl_2O_3 = C_2H_5O.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Zerfällt, bei der Destillation, an der Luft, in C_2H_5Cl und das Chlorid $C_2H_5O.CO.COCl$. Siedep.: 85° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,23155 bei 20°/4° (A., SCH.).

Dipropylester $C_8H_{14}Cl_2O_3 = C_3H_7O.CCl_2.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 107° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,15226 bei 20°/4° (A., SCH.).

Diisobutylester $C_{10}H_{18}Cl_2O_3 = C_4H_9O.CCl_2.CO_2.C_4H_9$. Flüssig. Siedep. 128° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,09482 bei 20°/4° (A., Sch.).

Diisoamylester $C_{12}H_{22}Cl_2O_3 = C_5H_{11}O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 157° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,08044 bei 20°/4° (A., SCH.).

Bromglykolsäure (?) siehe dibromessigsaures Silber S. 479.

2. Oxypropionsäure, Propanolsäure $C_3H_6O_3$.

1. ***α-Oxypropionsäure, 2-Propanolsäure (gewöhnliche, inaktive Aethylidenmilchsäure)*** $CH_3.CH(OH).CO_2H$. *V.* Im Opium (SMITH, *J.* 1865, 633; BUCHANAN, *B.* 3, 182). Im normalen und pathologischen Harn (BERZELIUS u. A.). — *B.* Bei der „Milchsäuregährung" von Milch-, Rohr-, Traubenzucker (FRÉMY, *A.* 31, 188; BOUTRON, FRÉMY, *A.* 39, 181), daher auch im Sauerkraute, im Magensafte u. s. w. Aus Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 75, 27 u. 42). Bei der Oxydation von Propylenglykol (WÜRTZ, *A.* 105, 206; 107, 192). Durch Kochen von α-Chlorpropionsäure (oder α-Brompropionsäure) (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 285) mit Alkalien (WÜRTZ). Bei der Reduktion von Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit Natriumamalgam, HJ (WISLICENUS, *A.* 126, 227), oder mit Zink (DEBUS, *A.* 127, 332). Auch beim Stehen von Brenztraubensäure mit koncentrirter Blausäure und wenig Salzsäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 327). Aldehydhydrocyanid $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$ ist identisch mit dem Nitril der Milchsäure. Daher entsteht diese Säure aus Aldehydäthylchlorid mit K(CN) bei 100° und Zerlegen des Produktes mit Aetzkali oder beim Stehenlassen eines Gemenges von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure, in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 128, 13 u. 22). Beim Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol. Wasser auf 200° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 159, 247). Beim Kochen von Traubenzucker mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, *B.* 4, 346) (s. Glykose). Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Barythydrat auf 150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 25, 289). Beim Erwärmen von Milchzucker mit Kalilauge auf 40° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 503). Bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker, schon in der Kälte (KILIANI, *B.* 15, 701), von Natronlauge oder Baryt auf Lävulose (SOROKIN, *Ж.* 17, 368). Beim Schmelzen von Glycerin mit Aetzkali (HERTER, *B.* 11, 1167). Entsteht, neben Ameisensäure und Oxalsäure, beim Kochen von Glycerinsäure mit Kali (DEBUS, *A.* 109, 229). $2C_3H_6O_4 + H_2O = C_3H_6O_3 + CH_2O_2 + C_2H_2O_4 + H_4$. Entsteht, neben Ameisensäure, beim Erhitzen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ mit Kali auf 205—220° (HERRMANN, TOLLENS, *B.* 18, 1335). — *D.* Die Milchsäuregährung des Zuckers geht nur in einer neutralen Lösung vor sich. Daher setzt man dem gährenden Gemisch Kreide oder Zinkweifs zu. 6 Thle. Rohrzucker werden mit $^1/_{144}$ Thl. Weinsäure in 35 Thln. siedendem Wasser gelöst. Nach zwei Tagen fügt man $^1/_{18}$ Thl. faulen Handkäse, 8 Thle. saure Milch und $2^1/_2$ Thle. Zinkweifs hinzu. Die Mischung bleibt acht bis zehn Tage lang, unter häufigem Umrühren, bei 40—45° stehen. Dann wird alles zum Kochen erhitzt, filtrirt und das ausgeschiedene Zinksalz aus Wasser umkrystallisirt. Man zerlegt es durch H_2S und trennt die freie Milchsäure vom beigemengten Mannit durch Ausschütteln mit Aether (BENSCH, *A.* 61, 174; LAUTEMANN, *A.* 113, 242). — Man mengt: 3 Thle. Milchzucker mit $^1/_2$—$^3/_4$ Thl. kleberreichem Mehl, ein bis zwei Esslöffel voll Bierhefe, 6 Thle. krystallisirter Soda und 36 Thln. Wasser. Ist die Gährung im Gange, so wird Rohrzucker nachgegeben (HARZ, *J.* 1871, 561). Vgl. Darstellung der Buttersäure (S. 421). — Man erhitzt ein Gemenge von 500 g Rohrzucker, 250 g H_2O und 10 ccm Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) drei Stunden lang auf 50°, lässt erkalten und setzt, unter Abkühlen, in Portionen von 50 ccm 400 ccm Natronlauge (1 Thl. NaOH, 1 Thl. H_2O) hinzu. Die Flüssigkeit wird nun auf 60—70° erwärmt, bis sie nicht mehr FEHLING'sche Lösung reducirt, dann abgekühlt und mit der zur Neutralisation des Natrons erforderlichen Menge Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen von Glaubersalzkrystallen beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfates. Nach 12—24 stündigem Stehen fällt man alles Natriumsulfat durch Alkohol (von 93%), sättigt die Hälfte der Flüssigkeit mit $ZnCO_3$, filtrirt kochend heifs und giebt zum Filtrate die andere Hälfte der alkoholischen Lösung. Nach 36 stündigem Stehen wird das gefällte Zinklaktat abfiltrirt (KILIANI, *B.* 15, 699, vgl. *B.* 15, 136). — Darstellung im Grofsen: JACQUEMIN, *Bl.* [3] 5, 295.

Gährungsmilchsäure besteht aus Rechts- und Linksmilchsäure. Durch Krystallisiren des neutralen Strychninsalzes kann dieselbe in Rechts(+)- und Links(—)-Milchsäure gespalten werden (PURDIE, WALKER, *Soc.* 61, 757). Erst krystallisirt das

Salz der —Milchsäure. Vermischt man die Lösungen gleicher Moleküle des + und —milchsauren Zinks, so scheidet sich das schwerer lösliche Salz der inaktiven Gährungsmilchsäure aus (PH., W., *Soc.* 61, 764).

Syrup. Erstarrt nicht bei —24°. Spec. Gew. = 1,2485 bei 15°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 191; des Na- und K-Salzes: O., *Ph. Ch.* 1, 100, 103. Mischt sich mit Alkohol und Wasser. Löst sich wenig in Aether. Wandelt sich bei 140°, und auch schon bei längerem Stehen in der Kälte, in das Anhydrid $C_6H_{10}O_5$ um. Zerfällt beim Destilliren in H_2O, Laktid, Aldehyd, CO und CO_2. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 130° entstehen Aldehyd und Ameisensäure (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). $C_3H_6O_3 = C_2H_4O + CH_2O_2$. Beim Erwärmen mit 5—6 Thln. Vitriolöl entweicht reines Kohlenoxyd (PELOUZE, *A.* 53, 121). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methandisulfonsäure gebildet. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und CO_2 (DOSSIOS, *Z.* 1866, 451; CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1867, 477); mit Braunstein (oder PbO_2) und H_2SO_4 erhält man Aldehyd und CO_2 (LIEBIG); mit Braunstein und HCl: Aldehyd und Chloral (STÄDELER, *A.* 69, 333). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; mit $KMnO_4$ entsteht Brenztraubensäure. Bei der Elektrolyse von koncentrirter Kaliumlaktatlösung werden Aldehyd und CO_2 gebildet (KOLBE, *A.* 113, 244). Von HJ wird Milchsäure zu Propionsäure reducirt. Verbindet sich mit koncentrirter HBr zu α-Brompropionsäure. Brom wirkt bei 100° völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, *A.* 120, 227). Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester. Bei der trockenen Destillation des Calciumlaktates entweichen: CO_2, C_2H_4 und C_3H_6 (GOSSIN, *Bl.* 43, 49). Bei vorsichtigem Erhitzen von Calciumlaktat mit viel $Ca(OH)_2$ wird Aethylalkohol gebildet (HANRIOT, *Bl.* 43, 417; 45, 80). Bei raschem Erhitzen von Calciumlaktat mit überschüssigem Natronkalk werden Essigsäure und daneben Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren gebildet. Erhitzt man Calciumlaktat mit (3 Thln.) KHO auf 280°, so entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, wenig Buttersäure und feste Fettsäuren (HOPPE, *H.* 3, 352). Milchsäure wird von Kali bei 215—220° wenig zersetzt; oberhalb 220° entsteht Oxalsäure (HERRMANN, TOLLENS, *B.* 18, 1336). PCl_5 und Calciumlaktat liefern α-Chlorpropionsäurechlorid. — Milchsaurer Kalk geht, mit faulem Käse in Berührung, in Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlensäure (vgl. PASTEUR, *J.* 1862, 477). Bei Gegenwart von Spaltpilzen entstehen Propionsäure (FITZ, *B.* 11, 1898; *B.* 12, 479; STRECKER, *A.* 92, 80), Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäure (FITZ, *B.* 13, 1309). Bei der Gährung von Calciumlaktat durch das PASTEUR'sche Buttersäureferment erhält man Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und etwas Aethylalkohol (FITZ, *B.* 13, 1310). Bei der Gährung von milchsaurem Kalk durch Bacillen des malignen Oedems (in einer Wasserstoffatmosphäre) entstehen Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure (KERRY, FRÄNKEL, *M.* 12, 350). An der Sonne und bei Luftzutritt zersetzt sich Calciumlaktat unter Bildung von Alkohol und Calciumacetat; in Gegenwart von Quecksilbersalzen wird Butyrat gebildet (DUCLAUX, *Bl.* 47, 385).

Nachweis und Bestimmung. Die zu untersuchende Substanz wird mit H_2SO_4 angesäuert und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und entfernt aus der filtrirten, wässerigen Lösung, durch wenig Bleiessig, die vorhandene Schwefelsäure. Dann versetzt man mit mehr Bleiessig und fügt so lange alkoholisches Ammoniak (Alkohol von 90%, 10% NH_3 haltend) hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Derselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Er hält 78,5% PbO, entsprechend der Formel $3PbO.2C_3H_6O_3$ (PALM, *Fr.* 22, 223; 26, 34).

Salze (Laktate): ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* 63, 88; BRÜNING, *A.* 104, 192. — Das Ammoniaksalz ist unkrystallisirbar und verliert in der Wärme NH_3. — $Na.C_3H_5O_3$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Amorph, zerfließlich. Trägt man in das geschmolzene Salz (bei 130—150°) Natrium ein, so entsteht das zweibasische Salz $C_3H_4Na_2O_3$, eine zerfließliche Masse, löslich in absolutem Alkohol, welche durch Wasser in NaOH und $CH_3.CH(OH).CO_2Na$ zerfällt (WISLICENUS, *A.* 125, 49). — $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Löslich in 28 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystallkörner, löslich in 9,5 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Bei 250—270° verliert das trockene Calciumlaktat 1 Mol. H_2O und geht in $Ca.C_6H_8O_5 = O(C_2H_4.CO_2)_2Ca$ (= dilaktylsaures Salz?) über, das in Alkohol viel schwerer löslich ist als Calciumlaktat (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 114). Bei der trockenen Destillation von Calciumlaktat entstehen Akrylsäure, Phenol u. a. (CLAUS, *A.* 136, 287). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3 + 2H_2O$. Wawellitartige Krystalle. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2Na.C_3H_5O_3 + 2H_2O$. Körner (STRECKER). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2K.C_3H_5O_3$. (Monokline?) Oktaëder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt

Calciumlaktat (STRECKER, *A.* 91, 352). — $Cl.Ca.C_3H_5O_3 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (E., M.). — Doppelsalz mit Calciumformiat $CHO_2.Ca.C_3H_5O_3 + CaCl_2 + 10H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, *A.* 188, 329). — $Sr(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Körner. — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Krystalle. — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Krystallisirt sehr langsam in kleinen Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 130° (H. MEYER, *B.* 19, 2454). Leicht löslich in Wasser und Glycerin, unlöslich in absol. Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krusten rhombischer Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 405). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Thln. Wasser bei 8° (BUFF, *A.* 140, 160); in 55,97 Thln. bei 10° (WISLICENUS, *A.* 126, 228); in 53 Thln. bei 15° (STRECKER, *A.* 105, 316); in 6 Thln. kochendem Wasser; fast unlöslich in Alkohol. Geht, beim Behandeln mit Alkohol, zum Theil in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ über, das an der Luft zerfliefst und wieder das krystallisirte Salz (mit $3H_2O$) bildet (KLIMENKO, *Ж.* 12, 98). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2NH_3$. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2Na.C_3H_5O_3 + 2H_2O$ (STRECKER). — $Cd(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 10 Thln. kaltem und in 8 Thln. kochendem Wasser (E., M.). — $Hg_2(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (BRÜNING); wird durch Kochen von wässeriger Milchsäure mit HgO erhalten, wobei Aldehyd entweicht. Durch Versetzen von Natriumlaktat mit $Hg_2(NO_3)_2$ erhielten E. und M. rothe Krystalle $Hg_2(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$, schwer löslich in Wasser. — $Al(C_3H_5O_3)_3$. Trikline Oktaëder (aus Alkohol) (H. MEYER, *B.* 19, 2455). — $Al(C_3H_5O_3)_3 + AlNa_3(C_3H_4O_3)_3 + 5H_2O$. Prismen und Tafeln (MEYER). — $Sn.C_3H_4O_3$. Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Fällen von $Na.C_3H_5O_3$ mit $SnCl_2$ erhalten. — $Pb(C_3H_5O_3)_2$. Gummi, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_3H_4O_3$ (MOLDENHAUER, *A.* 131, 333). — $C_3H_5O_3.Bi.C_3H_4O_3$. Körnige Krystalle (ENGELHARDT, *A.* 65, 367; BRÜNING). — $(UrO).C_3H_5O_3$. Hellgelbe, leicht lösliche Krusten. — $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. — $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. *D.* Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure oder giebt dem Milchsäuregemisch, während der Gährung, Eisenfeile zu. — Man versetzt das Baryumsalz mit $FeSO_4$ und fällt das Filtrat mit Alkohol. — Hellgelbe Nadeln; löslich in 48 Thln. Wasser bei 10° und in 12 Thln. kochendem. Unlöslich in sehr starkem Alkohol. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Löslich in 6 Thln. kaltem und in 2,2 Thln. kochendem Wasser; in 115 Thln. kaltem, in 26 Thln. kochendem Alkohol. Zerfällt bei 200–210° in CO_2, Aldehyd und Laktid (ENGELHARDT, *A.* 70, 249). — $Cu.C_3H_4O_3$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (KLIMENKO, *Ж.* 12, 97). Nadeln; löslich in 20 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in kaltem. Schmilzt bei 100°.

Die Ester werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie verbinden sich mit Chlorcalcium (SCHREINER, *A.* 197, 12).

Methylester $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH_3$. Siedep.: 144,8 (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1180 bei 0°; = 1,0898 bei 19°; = 1,0280 bei 80°; = 1,0176 bei 90° (SCHREINER).

Aethylester $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von Calciumlaktat mit ätherschwefelsaurem Kalium (STRECKER, *A.* 91, 355). Aus Milchsäure, die vorher auf 140–150° erhitzt wurde (BRÜGGEN, *A.* 148, 227), und absolutem Alkohol bei 170° (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 102). Man leitet den Dampf von absolutem Alkohol in, auf 170 bis 180° erhitzte, Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 125, 58). — Flüssig. Siedep.: 154,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0546 bei 0°; = 1,0308 bei 19°; = 0,9854 bei 60°; = 0,9531 bei 91° (SCHREINER). Mit Wasser mischbar. Molek.-Verbrennungswärme = 656,010 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 136). — $4(C_2H_5.C_3H_5O_3) + CaCl_2$. Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureester (STRECKER).

Chloral verbindet sich mit Milchsäureester zu $CCl_3.CH(OH)O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (?), einer zähen Flüssigkeit, welche mit PCl_5 ein nicht flüchtiges Oel **Milchtetrachloräthylsäureäthylester** $CCl_3.CHCl.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (spec. Gew. = 1,42 bei 11°) liefert (HENRY, *J.* 1874, 511).

Isopropylester $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5O_3.C_3H_7$. Siedepunkt: 166–168° (SILVA, *Bl.* 17, 97).

Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH(CH_3).CO_2.H$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure auf 130–140° (PELOUZE, *A.* 53, 114; ENGELHARDT, *A.* 70, 242), und auch schon beim Stehen in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 164, 181). Aus Kaliumlaktat und α-Brompropionsäure bei 100–120° (BRÜGGEN, *Z.* 1869, 338). — Blassgelbe, amorphe Masse, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei 250–260° in CO, CO_2, Aldehyd, Laktid und Citrakonsäure. Einbasische Säure, deren Salze höchst unbeständig sind. Geht, mit Alkalien in Berührung, sofort in Milchsäure über. Ammoniakgas, in die ätherische Lösung geleitet, giebt einen Niederschlag von Ammoniumlaktat, während Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ in Lösung bleibt.

Laktid $(C_3H_4O_2)_2 = \frac{CO.O.CH.CH_3}{CH_3.CH.O.CO}$. *B.* Bei der Destillation von Milchsäure (J. GAY-LUSSAC, PELOUZE, *A.* 7, 43; PELOUZE, *A.* 53, 116; ENGELHARDT, *A.* 70, 243, 245). — *D.* Man leitet anhaltend trockene Luft durch, auf 150° erhitzte, Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 167, 318). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 124,5° (WISLICENUS); Siedep.: 255° bei 757 mm (HENRY, *B.* 7, 755). In kaltem Wasser kaum löslich; geht, lange mit Wasser in Berührung, in Milchsäure über. Sehr schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Trockenes Ammoniakgas erzeugt Laktamid.

Methyläthersäure (**Methoxylpropionsäure**) $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$. *B.* Der Methylester dieser Säure $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.CH_3$ entsteht aus Dinatriumlaktat $Na_2.C_3H_4O_3$ und CH_3J (WISLICENUS, *A.* 125, 53), neben dem Na-Salze $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.Na$. Der Aethylester entsteht aus α-Brompropionsäureäthylester und $CH_3.ONa$ (SCHREINER, *A.* 197, 13). — Die freie Säure bildet einen Syrup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt. — Das Silbersalz $Ag.C_4H_7O_3$ ist amorph, leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_5H_{10}O_3 = C_4H_7O_3.CH_3$. Siedep.: 135—138° (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 343).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 135,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9906 bei 0°; = 0,9765 bei 18°; = 0,9280 bei 66°; = 0,8002 bei 94° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethyläthersäure (**Aethoxylpropionsäure**) $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Natriumalkoholat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben CH_2J_2 und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* 114, 204; 118, 325). — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt bei 195—198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch $CaCl_2$ u. s. w. ölig abgeschieden. Zerfällt mit konc. HJ, bei 100°, in C_2H_5J und Milchsäure, resp. Propionsäure.

Salze: BUTLEROW, *A.* 114, 207; MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *Ж.* 12, 454; *A.* 208, 339. Elektrisches Leitungsvermögen des Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 100, 103. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate. Ist bei 100° wasserfrei; leicht löslich in Wasser. — Das Zinksalz ist gummiartig. — $Ag.\bar{A}$ (charakteristisches Salz). Sehr feine, seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Milchsäureäthylester mit Kalium und C_2H_5J (WÜRTZ, FRIEDEL). — Flüssig. Siedep.: 155° (i. D.) bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,9498 bei 0°; = 0,9326 bei 19°; = 0,8862 bei 64°; = 0,7804 bei 94° (SCHREINER, *A.* 197, 21). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Alkohol und milchäthyläthersaures Salz.

Tetrachloräthyläthersäure $C_5H_6Cl_4O_3$. **Aethylester** $C_7H_{10}Cl_4O_3 = CH_3.CH(O.C_2HCl_4).CO_2.C_2H_5$ siehe S. 554.

Isopropyläthersäure $CH_3CH(OC_3H_7).CO_2H$. **Isopropylester** $C_9H_{18}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_3H_7$. *B.* Aus Milchsäureisopropylester, Natrium und Isopropyljodid (SILVA, *Bl.* 17, 97).

Salpetermilchsäure (**Nitromilchsäure**) $C_3H_5NO_5 = CH_3.CH(O.NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Milchsäure in einem Gemisch von konc. HNO_3 und H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,35 bei 13°. In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blausäure und Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1837). $C_3H_5NO_5 = HCN + C_2H_2O_4 + H_2O$.

Methylester $C_4H_7NO_5 = C_3H_4NO_5.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (VARDA, *G.* 21 [2] 359). — Flüssig. Siedep.: 85—87° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,2488 bei 7°.

Aethylester $C_5H_9NO_5 = CH_3.CH(NO_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Flüssig; siedet unzersetzt bei 178°. Spec. Gew. = 1,1534 bei 13°.

Essigmilchsäure (**Acetoxylpropionsäure**) $C_5H_8O_4 = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *V.* Im Fleischextrakt (SIEGFRIED, *B.* 22, 2712). — *B.* Das Zinksalz entsteht, in geringer Menge, beim Kochen einer wässerigen Lösung von milchsaurem (oder paramilchsaurem) und essigsaurem Zink (SIEGFRIED). Durch Erhitzen des Aethylesters (s. d.) mit dem doppelten Volumen Wasser zwei bis drei Stunden lang auf 150° (WISLICENUS, *A.* 125, 60). — Freie Nadeln. Schmelzp.: 166—167° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Kann nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden. Wird beim Aufbewahren allmählich unlöslich in Alkohol und schmilzt dann auch bei 300° noch nicht. Zerfällt, anhaltend mit Wasser gekocht, schneller beim Behandeln mit Basen, in Essigsäure und Milchsäure. Die Salze zersetzen sich sehr leicht.

$Na.C_5H_7O_4$. Krystallinisch. — $Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2$. Gummiartig;

löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; zerfällt in wässeriger Lösung sehr leicht in milchsaures und essigsaures Zink. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_7H_{12}O_4 = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 125, 58). — Flüssig. Siedep.: 177° bei 733 mm; spec. Gew. = 1,0458 bei 17°. Mit Wasser nicht mischbar.

Buttermilchsäureäthylester $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CH(C_4H_7O_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumbutyrat, in alkoholischer Lösung (WÜRTZ, *A.* 112, 235). — Siedep.: 208°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

β-Chlormilchsäure $C_3H_5ClO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$. *A.* Aus der Verbindung von Chloraldehyd mit Cyanaldehyd beim Behandeln mit HCl (GLINSKY, *Z.* 1870, 515; FRANK, *A.* 206, 344). Durch Addition von HCl an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ oder von HClO an Akrylsäure (MELIKOW, *Ж.* 13, 157). Bei der Oxydation von Epichlorhydrin C_3H_5ClO (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 193) oder von Monochlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ mit Salpetersäure. — Glänzende rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1880, 775) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 78° (MELIKOW). Verflüchtigt sich weder für sich, noch mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Natron Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ und mit Silberoxyd Glycerinsäure $C_3H_6O_4$. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°. Liefert mit NH_3 β-Amidomilchsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Aldehyd, CO_2 und HCl (ERLENMEYER, *B.* 13, 309).

Salze: FRANK. — Die Salze krystallisiren meist gut, bis auf das Baryum- und Bleisalz, die äufserst löslich sind. — $Ca(C_3H_4ClO_3)_2 + 3H_2O$. Tafeln oder Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; sehr leicht löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz ist in Alkohol unlöslich (M.). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rosenrothe Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Seideglänzende, grüne Blättchen. — Ag.Ā. Seideglänzende Krystallbüschel. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in AgCl, CO_2 und Aldehyd (GLINSKY).

Methylester $C_4H_7ClO_3 = C_3H_4ClO_3.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (FRANK, *A.* 206, 347). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.

Aethylester $C_5H_9ClO_3 = C_3H_4ClO_3.C_2H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 205° (FRANK).

Dichlormilchsäure $C_3H_4Cl_2O_3 = CHCl_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd, HCN und Salzsäure (GRIMAUX, ADAM, *B.* 10, 903). — *D.* Das Gemenge von Dichloracetaldehyd und Blausäure bleibt 15 Stunden kalt stehen, dann erhitzt man es 8 Stunden lang im Wasserbade, giebt hierauf das doppelte Volumen Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun im Vakuum destillirt und der Rückstand durch alkoholfreien Aether ausgezogen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29). — Zerfliefsliche Tafeln. Schmelzp.: 76,5—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in NaCl, CO_2 und Chloracetaldehyd.

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_3 = C_3H_3Cl_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 30). Entsteht auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Trichlormilchsäureester (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 88). — Siedep.: 219—222° (GRIMAUX, ADAM). Nach RUDNEW (*Ж.* 7, 162) siedet der so dargestellte Ester bei 205—206° unter starker Zersetzung.

Trichlormilchsäure $C_3H_3Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Digeriren von Chloralhydrocyanid mit konc. Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 79). Trichlormilchsäureäthylidenester s. Chloral. — *D.* Man übergiefst 1 Thl. rohes Chloralhydrocyanid mit 2 Thln. Salzsäure und leitet, ohne abzukühlen, Salzsäuregas ein, bis klare Lösung erfolgt, dann digerirt man auf dem Wasserbade, bis alle Blausäure verschwindet, verdunstet die Lösung und zieht den Rückstand mit 2 Thln. Aether aus (PINNER, *B.* 17, 1997). — Prismen. Schmelzp.: 105—110° (P., B.); 115—118° (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 132). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 194. Löst sich in Aether. Wird durch Alkalien in Chloral und Ameisensäure gespalten. Liefert, bei der Einwirkung von Basen, Derivate des Glyoxals. So entsteht bei der Einwirkung von NH_3: Glykosin $C_6H_6N_4$, von NH_3O: Glyoxin $C_2H_4N_2O_2$, von Phenylhydrazin: Glyoxalphenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Harnstoff wird Acetylenharnstoff gebildet. Die Salze können nur in der Kälte erhalten werden. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in Dichloracetaldehyd, CO_2 und NaCl.

$NH_4.C_3H_2Cl_3O_3$. Krystallrinden. — $K.C_3H_2Cl_3O_3$. Prismen.

Methylester $C_4H_5Cl_3O_3 = C_3H_2Cl_3O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 98—100° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 125).

Aethylester $C_5H_7Cl_3O_3 = C_3H_2Cl_3O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloralid mit Alkohol im Rohr (WALLACH, *A.* 193, 8). Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PINNER,

Bischoff, *A.* 179, 83). — *D.* Man löst 3 Thle. Chloralhydrocyanid in 1 Thl. Alkohol, leitet Salzsäuregas ein und digerirt, solange die Lösung, beim Behandeln mit Natron, noch Blausäurereaktion zeigt. Dann giefst man die Lösung in die vierfache Menge kalten Wasser und saugt den gefällten Trichlormilchsäureester ab. Den Rest des Esters gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (Pinner, *B.* 18, 754). — Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Siedep.: 233—237°. Siedep.: 110—113° bei 12 mm (Anschütz, Haslam). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar (Claisen, Antweiler, *B.* 13, 1940). Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester mit Natron oder Baryt entstehen Tartronsäure $C_3H_4O_5$ und Dichloressigsäure. Wird in alkoholischer Lösung, durch Zink und Salzsäure, zu Dichlormilchsäureester und Chlorakrylsäureester reducirt (Pinner, Bischoff); nach Rudnew erhält man Chlor- und Dichlormilchsäureester.

Propylester $C_6H_9Cl_3O_3 = C_3H_2Cl_3O_3.C_3H_7$. Oel. Siedep.; 248—250°; 115—117° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,51628 bei 20°/4° (Anschütz, Haslam).

Isobutylester $C_7H_{11}Cl_3O_3 = C_3H_2Cl_3O_3.C_4H_9$. Dickflüssig. Siedep.: 236—238°; 111 bis 112° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,53216 bei 20°/4° (Anschütz, Haslam).

Aethyläthertrichlormilchsäure-Aethylester $C_7H_{11}Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OC_2H_5)CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen von Tetrachlorpropionylchlorid $CCl_3.CHCl.COCl$ mit Aethylalkohol (Anschütz, Haslam, *A.* 253, 134). — Flüssig. Siedep.: 128—130° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,34115 bei 20°/4°.

Essigtrichlormilchsäure $C_5H_5Cl_3O_4 = CCl_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid (Pinner, Fuchs, *B.* 10, 1061). — Krystallisirt gut aus Benzol. Schmelzp.: 65°.

β-**Brommilchsäure** $C_3H_5BrO_3 = CH_2Br.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Addition von HBr an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (Melikow, *Ж.* 14, 223; *B.* 13, 958). — Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Aether.

β-**Brom-*α*-Aethyläthermilchsäure** $CH_2Br.CH(OC_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_7H_{13}BrO_3 = CH_2Br.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus *αβ*-Dibrompropionsäureäthylester und (1 Mol.) Natriumäthylat (Michael, *Am.* 9, 121). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 202—204°.

Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$) 1. ***αβ*-Säure** $CH_2Br.CBr(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Akroleïnbromid $CH_2Br.CHBr.CHO$ mit verdünnter HNO_3 in der Kälte, neben einer flüssigen, in CS_2 löslichen Säure (Linnemann, Penl, *B.* 8, 1101). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in CS_2, leicht löslich in Wasser.

2. ***ββ*-Säure** $CHBr_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromaldehydhydrocyanid $CHBr_2.CHO.HCN$ mit starker Salzsäure (Pinner, *B.* 7, 1501). — Nicht krystallisirbar.

Isomere (?) Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom: s. Dibrombrenztraubensäure.

β$_3$-**Tribrommilchsäure** $C_3H_3Br_3O_3 = CBr_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus Bromal, Blausäure und Salzsäure (Pinner, *B.* 7, 1501). — *D.:* Wallach, *A.* 193, 50. — Krystalle. Schmelzp.: 141—143°. Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_7Br_3O_3 = C_3H_2Br_3O_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 44—46° (Wallach, *A.* 193, 52).

β-**Jodmilchsäure** $C_3H_5JO_3 = CH_2J.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus *β*-Chlormilchsäure und KJ bei 60° (Glinsky, *B.* 6, 1257). — Schmelzp.: 84—85°. — Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln.

Dilaktylsäuren $C_6H_{10}O_5$. 1. ***Einbasische Säure*** $CO_2H.CH(CH_3).O.CO.CH(OH).CH_3$.

Aethylester $C_8H_{14}O_5 = C_6H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Aus *α*-Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumlaktat in alkoholischer Lösung bei 100° (Würtz, Friedel, *A. ch.* [3] 63, 112). — Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,134 bei 0°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Alkohol und Milchsäure.

2. ***Zweibasische Dilaktylsäure*** $O[CH(CH_3).CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus *α*-Chlorpropionsäureester mit Natriummilchsäureester $CH_3.CH(ONa).CO_2.C_2H_5$ bei 110—120° (Brüggen, *A.* 148, 224). — Siedet im Vakuum bei 190°. Wird von wässerigem koncentrirten Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milchsäure und Aethyläthermilchsäure. Aetherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid $C_8H_{15}NO_4 = (CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).O.CH(CH_3).CO.NH_2$ (?), das sich nicht in Wasser löst und, beim Kochen mit Aetzkali, in Milchsäure und Aethyläthermilchsäure zerfällt.

Der Bildung nach käme diesem Ester folgende Formel zu: $O[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$ und mithin dem daraus gebildeten Amid $C_8H_{15}NO_4$ die oben angegebene Formel. Es ist aber dann sehr eigenthümlich, dass beim Behandeln dieses Esters mit alkoholischem

Kali ein äthyläthermilchsaures Salz entsteht, während man doch die Entstehung eines milchsauren Salzes erwarten sollte. $O[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2KOH + H_2O = 2C_2H_6O + 2CH_3.CH(OH).CO_2K$. Statt dessen erfolgt folgende Spaltung: $O[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2KOH = C_2H_6O + CH_3.CH(OH).CO_2K + CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2K$. BRÜGGEN ertheilt daher dem Ester die Formel: $C_2H_5O.CH(CH_3).CO.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

Dieselbe (?) ***Dilaktylsäure*** entsteht beim Erhitzen von milchsaurem Kalk auf 280° (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 114; TANATAR, TSCHELIBIEW, *Ж.* 22, 107). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 105—107°. Leicht löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Benzol. — $K.C_6H_9O_5$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 130°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.C_6H_8O_5 + 3H_2O$ (bei 160°). Amorph.

Dimethylester $C_8H_{14}O_5 = C_6H_8O_5(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,1578 bei 20° (T., TSCH.).

Trilaktylsäurediäthylester $C_{13}H_{22}O_7 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 & \\ O & CH_3 \\ CH_3.CH.CO_2.CH.CO_2.C_2H_5 & \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Laktid und Aethyläthermilchsäureäthylester bei 140° (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 101). — Dickflüssig; Siedep.: 270°. Zerfällt durch Kali in Alkohol und Milchsäure.

2. ***Paramilchsäure (Rechtsmilchsäure, Fleischmilchsäure).*** *V.* In der Flüssigkeit des Muskelfleisches (LIEBIG, *A.* 62, 326). Im Blute des Menschen und der Thiere (GAGLIO, *J. Th.* 1886, 135; BERLINERBLAU, *J. Th.* 1887, 145). In der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 123, 354). Im Harn bei Phosphorvergiftung (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 138) und nach anstrengendem Marsche (COLASANTI, MOSCATELLI, *G.* 17, 548). — *B.* Bei der Gährung des Inosits mit faulem Käse (HILGER, *A.* 160, 335; vgl. dagegen VOHL, *B.* 9, 984). Bei der Gährung von Dextrin, Rohr-, Trauben- oder Milchzucker, in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines entsteht, neben gewöhnlicher Milchsäure, zuweilen Fleischmilchsäure (MALY, *B.* 7, 1567). Bei der Gährung von Traubenzucker durch den Mikrococcus acidi paralactici (NENCKI, SIEBER, *M.* 10, 535). Bei mehrwöchentlichem Stehen von gewöhnlichem milchsauren Ammoniak mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen) entsteht Rechtsmilchsäure (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 2720). Das im Harn vorkommende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Säure Fleischmilchsäure. — *D.* Aus Fleischextrakt. Die Mutterlauge von der Darstellung des Kreatins wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man bindet die rohe Säure an Blei, zerlegt das Bleisalz durch H_2S und neutralisirt mit Zinkoxyd. Die bis zur Krystallhaut verdampfte Lösung des Zinksalzes wird mit dem 4—5fachen Vol. Alkohol gefällt. — **Oder:** man löst 1 Thl. Fleischextrakt in 4 Thln. warmem Wasser und fällt mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90%. Das Filtrat vom zähen Niederschlag verdunstet man zum dünnen Syrup und fällt mit dem drei- bis vierfachen Vol. Alkohol. Man verdunstet nun abermals, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus u. s. w. (WISLICENUS; KLIMENKO, *Ж.* 12, 17).

Quantitative Bestimmung der Milchsäure im Fleisch: BÖHM, *J. Th.* 1880, 88.

Syrup. Drehungsvermögen = +3,5° (W.). Verhält sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Ameisensäure und Aldehyd. Wird von Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure, aber nicht zu Malonsäure $C_3H_4O_4$ oxydirt (WISLICENUS). (DOSSIOS [*Z.* 1866, 449] erhielt bei der Oxydation von roher Fleischmilchsäure Malonsäure.) Geht bei gewöhnlicher Temperatur, in einer trockenen Atmosphäre, in ein Anhydrid über, welches stark nach links dreht. Beim Erhitzen auf 150° entsteht gewöhnliches Laktid, und es kann daher die Paramilchsäure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden (STRECKER, *A.* 105, 313).

Die Salze der Fleischmilchsäure (ENGELHARDT, *A.* 65, 359) sind in Wasser löslicher als jene der Gährungsmilchsäure. Sie sind sämmtlich linksdrehend.

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ (ENGELHARDT). Hält $4\frac{1}{2}H_2O$ (WISLICENUS). Krystallisirt aus Wasser mit $5H_2O$; die Krystalle mit $5H_2O$ gehen aber, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in das Salz mit $4H_2O$ über. Löslich in 12,4 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser oder Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. (wasserhaltiges) Salz löst sich in 17,5 Thln. Wasser von 14—15° und in 964 Thln. siedendem Alkohol (von 98%) (W.). Die wässerige Lösung des Zinksalzes giebt mit Alkohol einen Niederschlag $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$; durch Umkrystallisiren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KLIMENKO). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4.C_3H_5O_3 + 2H_2O$ (PURDIE, WALKER, *Soc.* 61, 763). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln (K.).

Aethylester. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Aethyljodid oder durch Erhitzen von Paramilchsäure mit Alkohol auf 170° wird der Aethylester der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure erhalten. Nur zeigt derselbe ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -14,19°$ (KLIMENKO).

3. ***Linksmilchsäure.*** *B.* Bei der Gährung der alkalischen Lösungen von Rohr-, Trauben- oder Milchzucker oder von Glycerin durch den Bacillus acidi laevolactici SCH. bei 36° (SCHARDINGER, *M.* 11, 551). — Flüssig. Linksdrehend. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Vereinigt sich mit Rechtsmilchsäure zu Gährungsmilchsäure. Die wässerigen Lösungen der Salze sind rechtsdrehend. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Warzen. Für eine 11,3procentige Lösung ist bei l = 2dm $\alpha = +1{,}49°$. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen. Für eine 14,96procentige Lösung ist bei l = 2dm $\alpha = +5{,}4°$. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4.C_3H_5O_3 + 2H_2O$. Kurze Prismen (PURDIE, WALKER, *Soc.* 61, 760). Leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4. ***Hydrakrylsäure, 3-Propanolsäure*** $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Jodpropionsäure und Silberoxyd in der Wärme (SOKOLOW, *A.* 150, 167), neben Akrylsäure, Dihydrakrylsäure $C_6H_{10}O_5$ und Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (WISLICENUS, *A.* 166, 10). Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 81). Beim Kochen von β-$C_3H_5JO_2$ mit Kalkmilch entstehen nur Akryl- und Hydrakrylsäure (HEINTZ, *A.* 157, 298). Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Aetznatronlösung auf 100° (LINNEMANN, *B.* 8, 1095; ERLENMEYER). Beim Behandeln von $CH_2Cl.CH_2.OH$ mit KCN und HCl, neben wenig Gährungsmilchsäure, oder beim Zerlegen von $CN.CH_2.CH_2.OH$ mit Salzsäure, neben Akrylsäure (WISLICENUS, *A.* 128, 1; 167, 346; ERLENMEYER, *A.* 191, 268). — *D.* β-Jodpropionsäure wird in warmer, wässeriger Lösung mit Silberoxyd in geringem Ueberschuss versetzt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann mit Soda neutralisirt. Man verdampft zur Trockne und zieht das hydrakrylsaure Natrium durch Alkohol von 95% aus. Die rückständigen Salze werden in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, wodurch paradipimalsaures Natrium niederfällt. Man verdampft das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit 90procentigem Weingeist aus. Beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsaures Natrium, gelöst bleibt Natriumakrylat (WISLICENUS).

Syrup. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 191. Zerfällt, beim Destilliren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O), in Wasser und Akrylsäure (WISLICENUS; BEILSTEIN, *A.* 122, 366). Geht, beim Erhitzen mit HJ, sehr leicht in β-Jodpropionsäure über. Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydiren zu CO_2 und Oxalsäure; mit Silberoxyd entsteht aufserdem Glykolsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure gebildet. Mit Jod und Kalilösung erhält man kein Jodoform (Unterschied von Gährungsmilchsäure). Geht, durch Abdampfen mit HCl, in Parakrylsäure $C_3H_4O_2$ über. PCl_5 erzeugt ein Chlorid, das mit Alkohol β-Chlorpropionsäureester liefert (KLIMENKO, *Ж.* 22, 102). Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Blei entweicht Akrylsäure. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natrium auf 250° werden akrylsaures und paradipimalsaures Natrium gebildet (WISLICENUS, *A.* 174, 286).

Das Calcium- und Zinksalz der Hydrakrylsäure krystallisiren nur, wenn die Lösung die erforderliche Menge Wasser enthält. In höherer Temperatur verlieren beide Salze 2 Mol. H_2O, indem Salze $Me.C_6H_8O_4$ entstehen.

Salze: WISLICENUS, *A.* 166, 12. — $Na.C_3H_5O_3$. Undeutliche Krystalle; Schmelzp.: 143°. Zerfliefslich. In absolutem Alkohol, selbst beim Sieden, schwer löslich, etwas leichter in 95procentigem. Verliert bei 180—200° genau $1H_2O$. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (SOKOLOW) sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: 140—145°. — Doppelsalz von akrylsaurem und hydrakrylsaurem Calcium $C_3H_3O_2.Ca.C_3H_5O_3 + H_2O$. Entsteht direkt beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* 157, 298). — Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Trikline Krystalle. Schmilzt bei 60° und wasserfrei bei 100°. 100 Thle. des wasserhaltigen Salzes lösen sich bei 16,5° in 89 Thln. Wasser. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + Zn(C_3H_5O_3)_2$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 15°. In siedendem Wasser nur wenig löslicher, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, *A.* 157, 291). — $Ag.C_3H_5O_3$. Prismen und Nadeln; in kaltem Wasser leicht löslich.

Methyläthersäure $C_4H_8O_3 = CH_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erwärmen von 10 g Akrylsäuremethylester mit 15 g Holzgeist und 0,5 g Na (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 474). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Harzig.

Methylester $C_5H_{10}O_3 = C_4H_7O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 140—145° (P., M.).

Aethyläthersäure $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Analog der Methyläthersäure (PURDIE, MARSHALL). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°).

α-Chlormilchsäure $OH.CH_2.CHCl.CO_2H$ oder $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.*

12, 178). Aus Akrylsäure und unterchloriger Säure; bei der Einwirkung von Wasser auf $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Beim Behandeln von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit rauchender Salzsäure (MELIKOW, *B.* 13, 273). — Nicht destillirbarer Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure. Mit alkoholischem Kali wird Oxyakrylsäure gebildet. Liefert mit NH_3 β-Amidomilchsäure. Verbindet sich mit höchst koncentrirter Salzsäure bei 100° zu $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure (Schmelzp.: 50°). Wird von Zink- und Schwefelsäure oder von Natriumamalgam in Hydrakrylsäure übergeführt (MELIKOW, *Ж.* 13, 164). Die Salze sind höchst unbeständig. — $Zn(C_3H_4ClO_3)_2$. Gummiartig, hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol (Trennung von β-chlormilchsaurem Zink) (M., *Ж.* 13, 166; *B.* 13, 2154). Fängt bei 70° an sich zu zersetzen.

Der **Aethylester** siedet nicht unzersetzt und wird durch Basen leicht gespalten. Mit Ammoniak liefert er Amidomilchsäure.

α-Brommilchsäure $C_3H_5BrO_3 = OH.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von $\alpha\beta$-dibrompropionsaurem Silber mit Wasser (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 236). — Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit Ag_2O und Wasser, in Glycerinsäure über. — $Zn.\bar{A}_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gallertartig gefällt.

Acetat des 1, 2-Dibrom-2-Oxypropionsäureäthylesters $C_7H_{10}Br_2O_4 = C_2H_3O_2.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Acetat des β-Oxyakrylsäureäthylesters und Brom (PECHMANN, *B.* 25, 1050). — Dickes Oel. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 154° bei 34 mm.

Dihydrakrylsäure $C_6H_{10}O_5 = O(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Akrylsäure u. a. Säuren, beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Wasser und Silberoxyd (WISLICENUS, *A.* 166, 39; vgl. *B.* 3, 809). Man bindet die gebildeten Säuren an Natron und kocht die Natronsalze mit Alkohol von 95% aus. Das Ungelöste wird in Wasser gelöst, die Lösung durch etwas mehr als das gleiche Volumen absoluten Alkohols gefällt und die filtrirte Lösung verdampft. Den Rückstand kocht man mit viel Alkohol von 90% aus; beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsaures Natrium aus.

Das Salz $Na_2.C_6H_8O_5$ bildet seideglänzende, krystallinische Massen. Unlöslich in Alkohol von 95%, löslich in heißem Alkohol von 90%. Liefert mit HJ β-Jodpropionsäure. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch $BaCl_2$ und $MgSO_4$. Giebt mit Bleinitrat einen flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleinitrat löst.

3. Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***α-Oxybuttersäure, 2-Butanolsäure*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus α-Brombuttersäure und Ag_2O (NAUMANN, *A.* 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 279). Aus Propionaldehyd HCN und HCl (PRZIBYTEK, *Ж.* 8, 335). (Man lässt Propionaldehyd einige Tage bei 0° mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure stehen und fügt dann [1½ Vol.] Salzsäure [spec. Gew. = 1,185] hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 16—18° erhitzt man einige Stunden auf 60—70° und schüttelt dann mit Aether aus.) Beim Erhitzen von Aethyltartronsäure $C(C_2H_5)(OH)(CO_2H)_2$ auf 180° (GUTHZEIT, *A.* 209, 234). — *D.* Man kocht α-Chlor- oder Brombuttersäure mit überschüssigem Barythydrat, fällt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure bindet man an Zinkoxyd und reinigt das Zinksalz durch Umkrystallisiren aus Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 242).

Krystallinisch, zerfließlich. Schmilzt bei 43—44° (die sublimirte Säure bei 42—42,5°). Sublimirt bei 60—70°. Siedet unter Zersetzung (und Anhydridbildung?) bei 255—260°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 331. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (MARKOWNIKOW, *A.* 176, 311). Nach LEY (*Ж.* 9, 131) entstehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure. Beim Behandeln des Aethylesters mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht Propionylameisensäureester.

Salze: MARKOWNIKOW. — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Fast unlöslich in Alkohol (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 140). — $Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen, aus dünnen Prismen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 17—18° 2,35 Thle. wasserhaltiges Salz (PRZ.). Unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_3$. Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 165° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0044 bei 0°, = 0,9952 bei 10°, = 0,9726 bei 41°, = 0,9098 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Methyläthersäure (Methoxylbuttersäure) $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen aus α-Brombuttersäureestern und Natriummethylalkoholat (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 548). — Flüssig. Löslich in Alkohol, Aether und

Wasser. — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 120°). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 120°). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3.CH_3$. Siedep.: 150—155° (DUVILLIER).

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 148° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9482 bei 0°, = 0,9223 bei 24°, = 0,8854 bei 60°, = 0,8620 bei 84° (SCHREINER, *A.* 197, 16). Siedep.: 159—161° (DUVILLIER).

Aethyläthersäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Man erhält den Aethylester $C_4H_6(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$ aus α-Brombuttersäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 532). — Die freie Säure ist ölig, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_6H_{11}O_3$. Sehr zerfliefsliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. — Das Zinksalz ist harzig, ziemlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. — $Ag.C_6H_{11}O_3$.

Methylester $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$. Siedep.: 156—158° (DUVILLIER).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 168—174° (D.); 168,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9030 bei 0°, = 0,8804 bei 22°, = 0,8376 bei 63°, = 0,8086 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 16), = 0,930 bei 19° (D.).

Acetoxylbuttersäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH_2.CH(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Brombuttersäureester und Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 373). — Siedep.: 198°.

Butyroxylbuttersäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_6(C_4H_7O)O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brombuttersäureester und Kaliumbutyrat (GAL). — Siedep.: 215°.

Chloroxybuttersäure $C_4H_7ClO_3$. 1. ***β-Chloroxybuttersäure*** $CH_3.CHCl.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Sättigen von β-Methylglycidsäure $CH_3.\overset{-O-}{CH.CH}.CO_2H$, bei 0°, mit HCl (MELIKOW, *A.* 234, 205). Man verdunstet die Lösung über CaO und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Aus Isocrotonsäure und HClO (MELIKOW). — Lange, nicht zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 85—86°. In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali in HCl und β-Methylglycidsäure zerlegt. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Propionaldehyd (MELIKOW, PETRENKO, *Ж.* 21, 395). — $Ca.\bar{A}_2 + xH_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 75°. Zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Prismen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2. ***Iso-β-Chlor-α-Oxybuttersäure.*** *B.* Aus β-Methylisoglycidsäure $C_4H_6O_3$ und HCl (bei 0° gesättigt) (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 266, 368). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit (1 Mol.) alkoholischem Kali entsteht β-Methylisoglycidsäure. Das Natriumsalz zerfällt, beim Destilliren mit Wasser, in CO_2, NaCl und Propionaldehyd. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Körner. — $Zn.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Bromoxybuttersäure $C_4H_7BrO_3$. *B.* Beim Kochen von Dibrombuttersäure mit Baryt (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 179). — Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. Geht, beim Erwärmen mit Silberoxyd, in Dioxybuttersäure über. — $Ba(C_4H_6BrO_3)_2$. Kleine Warzen. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser. — $Ag.C_4H_6BrO_3$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***β-Oxybuttersäure, 3-Butanolsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *V.* Im diabetischen Harn (E. KÜLZ, *Zeitschr. f. Biolog.* 20, 165; MINKOWSKI, *Fr.* 24, 153). Findet sich auch im Blute der Diabetiker (HUGOUNENQ, *Bl.* 47, 545). — *B.* Aus Acetylessigester und Natriumamalgam, in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 149, 205). Das Nitril entsteht aus $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ und alkoholischem Cyankalium bei 100° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 237). Siehe auch die Methyläthersäure. — Zäher Syrup. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 331. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destilliren in Wasser und α-Crotonsäure.

Salze: WISLICENUS, *A.* 149, 210. — $Na.C_4H_7O_3$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Krusten. Aeufserst zerfliefslich. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph, zerfliefslich. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrün, amorph, äufserst leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$. Haarfeine Krystalle.

Die Säure im Harn gleicht ganz der β-Oxybuttersäure aus Acetessigsäureester (oder aus $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$), ist aber linksdrehend. Bei der Destillation zerfällt sie in α-Crotonsäure und Wasser (R. KÜLZ, *Arch. f. Path. u. Pharmak.* 18, 291). — Das Zinksalz krystallisirt in Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen und auch nicht ganz leicht in Wasser. — Das Cadmiumsalz krystallisirt in Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln (aus Wasser); für die wässerige Lösung (1,4% Salz enthaltend) ist $[\alpha]_D = -8,64°$ (E. KÜLZ).

Methyläthersäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus (20 g) Crotonsäuremethylester und 0,5 g Natrium, gelöst in 28 g absol. Holzgeist (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 476). — $Na.\bar{A}$ (bei 100°).

Methylester $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 146—148° (P., M.).

Aethyläthersäure (**Aethoxylbuttersäure**) $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Analog der Methyläthersäure (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 478). Das Nitril dieser Säure ist identisch mit Cyanallylalkoholat (PINNER, *B.* 12, 2057). $C_3H_5.CN + C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. Durch Behandeln des Nitrils mit rauchender Salzsäure entsteht, in der Kälte, das Amid und beim Erwärmen die freie Aethoxylbuttersäure. — Flüssig. Siedep.: 213—220°. — K.Ā (bei 105°). Zerfließliche Nadeln (P., M.).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 168—173° (PURDIE, MARSHALL).

Chloroxybuttersäuren $C_4H_7ClO_3$. 1. ***α-Säure*** $CH_3.CH(OH).CHCl.CO_2H$. *B.* Aus Crotonsäure und HClO (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49; MELIKOW, *A.* 234, 198). — *D.* Man versetzt eine wässerige Lösung von α-Crotonsäure, unter Abkühlen, mit nicht überschüssiger unterchloriger Säure, konzentrirt die Lösung auf dem Wasserbade und schüttelt sie mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird mit $ZnCO_3$ gesättigt, die Lösung des Zinksalzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und das auskrystallisirte Zinksalz mit H_2SO_4 und Aether behandelt (MELIKOW). — Lange, zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 62—63° (M.). Wird von alkoholischem Kali in β-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ übergeführt. Natriumamalgam reducirt zu Buttersäure. Mit Schwefelsäure (von 80%) entsteht α-Chlorcrotonsäure. Verbindet sich mit HCl zu αβ-Dichlorbuttersäure.

Salze: MELIKOW. — $Ca(C_4H_6ClO_3)_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Prismen. Scheidet beim Erwärmen rasch AgCl ab.

2. ***Isomere Säure.*** Entsteht, neben der α-Chlor-β-Oxybuttersäure (Schmelzp.: 85°) aus Isocrotonsäure und HClO (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 266, 361). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Zinksalze. Das Salz der isomeren Säure ist viel löslicher in Wasser. — Prismen. Schmelzp.: 80,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht β-Methylisoglycidsäure. Beim Destilliren mit Vitriolöl entweicht α-Chlorcrotonsäure. — Na.Ā. Körner. — K.Ā + $1^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Prismen (aus Alkohol von 90%). Unlöslich in absol. Alkohol (Unterschied vom Salze der isomeren Säure). — Das Silbersalz ist amorph; sehr leicht löslich in Wasser.

γ-Trichlor-β-Oxybuttersäure $C_4H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 25—40stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Malonsäure mit (1 Mol.) Chloral und überschüssigem Eisessig (GARZAROLLI, *M.* 12, 557). Man destillirt den Eisessig und unangegriffenes Chloral ab. — Glasglänzende, rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 118,5°. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether und $CHCl_3$. Konz. Kalilauge erzeugt inaktive Aepfelsäure. — $Ca(C_4H_4Cl_3O_3)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Feine Nädelchen. — Ag.Ā. Lange Nadeln.

Methylester $C_5H_7Cl_3O_3 = C_4H_4Cl_3O_3.CH_3$. Große, glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 61,2—61,6° (GARZAROLLI).

Acetat $C_6H_7Cl_3O_4 = CCl_3.CH(OC_2H_3O).CH_2.CO_2H$. Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 86—87° (GARZAROLLI, *M.* 12, 563). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

α-Bromoxybuttersäure $C_4H_7BrO_3 = CH_3.CH(OH).CHBr.CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von αβ-Dibrombuttersäure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit 10 Thln. Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 389). Aus β-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ und HBr (MELIKOW, *A.* 234, 207). — Lange Prismen. Schmelzp.: 90° (M.). Löslich in Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, Dioxybuttersäure.

Dieselbe Säure (?) entsteht beim Kochen von αβ-Dibrombuttersäure mit (½ Mol.) Sodalösung (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49). — Syrup. — $Ca.\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

3. ***γ-Oxybuttersäure, 4-Butanolsäure*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid dieser Säure (SAYTZEW, *A.* 171, 270; *J. pr.* [2] 25, 63). Beim Kochen von Trimethylenbromhydrin $CH_2Br.CH_2.CH_2(OH)$ mit KCN (und Alkohol) und Zerlegen des gebildeten Nitrils durch Kali (FRÜHLING, *M.* 3, 700). Oxyäthylacetessigester zerfällt, beim Kochen mit konc. Barytwasser, in γ-Oxybuttersäure, Essigsäure und Alkohol (CHANLAROW, *A.* 226, 327). $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2.OH + 2H_2O = C_4H_8O_3 + C_2H_4O_2 + C_2H_6O$. — Bleibt bei —17° flüssig. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Elektrische Leitfähigkeit: HENRY, *Ph. Ch.* 10, 120. Zerfällt bei 100° zum größten Theile in Wasser und das Anhydrid $C_4H_6O_2$. Diese Spaltung erfolgt auch schon, obgleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur; sie ist eine vollständige bei der Destillation. Wird von Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydirt.

Salze: SAYTZEW, *J. pr.* [2] 25, 67. — $Na.C_4H_7O_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Zerfließliche, krystallinische Masse. — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Warzen (aus alkoholischer Lösung). — $Ca.\bar{A}_2$. Zerfließliches Gummi. Erstarrt beim Reiben mit einem

Glasstabe krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (Frühling). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°, getrocknet). Krystallinisch erstarrender Syrup. Unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Syrup, der zur undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. — Das Kupfersalz ist ein dunkelblaues Gummi. — $Ag.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen (Henry, *Ph. Ch.* 10, 111).

Anhydrid $C_4H_6O_2$. *B.* Bei der Reduktion von Succinylchlorid (gelöst in Eisessig + Aether) mit Natriumamalgam (Saytzew, *A.* 171, 261; *J. pr.* [2] 25, 64). $COCl.CH_2.CH_2.COCl + H_4 = C_4H_6O_2 + 2HCl$. Bei der Destillation von Aethylenmalonsäure $C_5H_6O_4$ oder von γ-Oxyäthylmalonsäureanhydrid (Fittig, Röder, *A.* 227, 22). $C_5H_6O_4 = C_4H_6O_2 + CO_2$. Beim Erhitzen von γ-Chlorbuttersäure auf 180—200° (Henry, *Bl.* 45, 341). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 206° (kor.); spec. Gew. = 1,1441 bei 0°; 1,1286 bei 15°/0° (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar; wird aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, durch Kochen mit Wasser oder Soda, langsam in die Säure über, rascher durch Kochen mit Baryt. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydirt. PCl_5 erzeugt eine Verbindung $C_4H_6Cl_2O$. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Jodbuttersäure (Saytzew, *J. pr.* [2] 25, 70). Beim Kochen mit Natriumäthylat und Alkohol entsteht Dibutolakton $C_8H_{10}O_3$.

Aethyläthersäure $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dibutolakton $C_8H_{10}O_3$ (s. d.), beim Kochen von γ-Oxybuttersäureanhydrid mit alkoholischem Natriumäthylat (Fittig, Ström, *A.* 267, 192). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 231°. Mischbar mit Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser.

4. ***Oxyisobuttersäure, 2-Methyl-2-Propanolsäure (Butyllaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure)*** $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (Staedeler, *A.* 111, 320). $(CH_3)_2CO + CNH + HCl + 2H_2O = C_4H_8O_3 + NH_4Cl$. Bei der Oxydation von Amylenglykol mit Salpetersäure (Würtz, *A.* 107, 197). Aus Oxalsäuredimethylester und Zinkmethyl (resp. einem Gemisch von Zink und Methyljodid) (Frankland, Duppa, *A.* 133, 80). $\begin{matrix}CO.OCH_3\\ \dot{C}O.OCH_3\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix}C(CH_3)_2.OZn.OCH_3\\ \dot{C}O_2.CH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}C(CH_3)_2OZn.OCH_3\\ \dot{C}O_2.CH_3\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\ \dot{C}O_2H\end{matrix} + ZnO + 2CH_4O$. Aus Bromisobuttersäure und Baryt (Markownikow, *A.* 153, 228) oder besser mit Soda (Fittig, *A.* 200, 70). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (Meyer, *A.* 219, 240) oder von Mesityloxyd $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$ (Pinner, *B.* 15, 591) mit Chamäleonlösung. Beim Versetzen von salzsaurer α-Amidoisobuttersäure mit Natriumnitritlösung (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1973). Beim Erhitzen von Acetonchloroform mit Wasser auf 180° (Willgerodt, *B.* 15, 2307) oder Kochen mit Kalilauge (Willgerodt, Schiff, *J. pr.* [2] 41, 519). $(CH_3)_2.C(CCl_3).OH + 2H_2O = C_4H_8O_3 + 3HCl$. — *D.* Man übergiefst amalgamirte Zinkgranalien mit einem Gemenge von 1 Mol. Oxalsäuredimethylester und 2 Mol. Methyljodid und erhitzt 96 Stunden lang auf 30—50°. Die krystallinisch erstarrte Masse wird allmählich mit Wasser übergossen und mit überschüssigem Aetzbaryt gekocht. Man entfernt das gelöste Jod durch Ag_2O und den freien Baryt durch CO_2 (Frankland, Duppa, *A.* 135, 25). — Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird, nach dreiwöchentlichem Stehen, drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Aceton im Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird abdestillirt und die Säure an Zinkoxyd gebunden (Markownikow, *A.* 146, 339).

Hygroskopische Prismen. Sublimirt schon bei 50°. Die frisch sublimirte Säure schmilzt bei 79° (M.). Siedep.: 212° (F., D., *A.* 133, 83). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 195; des Na-Salzes: O., *Ph. Ch.* 1, 101. Molek. Verbrennungswärme = 471,7 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 23, 212). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wird Aceton gebildet.

Salze: Markownikow, *A.* 153, 232. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 120°). Warzen, sehr leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt die koncentrirte, wässerige Lösung. — $Ba.\bar{A}_2$. Prismen, in Wasser noch leichter löslich als das Calciumsalz. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, sechsseitige Blättchen. Löslich in 160 Thln. Wasser bei 15° (Würtz), leicht in heifsem; fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_3$. Kleine Schuppen, löslich in 14 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem (M.).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J bei 130°

(FITTIG, *A.* 188, 54). — Siedep.: 150° (i. D.). Wird von Wasser leicht in Alkohol und Säure zerlegt. Geht, beim Behandeln mit PCl_3, in Methakrylsäureester $C_4H_5O_2.C_2H_5$ über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12).

Aethoxylisobuttersäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2.C(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Bromisobuttersäure und alkoholischem Kali (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 449). — Siedep.: 180° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0211 bei 0°, = 1,0101 bei 16°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Prismen, löslich in Alkohol und heifsem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 155° (WALDBAUER, *B.* 12, 179).

Isobutylätheroxyisobuttersäure $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2.C(OC_4H_9).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat $C_4H_9O.Na$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 436). — Flüssig. Siedep.: 141—144° bei 34 mm. Wird von HJ in Isobutyljodid und α-Oxyisobuttersäure zerlegt.

Monochloroxyisobuttersäure $C_4H_7ClO_3 = {CH_3 \atop CH_2Cl}\rangle C(OH).CO_2H$. *B.* Blausaures Monochloraceton wird mit starker Salzsäure digerirt (BISCHOFF, *B.* 5, 866). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Methakrylsäure $CH_2:C(CH_3).CO_2H$ mit unterchloriger Säure, bis Gelbfärbung eintritt (MELIKOW, *A.* 234, 210). Aus α-Methylglycidsäure $CH_3.C(CO_2H).CH_2$ (mit —O— Brücke) und höchst koncentrirter Salzsäure (MELIKOW). — Lange, durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 106—107°; Siedep.: 230—235° (M.). Leicht löslich in Wasser Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali α-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Dimethylketon (MELIKOW, PETRENKO, *Ж.* 21, 396).

Salze: MELIKOW. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten, krystallinisch ab. Wird bei 80—90° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Scheidet sich, beim Verdunsten an der Luft, als Krystallpulver ab. Leicht löslich in Wasser.

Der **Aethylester** ist nicht unzersetzt flüchtig (BISCHOFF).

Dichloroxyisobuttersäuren $C_4H_6Cl_2O_3$. 1. ***Unsymmetrische** (α-) **Säure.*** ${CH_3 \atop CHCl_2}\rangle C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Digeriren von blausaurem Dichloraceton mit mäfsig starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, *B.* 8, 1334). — Prismen; Schmelzp.: 82—83°. Nicht destillirbar. Löslich in Aether. — Das Baryumsalz krystallisirt in Prismen; zersetzt sich beim geringsten Erwärmen. — $Ag.C_4H_5Cl_2O_3$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen entsteht sofort AgCl.

Aethylester $C_6H_{10}Cl_2O_3 = C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Siedet unter Zersetzung bei 208—215° (BISCHOFF).

2. ***Symmetrische (s-)Säure*** $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Der Aethylester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Dichlorhydrin mit Chlorameisenester und einprocentigem Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2222). $(CH_2Cl)_2.CH(OH) + Cl.CO_2.C_2H_5 = HCl + (CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$. Gleichzeitig entstehen Kohlensäureester, CO_2 und Aethylen. Die letzteren beiden Körper werden wahrscheinlich gebildet infolge einer Zersetzung des Esters: $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 = (CH_2Cl)_2.CH(OH) + CO_2 + C_2H_4$. Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf 30° eines Gemisches von 50 g s-Dichloraceton mit 20 g Blausäure, in koncentrirter, wässeriger Lösung und 5—10 ccm Alkohol, das man vorher zwölf Stunden hat kalt stehen lassen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 20). Die Flüssigkeit wird zuletzt mit 2 Vol. Salzsäure vermischt, das Gemenge mit Salzsäuregas gesättigt, dann zwölf Stunden gekocht, hierauf im Vakuum destillirt und dem Rückstande, durch Aether, die freie Dichloroxyisobuttersäure entzogen. — Lange, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 91—92°. Zerfliefslich; leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit KCN entsteht Citronensäurenitril.

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei 225—230° (KELLY, *B.* 11, 2222). Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom oder rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird von koncentrirter Kalilauge langsam verseift; dabei entsteht Glycerin.

Trichloroxyisobuttersäure $C_4H_5Cl_3O_3 = CH_3.C(CCl_3)(OH).CO_2H$. *B.* Aus Trichloracetonhydrocyanid und HCl (BISCHOFF, *B.* 8, 1339). — Syrup. Aeufserst zersetzbar.

Aetherisobutyryltrichloridisobuttersäure $C_8H_{13}Cl_3O_3 = CCl_3.C(CH_3)_2.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei dreitägigem Kochen von Acetonchloroformäther mit alkoholischem Kali (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 525). Man destillirt im Dampfstrom und erhitzt den übergegangenen Ester mit Kali im Rohr. — Oel. — $K.C_8H_{12}Cl_3O_3$.

Aethylester $C_{10}H_{17}Cl_3O_3 = C_8H_{12}Cl_3O_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (WILLGERODT, SCHIFF). — Schweres Oel. Siedep.: 166°.

s-Tetrachloroxyisobuttersäure $C_4H_4Cl_4O_3 = (CHCl_2)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Bei 4 bis 5 tägigem Erhitzen auf 110—120° von 1 Thl. des entsprechenden Amids $(CHCl_2)_2.C(OH).CO.NH_2$ mit 6—8 Thln. Salzsäure (vom spec. Gew. = 1,16) (LEVY, CURCHOD, *A.* 254, 112). — Breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69—71°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. — K.Ā. Prismen. Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Chloroxybuttersäure von unbekannter Struktur $C_4H_7ClO_3$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreier Blausäure auf 120—150° (HÖRMANN, *B.* 12, 23). $C_3H_5OCl + HCN = C_3H_6ClO.CN$. Das Nitril wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren verseift. — Leicht löslicher, dicker Syrup. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich und leicht zersetzbar. Die freie Säure geht, beim Stehen über Schwefelsäure, in ein in Wasser und Aether lösliches Gummi über — offenbar das Säureanhydrid.

Bromoxyisobuttersäure $C_4H_7BrO_3 = CH_3.C(CH_2Br)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromisobuttersäure $CH_3.CBr(CH_2Br).CO_2H$ mit 10 Thln. Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 376). Aus α-Methylglycidsäure $\overline{CH_2.C}(CH_3).CO_2H$ (mit —O— Brücke) und HBr (MELIKOW, *A.* 234, 215). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in CS_2 und $CHCl_3$, leicht löslich in H_2O, Alkohol und Aether, löslich in heifsem Benzol. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Zersetzt sich sehr langsam, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Dioxyisobuttersäure (?). Wird, beim Erwärmen mit Alkalien, leicht zersetzt unter Bildung von Brommetall. Wird von Natriumamalgam in Oxyisobuttersäure umgewandelt.

Dibutyllaktinsäure $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$ s. Säuren $C_8H_{14}O_5$.

4. Säuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***α-Oxyvaleriansäure, 2-Pentanolsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 5—6 stündigem Digeriren, im Rohr, von Butyraldehyd mit (1 Mol.) Blausäure (von 40%) bei 50—60° und zuletzt bei 100° (MENOZZI, *G.* 14, 16; JUSLIN, *B.* 17, 2505). Das gebildete Nitril wird vorsichtig mit konc. HCl übergossen, dann Wasser hinzugegeben und zwei Stunden lang gekocht. Die freie Säure wird mit Aether ausgeschüttelt, mit Natron neutralisirt und durch $ZnSO_4$ gefällt. Das Zinksalz zerlegt man durch H_2S. Entsteht auch beim Kochen von α-Bromvaleriansäure mit Soda (JUSLIN, *B.* 17, 2504). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 31° (M.); 28—29° (J.), Sehr hygroskopisch. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht, schon in der Kälte, in das Anhydrid über.

Salze: MENOZZI. — $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,56 Thle. und bei 100° 3,60 Thle. Salz. Weniger löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blätter (JUSLIN). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Scheidet sich, aus kochender Lösung, in langen, glänzenden Nadeln ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,736 Thle. und bei 100° 1,011 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol etwas leichter löslich. — $Cd.\bar{A}_2$. Kleine, durchsichtige Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,832 Thle. und bei 100° 0,983 Thle. Salz. Etwas leichter loslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrün. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). — Ag.Ā. Kleine Schuppen (J.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (MENOZZI, *G.* 14, 19). — Flüssig. Siedep.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Trichlor-α-Oxyvaleriansäure (**Trichlorvalerolaktinsäure**) $C_5H_7Cl_3O_3 = CH_3.CCl_2.CHCl.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrocyanid mit starker Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 99). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 140°. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol oder Aether. Geht, beim Behandeln mit Zn und HCl, in eine Säure $C_5H_7ClO_3$ über.

$Na.C_5H_6Cl_3O_3 + H_2O$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492).

Aethylester $C_7H_{11}Cl_3O_3 = C_5H_6Cl_3O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 40°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 255°. Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich ein Gemenge von Salmiak und dem Körper $C_5H_7ClN_2O$ aus. Dieser ist in heifsem Aether und Benzol schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 118°, geht, beim Erwärmen mit Alkohol, in den Körper $C_5H_3ClNO_2$ über. Letzterer schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, löst sich in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als der Körper $C_5H_7ClN_2O$ und giebt mit $AgNO_3$ keine Fällung (Unterschied von $C_5H_7ClN_2O$).

Essigtrichlorvalerolaktinsäure $C_7H_9Cl_3O_4 + H_2O = C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CO_2H + H_2O$. *B.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84°. In kaltem Wasser schwer löslich. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Die wasserfreie Verbindung (durch Trocknen bei 160° gebildet) ist ein Syrup.

Chlordibromvalerolaktinsäure $C_5H_7Br_2ClO_3$. *B.* Aus Chlorangelaktinsäure $C_5H_7ClO_3$ (in Eisessig gelöst) und Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497). — Krystalle; Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in kochendem Benzol.

2. ***γ-Oxyvaleriansäure, 4-Pentanolsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* Das Anhydrid dieser Säure findet sich im rohen Holzessig (GRODZKI, *B.* 17, 1369). — *B.* Das Anhydrid entsteht: 1. beim Kochen von γ-Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure und HBr gebildet) mit Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 96); 2. beim Erhitzen von γ-Oxypropylmalonsäure oder deren Anhydrid auf 200° (HJELT, *A.* 216, 56). $OH.C_3H_6.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_5H_{10}O_3$. Beim Behandeln von Lävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (WOLFF, *A.* 208, 104). Entsteht in kleiner Menge, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Methylparakonsäure $CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (O und CO als Brücke) (FRÄNKEL, *A.* 255, 25). — *D.* Man behandelt eine, anfangs auf 0° abgekühlte, Lösung von 1 Thl. Lävulinsäure in 50 Thln. Wasser mit Natriumamalgam (60 g vierprocentigen Amalgams auf 1 g Säure), säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und kocht einige Minuten am Kühler. Die erkaltete Flüssigkeit übersättigt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht das Anhydrid in den Aether über (WOLFF; vgl. NEUGEBAUER, *A.* 227, 101). — Die freie Säure ist sehr unbeständig; schon bei kurzem Kochen ihrer (angesäuerten) wässerigen Lösung geht sie in das Anhydrid über. Elektrisches Leitungsvermögen: HENRY, *Ph. Ch.* 10, 120.

Salze: MESSERSCHMIDT. — $NH_4.C_5H_9O_3$. *B.* Aus γ-oxyvaleriansaurem Baryum und Ammoniumsulfat (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 151). Kleine Krystalle. Zerfällt bei 115°, ohne zu schmelzen, in NH_3, das Anhydrid und H_2O. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_5H_9O_3)_2$ (bei 80°). Porzellanartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Völlig amorphe Masse. Zerfliefslich. Leicht löslich in heifsem, absolutem Alkohol. — — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in grofsen, triklinen Nadeln.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = OH.C_4H_8.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus γ-oxyvaleriansaurem Silber mit Aethyljodid (NEUGEBAUER, *A.* 227, 101). — Flüssig. Mischt sich mit Alkohol und Aether, aber nicht mit Wasser. Zerfällt beim Destilliren gröfstentheils in Aethylalkohol und γ-Oxyvaleriansäureanhydrid.

Anhydrid (Lakton) $C_5H_8O_2 = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO$ (O als Brücke). Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 207—208° (i. D.); spec. Gew. = 1,072 bei 0° (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 97). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar zu einer völlig neutral reagirenden Flüssigkeit. Wird aus dieser Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Liefert beim Kochen mit Basen, langsamer beim Kochen mit $CaCO_3$, Salze der Oxyvaleriansäure. Bei längerem Kochen des Anhydrids mit (6 Thln.) Wasser gehen nur 6,6% desselben in γ-Oxyvaleriansäure über (RÜHLMANN, FITTIG, *A.* 226, 343). Wird von Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor erst bei 220 bis 250° angegriffen und dabei in normale Valeriansäure umgewandelt. Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Liefert, beim Kochen mit Natriumalkoholat, das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ der Divalonsäure $C_{10}H_{16}O_4$. Verbindet sich bei 280° mit KCN zu γ-cyanvaleriansaurem Kalium.

γ-Chloroxyvaleriansäure $CH_3.CCl(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Das **Chlorvalerolakton** $C_5H_7ClO_2$ (S. 600) ist als das Anhydrid der γ-Chloroxyvaleriansäure zu betrachten.

Bromoxyvaleriansäure $C_5H_9BrO_3 = CH_3.CH(OH).CHBr.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei zweistündigem Kochen von βγ-Dibromvaleriansäure $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 102). Wird leichter rein erhalten durch Uebergiefsen von βγ-Dibromvaleriansäure mit der Lösung von (¾ Mol.) Soda (FITTIG, URLAUB, *A.* 268, 61). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Nicht destillirbar. Reagirt neutral. Schwer löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Dioxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_4$ über. Zerfällt, bei 20 stündigem Sieden mit Wasser, in HBr, βγ-Dioxyvaleriansäureanhydrid und Lävulinsäure.

Dibromvalerolakton $C_5H_6Br_2O_2$ (S. 600) ist als das Anhydrid der **Dibromoxyvaleriansäure** $CH_3.CBr(OH).CHBr.CH_2.CO_2H$ zu betrachten.

3. ***2-Methyl-1-Butanol-4-Säure*** $OH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Brenzwein-

säurechlorid $CH_3.CH(CO.Cl).CH_2.COCl$ mit Natriumamalgam und Eisessig (HJELT, *B.* 16, 2624). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Gummiartig.

Anhydrid $C_5H_8O_2$. Flüssig. Siedep.: 203—205° (HJELT). Löslich in 5—6 Thln. Wasser.

4. ***α-Methyl-α-Oxybuttersäure (Methoäthoxalsäure, 2-Methyl-2-Butanolsäure*** $C_2H_5.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Methyljodid, Aethyljodid und granulirtem Zink bei 35—40°, neben etwas des Zinksalzes (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 37). Bei der Oxydation von Methyläthylessigsäure mit verdünnter Chamäleonlösung (MILLER, *A.* 200, 282). Durch Erhitzen von Methyläthylketon mit wasserfreier Blausäure im Rohre auf 70—80° und Zerlegen des gebildeten Nitrils $CH_3.C(OH)(CN).C_2H_5$ durch Salzsäure (BÖCKING, *A.* 204, 18). Durch Kochen von Methyläthylbromessigsäureester $CH_3.CBr(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Sodalösung (BÖCKING, *A.* 204, 24). — Krystallinisch; Schmelzp.: 66—68°. Sublimirt bei 90° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydirt (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1867, 440). Wird von HJ langsam zu Methyläthylessigsäure reducirt. Giebt, bei 200stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 115—130°, Methylcrotonsäure.

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Strahlig-krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (BÖCKING). — $Ag.\bar{A}$. Warzige Aggregate, ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 165,5°; spec. Gew. = 0,9768 bei 13° FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 39). Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit PCl_3 Methylcrotonsäureester $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

Säuren $C_5H_9ClO_3$. 1. ***Säure*** $CH_3.CHCl.C(CH_3, OH).CO_2H$. *B.* Siehe α-Chlor-α-Methyl-β-Oxybuttersäure. Entsteht auch aus dem Anhydrid $C_5H_8O_3$ der Dimethylglycerinsäure $C_5H_{10}O_4$ und konc. HCl (MELIKOW, *A.* 234, 226). Entsteht, neben einer isomeren Säure, aus Angelikasäure und HClO (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 257, 117). — Dünne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 75°. Löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Kali das Salz $K.C_5H_7O_3$ (s. Dimethylglycerinsäure $C_5H_{10}O_4$). Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Methyläthylketon (MELIKOW, PETRENKO, *Ж.* 21, 396). — $Ca.A_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,44 Thle. Salz (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 257, 124). — $Zn.\bar{A}_2$. Mikroskopische Prismen oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

2. ***Säure*** $C_5H_9ClO_3$. *B.* Entsteht, neben β-Chlor-α-Methyl-α-Oxybuttersäure, aus Angelikasäure und HClO (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 257, 119). Man trennt beide Salze durch Darstellung der Zinksalze; das Salz der Säure $C_5H_9ClO_3$ (Schmelzp.: 103°) ist viel leichter löslich. — Quadratische Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali eine flüssige Säure, deren Salze amorph sind. — $K.\bar{A}$. Kurze Prismen (aus Alkohol von 90%). Schwer löslich in absol. Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Scheidet, beim Erwärmen mit Wasser, AgCl ab.

3. ***β-Chlor-α-Oxyvaleriansäure.*** *B.* Die Chloroxyvaleriansäure Nr. 2 (Schmelzp.: 103°), dargestellt aus Angelikasäure und HClO, liefert mit alkoholischem Kali eine Dimethylglycerinsäure, welche, durch Abdampfen mit überschüssiger, höchst koncentrirter Salzsäure, in eine Chloroxyvaleriansäure übergeht (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 257, 123). — Große Platten (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Methyläthylketon (MELIKOW, PETRENKO, *Ж.* 21, 396). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 7,58 Thle. Salz. — $Zn.\bar{A}_2$. Mikroskopische Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

5. ***β-Oxyisovaleriansäure (β-Oxyisobutylameisensäure, 2-Methyl-2-Butanol-3-Säure)*** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch, in der Kälte (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 163). Bei der Oxydation von Isobutylameisensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (MILLER, *A.* 200, 273). Der Aethylester entsteht beim 2—3 monatlichen Stehen eines Gemenges von Chloressigsäureäthylester und Aceton mit Zink (REFORMATSKY, *Ж.* 22, 47). — *D.* Man behandelt (je 20 g) Dimethylallylcarbinol mit Chamäleonlösung (84 g $KMnO_4$, 2100 g H_2O) (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 206). — Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Aceton oxydirt. Liefert mit HJ β-Jodisovaleriansäure.

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 12H_2O$. Amorph, in Wasser leicht löslich. Das wasserfreie Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. — $Ba.A_2$ (bei 100°). Prismen, leicht

löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Hexagonale Tafeln, in Wasser leicht löslich; krystallisirt auch rhombisch mit $2H_2O$ (MILLER). — $Ag.\bar{A}$. Monokline Prismen oder Nadeln, sehr beständig, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (SEMLIANIZIN, SAYTZEW, *A.* 197, 73). — Siedep.: 180°. Geht, beim Behandeln mit PCl_3, in Dimethylakrylsäureester $C_5H_7O_2.C_2H_5$ über.

6. ***α-Methyl-β-Oxybuttersäure, 2-Methyl-3-Butanolsäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Methylacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (ROHRBECK, *A.* 188, 229). Man operirt in der Kälte und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit H_2SO_4; vgl. WISLICENUS, PÜCKERT, *A.* 250, 244. — Bleibt bei —20° flüssig; geht, beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ auf 110°, in Methylcrotonsäure über (RÜCKER, *B.* 10, 1954). Bei langem Stehen über Schwefelsäure entsteht ein Esteranhydrid $C_{10}H_{18}O_5$.

$Na.C_5H_9O_3$ (bei 100°). Krystallpulver; Schmelzp.: 210° (MILLER, *A.* 200, 269). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, äußerst löslich in Wasser (MILLER). — $Ag.C_5H_9O_3$. Blättchen, in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Beim Kochen von Bromvaleriansäure (aus aktiver Valeriansäure) mit Baryt erhielt LEY (*Ж.* 9, 133) eine syrupförmige Säure, die er für identisch mit α-Methyl-β-Oxybuttersäure hält. Nur war das Silbersalz amorph. Das Kupfersalz bildete schwer lösliche, sechsseitige, grüne Tafeln.

α-Chlormethyloxybuttersäure $C_5H_9ClO_3 = CH_3.CH(OH).CCl(CH_3).CO_2H$ (?). *B.* Entsteht, neben der Säure $CH_3.CHCl.C(CH_3, OH).CO_2H$, beim Schütteln von Tiglinsäure mit einer wässerigen Lösung von HClO, unter Abkühlen (MELIKOW, *A.* 234, 224). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt mit $ZnCO_3$. Das Zinksalz der α-Säure ist leicht, jenes der β-gechlorten Säure schwer löslich in Wasser. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 111,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali das Salz $K.C_5H_7O_3$ (s. Dimethylglycerinsäure $C_5H_{10}O_4$). — $K.C_5H_8ClO_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in glänzenden Prismen gefällt (M., *A.* 257, 121). Leicht löslich in heißem absol. Alkohol. Wird durch freies Kali sofort zersetzt unter Bildung von KCl. — $Ca(C_5H_8ClO_3)_2$. Amorph. — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch Alkohol.

7. ***α-Oxyisovaleriansäure, 2-Methyl-3-Butanol-4-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Bromisovaleriansäure mit Silberoxyd (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 206), oder mit Aetzkali (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 106). Aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). Der Aethylester entsteht, neben Oxyisocaprylsäureester, aus Oxalsäurediäthylester, Isopropyljodid und Zink (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 517). Das Nitril der Säure entsteht leicht aus HCN und Isobutyraldehyd. Kocht man dasselbe ¾ Stunden lang mit dem dreifachen Volumen koncentrirter Salzsäure, so erhält man die freie Säure, welche der Lösung, durch Aether, entzogen werden kann (LIPP, *A.* 205, 28). — Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 809). Schmelzp.: 82° (SCHMIDT, SACHTLEBEN); 83° (LIPP); 86° (LEY, POPOW, *A.* 174, 64). Verflüchtigt sich schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100° oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140°, in Ameisensäure und Isobutyraldehyd. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Isobuttersäure (LEY, POPOW) und Isobutyraldehyd (LEY, *Ж.* 9, 131) oxydirt.

Salze: FITTIG, CLARK; LIPP. — $Na.C_5H_9O_3$. Warzen. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Verwachsene Prismen; in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heißem Wasser nicht viel mehr als in kaltem (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verwachsene Nadeln. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Das direkt auskrystallisirte Salz hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (SCHMIDT, SACHTLEBEN), $4H_2O$ (LIPP), von denen aber $2\frac{1}{2}H_2O$ an der Luft entweichen. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten undeutlich. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, in heißem nicht viel leichter. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über H_2SO_4 scheidet sich das Salz mit $2H_2O$ in glänzenden Blättern ab (L.) — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, hellgrüne Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — $Ag.\bar{A}$. Federförmige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 110). — Siedep.: 175°.

Anhydrid (**Valerolaktid**) $C_5H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Oxyisovaleriansäure im Rohre auf 200° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 112). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmelzp.: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Wird von verdünnten Alkalien und Ammoniak kaum angegriffen.

α-Aethoxylisovaleriansäure $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Man erhält den Aethylester $C_5H_8(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$ aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, *Bl.* 30, 506). — Das Zinksalz ist harzig, löst sich wenig in siedendem Wasser und schmilzt darin. Es löst sich in Aether.

8. Eine bei 97° schmelzende ***Säure*** $C_5H_{10}O_3$ entsteht, neben anderen Säuren, beim Behandeln von Palmitinsäure mit ammoniakalischer Chamäleonlösung (GRÖGER, *M.* 8, 495).

Isonitrosooxyvaleriansäure s. β-Hydroxylävulinsäure.

Chloroxyvaleriansäure $C_5H_9ClO_3$. *B.* Bei der Oxydation von Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}ClO$ mit Chromsäuregemisch (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 396). — Krystalle. — Na.Ā + H_2O. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $8H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert über H_2SO_4 $6H_2O$, den Rest bei 100°.

5. Säuren $C_6H_{12}O_3$.

1. ***Leucinsäure, 2-Hexanolsäure*** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus Leucin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 68, 55; vgl. GÖSSMANN, *A.* 91, 135). — *D.* Man leitet in eine kochende, wässerige Lösung von Leucin, die mit Salpetersäure angesäuert ist, salpetrige Säure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt die rohe Leucinsäure, in der Siedehitze, mit Zinkacetat und krystallisirt das Zinksalz aus Alkohol um (WAAGE, *A.* 118, 297). — Säulen oder Nadeln; Schmelzp.: 73°. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; sublimirt schon bei 100°. Beim Erhitzen auf 225° und auch bei längerem Erhitzen auf 100° entsteht ein syrupförmiges, in Wasser unlösliches Anhydrid.

Salze: WAAGE; THUDICHUM, *J.* 1861, 780. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$. Blätterige Krystalle (aus Alkohol). — Zn.$\bar{A}_2$ + H_2O. Schuppen: 1 Thl. löst sich bei 16° in 300 Thln. Wasser und in 204 Thln. kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist (W.). Krystallisirt aus absolutem Alkohol mit $1H_2O$ und aus Wasser mit $2H_2O$ (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 356). — Co.$\bar{A}_2$. Rothe Krusten. — Cu.$\bar{A}_2$. Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Weingeist). — Ag.Ā. Krystalle, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

2. ***α-Oxycapronsäure, 2-Hexanolsäure*** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Bromcapronsäure (dargestellt durch Erhitzen von Gährungscapronsäure mit Brom auf 110—115°) mit Sodalösung (JELISAFOW, *Ж.* 12, 367; vgl. LEY, *Ж.* 9, 139). — *D.* Die aus dem Reaktionsprodukt, durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether, ausgezogene Säure wird mit Wasser gekocht, um flüchtige Beimengungen zu entfernen. Dann bindet man die Säure an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz um. — Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 60—62° (J.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Bei längerem Erhitzen auf 100° sublimirt ein Theil der Säure, der Rest verwandelt sich in ein syrupförmiges Anhydrid, das sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, aber nicht in Wasser löst. Mit Alkalien oder Erden erhitzt, geht es in Oxycapronsäure über. Oxycapronsäure wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt (L.). — Die Salze krystallisiren; sie lösen sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol sind sie gar nicht oder nur sehr wenig löslich (J.).

Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig, zerfliefslich. Sie schmelzen bei 100° und lösen sich leicht in Alkohol. — $Mg(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$. — Ba.$\bar{A}_2$. Längliche, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 110 Thln. Wasser von 16°. Hält $^1/_2H_2O$ (DUVILLIER, *Bl.* [3] 6, 92). — Zn.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Flockiger Niederschlag, löslich bei 16° in 681 Thln. Wasser und in 470 Thln. siedendem Wasser; krystallisirt aus kochendem, wässerigem Alkohol mit $2H_2O$ in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Einkochen einer wässerigen Lösung scheiden sich Nadeln des wasserfreien Salzes ab. — Cu.$\bar{A}_2$. Mikroskopische, grüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā. Krystalldrusen (aus kochendem Wasser).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig; leichter als Wasser (JELISAFOW).

Kommt der α-Oxycapronsäure obige Formel zu, so müsste sie mit Leucinsäure identisch sein.

3. ***γ-Oxycapronsäure, 4-Hexanolsäure*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von Bromcapronsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und HBr) mit Wasser oder leichter durch Stehenlassen mit Sodalösung (FITTIG, HJELT, *A.* 208, 67; vgl. *A.* 200, 52). Bei kurzem Erwärmen von Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2O und H_2SO_4) (FITTIG, *B.* 16, 373). Beim Kochen von Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, KLEE-

MANN, *B.* 17, 1300). Entsteht, neben Hydrosorbinsäure, bei der Destillation von Aethylparakonsäure $C_2H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (mit Brücke —O—CO) (DELISLE, *A.* 255, 61). Aus Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ (KILIANI, *B* 18, 642) oder Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$ (KILIANI, *B.* 18, 1555) und Jodwasserstoffsäure. — Die freie Säure ist äufserst unbeständig: aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Anhydrid.

Salze: FITTIG, *A.* 200, 52. Die Salze sind syrupdicke oder gummiartige Massen, sehr leicht löslich in Wasser oder Alkohol. — $NH_4.C_6H_{11}O_3$. *B.* Aus γ-oxycapronsaurem Baryum und Ammoniumsulfat (FITTIG, DUBOIS, *A.* 256, 155). Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Glasartig; zerfliefst an der Luft. — $Ba.\bar{A}_2$. Zerfliefsliches Gummi, leicht löslich in absolutem Alkohol (F., H.). — $Ag.\bar{A}$. Farbloser Niederschlag.

Anhydrid (Caprolakton) $C_6H_{10}O_2$. Man erwärmt 1 Thl. Hydrosorbinsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. Vitriolöl, 1 Vol. H_2O), bis Lösung erfolgt, verdünnt dann mit Wasser, kocht einige Minuten lang und schüttelt dann 6—8 Mol. mit Aether aus (DUBOIS, *A.* 256, 134). — Erstarrt nicht bei —18°. Siedet unzersetzt bei 220° (FITTIG, HJELT, *A.* 208, 68). Löslich bei 0° in 5—6 Vol. Wasser; die Lösung scheidet bei 30—50° einen Theil des gelösten Anhydrids ab, wird aber oberhalb 80° wieder klar. K_2CO_3 scheidet aus der wässerigen Lösung das Anhydrid ab. Durch Kochen mit Alkalien oder Erden wird es in Oxycapronsäure übergeführt. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Bernsteinsäure. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 150° nicht verändert (HJELT, *B.* 15, 617). Wird von Jodwasserstoffsäure sehr schwer zu Normalcapronsäure reducirt (KILIANI, *B.* 17, 1300; 18, 643). Natriumäthylat erzeugt das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ der Dihexonsäure $C_{12}H_{20}O_4$.

4. ***δ-Oxycapronsäure, 5-Hexanolsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von γ-Acetobuttersäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (WOLFF, *A.* 216, 133). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt in wässeriger Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur, theilweise in Wasser und Anhydrid. Doch ist diese Umwandlung, selbst bei 100°, keine vollständige. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 110°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem, absolutem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Das Baryumsalz erstarrt beim Versetzen mit $AgNO_3$ zur steifen Gallerte. Das Silbersalz ist ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich, und die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu Gallerte. Beim Absaugen der Mutterlauge wird aber das Salz langsam krystallinisch und bildet dann seideglänzende Büschel.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2$. Bei 230—231° siedende Flüssigkeit. Erstarrt unter 0° zu langen, dünnen Nadeln, die bei 17—19° schmelzen (WOLFF, *A.* 216, 134). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser mischbar. Zieht an der Luft Wasser an, dabei in Oxycapronsäure übergehend, doch ist diese Umwandlung, selbst bei langem Stehen der wässerigen Lösung, keine vollständige.

5. ***α-Aethyl-β-Oxybuttersäure, 2-Pentanol-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Aethylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und Natriumamalgam (WALDSCHMIDT, *A.* 188, 240). Aus Aethylenacetessigsäure und Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 872). — Syrup. Geht beim Stehen im trockenen Vakuum in ein Esteranhydrid über. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Aethylcrotonsäure. — $Na.C_6H_{11}O_3$. Krystallinisch, zerfliefslich. — $Cu.C_6H_{10}O_3$. Blaues Pulver, unlöslich. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

6. ***α-Methyl-β-Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-3-Pentanolsäure*** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Propionylpropionsäureester $CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* 20, 1321). — Syrup. Wird von HJ zu Methylpropylessigsäure reducirt. — Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A}$. Kleine Blättchen (aus Alkohol).

7. ***Diäthoxalsäure (Oxydiäthylessigsäure, 3-Pentanol-3-Methylsäure)*** $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Oxalsäuredimethylester, Aethyljodid und Zink bei 30—50° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 26). Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ und Zinkäthyl geben Diäthoxalsäureäthylester (HENRY, *B.* 5, 949). Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Diäthylketon $(C_2H_5)_2.CO$ mit wässeriger Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1974). — *D.* Trockenes, fein gekörntes, nur wenig amalgamirtes Zink (FITTIG, *A.* 200, 21) wird mit 409 g C_2H_5J und 191 g Oxaläther übergossen und 5 g Zinkäthyl und 10 g Aether zugefügt. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und giebt, nach einigen Stunden, heifses Wasser hinzu. Man destillirt und entzieht dem Destillat den Diäthoxalsäureester durch Ausschütteln mit Aether. Ohne

Zinkäthyl ist die Ausbeute geringer, mehr Zinkäthyl steigert dieselbe nicht (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 451). — Trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1877, 719). Schmelzp.: 80°. Sublimirt bei 50°. Löslich in 2,85 Thln. Wasser bei 17,5° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 705). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Diäthylketon oxydirt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entstehen Diäthylketon und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$. PCl_5 erzeugt zunächst das Chlorid $C_6H_{11}O_2.Cl$, das beim Destilliren in Aethylcrotonsäurechlorid $C_6H_9O.Cl$ übergeht (G., W.).

Salze: GEUTHER, WACKENRODER. — $NH_4.C_6H_{11}O_3$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$ (F., D.). Krystallinisch; in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt mit $5H_2O$ in rhombischen Tafeln (HAUSHOFER). — $Zn.\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 301 Thln. Wasser bei 16° (F., D., *Z.* 1866, 490); Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (G., W.). — $Cu.\bar{A}_2$. Grünes Gummi. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9896 bei 16,5° (FRANKLAND, DUPPA).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus Oxaläther, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, *A.* 126, 109). — Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,9613 bei 18,7°. Wird durch Basen leicht verseift, ebenso durch rauchende Salzsäure bei 110°. PCl_3 (oder P_2O_5) erzeugt Aethylcrotonsäureester. Mit PCl_5 erhält man α-Chlordiäthylessigsäureester $C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$. Zinkäthyl erzeugt mit dem Aethylester eine Masse, welche durch Wasser in $Zn(HO)_2$, Diäthoxalsäureester und C_2H_6 zerfällt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 29). $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2.C\langle^{OZnC_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} + C_2H_6$ und $(C_2H_5)_2.C\langle^{OZnC_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} + H_2O = (C_2H_5)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 + ZnO + C_2H_6$. Jod wirkt auf die ätherische Lösung der Zinkverbindung ein und erzeugt C_2H_5J und $(C_6H_{10}O_3.C_2H_5)_2Zn + ZnJ_2$ — eine gummiartige Masse.

Isoamylester $C_{11}H_{22}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_5H_{11}$. *B.* Aus Oxalsäurediisoamylester, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 15). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,93227 bei 13°.

8. ***β-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure, 3-Methyl-4-Pentanolsäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Acetobuttersäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GOTTSTEIN, *A.* 216, 36). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — Das **Anhydrid** (β-**Methylvalerolakton**) $C_6H_{10}O_2$ bleibt bei —22° flüssig und siedet bei 209—211°.

9. ***α-Aethyl-γ-Oxybuttersäure, 5-Pentanol-3-Methylsäure*** $OH.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Oxyäthyl-Aethylacetessigester (dargestellt durch 30-stündiges Kochen von 40 g Aethylacetessigester mit der Lösung von 5,8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol und 20,4 g Chloräthylalkohol $CH_2Cl.CH_2.OH$ mit koncentrirtem Barytwasser (CHANLAROW, *A.* 226, 335). $CH_3.CO.C(C_2H_5)\langle^{CH_2.CH_2.OH}_{CO_2.C_2H_5} + 2H_2O = C_6H_{12}O_3 + CH_3.CO_2H + C_2H_5.OH$. Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockene, löst den Rückstand in H_2O, versetzt mit H_2SO_4 und schüttelt wiederholt mit neuen Mengen Aether aus. Das in den Aether übergegangene Produkt wird fraktionnirt, wobei bei 214—218° das Anhydrid der Aethyloxybuttersäure überdestillirt. — Dicke Flüssigkeit, die bei —17° nicht fest wird. Geht, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, rasch in das Anhydrid über, ebenso bei der Destillation. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Feine Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas beim Eindampfen der wässerigen Lösung, unter Abscheidung von $BaCO_3$. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid (α-**Aethylbutyrolakton**) $C_6H_{10}O_2$. Aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei —17° nicht erstarrt. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,0348 bei 16° (CHANLAROW, *A.* 226, 338). Löslich bei 0° in 10—11 Vol. Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die kaltgesättigte wässerige Lösung trübt sich bei 80—90°. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser oder Soda, langsam in die Säure um, rasch beim Kochen mit Baryt.

10. ***α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-4-Pentanolsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO$. *B.* Beim Behandeln von β-Acetoisobuttersäure $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit Natriumamalgam (GOTTSTEIN, *A.* 216, 32). Beim Kochen von Saccharin (Anhydrid der Säure $C_6H_{12}O_6$) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, *A.* 218, 371; LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* 16, 1822). Ebenso aus Isosaccharin (KILIANI, *B.* 18, 635). —

Die freie Säure ist sehr unbeständig und wandelt sich, schon beim Aufkochen der wässerigen Lösung, völlig in ihr Anhydrid um. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 60°). Amorph. Löslich in absolutem Alkohol.

Anhydrid (*α*-**Methylvalerolakton, s-Caprolakton**) $C_6H_{10}O_2$. Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 206° (GOTTSTEIN, *A.* 216, 34). Löst sich in 20—25 Vol. Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen, wird aber bei 80° wieder klar. Wird von HJ zu Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ reducirt.

11. ***γ-Oxyisocapronsäure, 2-Methyl-2-Pentanol-5-Säure*** $(CH_3)_2.C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Brenzterebinsäure, bei der Destillation von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (FITTIG, BREDT, *A.* 200, 58 u. 259). Das Anhydrid entsteht auch beim Kochen von Terebinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (ERDMANN, *A.* 228, 181). Bei der Oxydation von Isobutylessigsäure $(CH_3)_2.CH.C_2H_4.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (BREDT, *A.* 208, 59). Brenzterebinsäure wandelt sich bei längerem Sieden völlig in Oxyisocapronsäureanhydrid um, und ebenso beim Stehenlassen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (GEISLER, *A.* 208, 43). — Die freie Säure krystallisirt, ist aber sehr unbeständig; schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, zerfällt sie in Wasser und das Anhydrid. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Undeutlich-krystallinisch. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem, absolutem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (FITTIG, BREDT). — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Dicker Niederschlag; löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in breiten Nadeln.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C\langle{}^{C_2H_4}_{O}\rangle CO$. *D.* Man destillirt möglichst langsam Terebinsäure und destillirt das erhaltene Produkt nochmals über. Das mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischte Destillat wird mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man entwässert die ätherische Lösung über K_2CO_3 und destillirt (BREDT, *A.* 208, 55). — Erstarrt bei 0° und schmilzt bei 7—8°. Siedep.: 207° (i. D.). Schwerer als Wasser. Löst sich bei 0° in 2 Vol. Wasser. Die Lösung trübt sich schon beim Erwärmen; bei 30—40° ist sie milchweifs von ausgeschiedenen Tropfen des Anhydrids, und bei 80° wird die Lösung wieder klar. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Geht, beim Kochen mit Baryt, in *γ*-Oxyisocapronsäure über; diese Umwandlung erfolgt, aber langsam, beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$. Bei 44-stündigem Kochen des Anhydrids mit Wasser werden nur 9,3% desselben in Oxyisocapronsäure umgewandelt (FITTIG, RÜHLMANN, *A.* 226, 345). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, *α*-Methyloxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$. Beim Kochen von Oxyisocapronanhydrid mit Natriumalkoholat entstehen Pseudobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ der Säure $C_{12}H_{22}O_5$. Wird durch wässerige oder gasförmige HCl nicht verändert; leitet man aber HCl in eine a l k o h o l i s c h e Lösung des Anhydrids, so entsteht der Ester der Chlorisocapronsäure. — $Na.C_6H_9O_2$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung des Anhydrids in absolutem Aether mit Natriumamalgam (BREDT). — Flockige Masse. Zerfliefst rasch an feuchter Luft; wird durch Wasser zersetzt.

12. ***α-Oxyisobutylessigsäure, 2-Methyl-4-Pentanol-5-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus blausaurem Isovaleraldehyd und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* 7, 1109). Beim Erhitzen von Isobutyltartronsäure auf 180° (GUTHZEIT, *A.* 209, 239). $C_7H_{12}O_5 = C_6H_{12}O_3 + CO_2$. — Blätter. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure oxydirt. Schmelzp.: 54—55° (LEY, *Ж.* 9, 136); 56° (GUTHZEIT). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,121 Thle. Salz (GUTHZEIT). — Das K u p f e r s a l z krystallisirt aus Alkohol, in Wasser ist es sehr wenig löslich. — Das S i l b e r s a l z krystallisirt in Nadeln (LEY).

13. ***Trimethyläthylidenmilchsäure, 2, 2-Dimethyl-3-Butanol-4-Säure*** $(CH_3)_3.C.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Trimethylbrenztraubensäure $(CH_3)_3.C.CO.CO_2H$ durch Natriumamalgam (GLÜCKSMANN, *M.* 10, 779; 12, 356). — Glasglänzende, monokline (?) (HOCKAUF, *M.* 10, 779) Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Beim Erwärmen mit 3 Thln. H_2SO_4 (von 90%) auf 50° entsteht CO und ein bei 90—92° siedender **Aldehyd** $C_5H_{10}O$ (?).

14. ***Propylmilchsäure*** (?) $C_3H_7.CH(CH_2.OH).CO_2H$. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben dem Anhydride der *α*-Methyl-*γ*-Oxyvaleriansäure, beim Kochen von Isosaccharin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, *B.* 18, 636). Beim Destilliren des Gemenges mit Wasser bleibt dieses nicht flüchtige Anhydrid zurück. Durch Barytwasser wird das Anhydrid in die Säure $C_6H_{12}O_3$ übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Glänzende Nädelchen.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 137° (KILIANI). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Sublimirt leicht.

6. Säuren $C_7H_{14}O_3$.

1. *α-Oxyönanthsäure, 2-Heptanolsäure* $CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-bromönanthsaurem Kalium mit Wasser auf 140° (HELMS, *B.* 8, 1169). — Prismen; Schmelzp.: 59—60°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nur das Kupfer- und Silbersalz krystallisiren.

Nach LEY (*Ж.* 9, 141) schmilzt die Säure bei 65° und giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch: CO_2, Capronsäure und Capronaldehyd.

Methylester $C_8H_{16}O_3 = C_7H_{13}O_3.CH_3$. Siedep.: 160—165° (HELMS, *B.* 8, 1170).

Hexachloroxyönanthsäure $C_7H_8Cl_6O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Normal-Heptansulfonsäure und JCl_3 auf 167—170° (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 71). — Oel. Unlöslich in Wasser.

2. *γ-Oxyönanthsäure, 3-Heptanolsäure* $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dextrosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ (KILIANI, *B.* 19, 1128) oder Galaktosecarbonsäure (KILIANI, *B.* 21, 918) mit konc. HJ und Phosphor. Das Anhydrid findet sich unter den Destillationsprodukten der Propylparakonsäure (SCHMIDT, *A.* 255, 76).

$C_3H_7.\overset{O}{CH}.\overset{CO}{CH}(CO_2H).\dot{C}H_2 = C_7H_{12}O_2 + CO_2$. Das Anhydrid entsteht bei ½stündigem Kochen von γ-Bromönanthsäure mit Wasser (SCHMIDT, *A.* 255, 80). — Bleibt bei —16° flüssig. Geht sehr leicht in das Anhydrid über. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 50° getrocknet). Kleine, zerfliefsliche Warzen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. — $Ag.\bar{A}$ (bei 60°). Käsiger Niederschlag. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in moosförmigen Gebilden.

Anhydrid $C_7H_{12}O_2$. Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 234,5—235,5° (i. D.) (SCHMIDT). Sehr schwer löslich in Wasser.

3. *γ-Oxyisoönanthsäure, 2-Methyl-3-Hexanol-6-Säure* $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht: 1. neben Isoheptylensäure, bei der Destillation von Isopropylparakonsäure $C_3H_7.\overset{O}{CH}.\overset{CO}{CH}(CO_2H).\dot{C}H_2$ (ZANNER, *A.* 255, 94); 2. beim Kochen von Isoheptylensäure mit HCl oder von γ-Bromisoheptylsäure mit Wasser (ZANNER). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_7H_{12}O_2$. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 224—225° (ZANNER). Löslich in 35 Thln. kalten Wassers.

4. *β-Methylpropyläthylenmilchsäure, 3-Methyl-3-Hexanolsäure* $\left.{CH_3 \atop C_3H_7}\right\rangle C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methylallylpropylcarbinol (10 g) mit Kaliumpermanganatlösung (42 Thle. $KMnO_4$, 840 ccm H_2O) in der Kälte (SEMLIANIZIN, *J. pr.* [2] 23, 267; *Ж.* 11, 403). $(CH_3)(C_3H_7)C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = C_7H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O$. Der Aethylester entsteht bei 2—3 Monate langem Stehen von 50 g Methylpropylketon mit 72 g Chloressigsäureäthylester und gekörntem Zink (REFORMATSKY, *Ж.* 22, 49). — Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Wie das Calciumsalz. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Kurze Prismen.

5. *Isoamylhydroxalsäure, 2-Methyl-5-Hexanol-6-Säure* $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Oxalsäurediäthylester und Isoamyljodid mit granulirtem Zink auf 100° und Zerlegen des Produktes mit Wasser entstehen Isoamylhydroxalsäureäthylester $C_7H_{13}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 200—205°), Aethylisoamyloxalsäureäthylester $C_9H_{17}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 222—226°) und Diisoamyloxalsäureäthylester $C_{12}H_{23}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 260—264°) (FRANKLAND, DUPPA, *Z.* 1866, 490). In der wässerigen Lösung bleibt isoamylhydroxalsaures Zink gelöst. — Die Säure, aus dem Zinksalz abgeschieden, krystallisirt in Schuppen, die bei 60,5° schmelzen. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Grofse Schuppen in Wasser ziemlich löslich. — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Kleine hellblaue Schuppen, in Wasser sehr wenig löslich.

Aethylester $C_9H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 203°; spec. Gew. = 0,9449 bei 13° (FRANKLAND, DUPPA, *Z.* 1866, 491). Zerlegt man den Aethylester mit Baryt, so erhält man eine Amylhydroxalsäure von öliger Konsistenz, deren Calciumsalz krystallinisch und in Wasser löslich ist.

6. *α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure, 5-Hexanol-3-Methylsäure* $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Aethyl-β-Acetopropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (YOUNG, *A.* 216, 40). — Die freie Säure ist äufserst

unbeständig; sie wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Aufkochen, in das Anhydrid um. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 60°). Gummi, das allmählich zu einer porcellanartigen Masse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Käsiger Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Anhydrid (*α*-**Aethylvalerolakton**) $C_7H_{12}O_3$. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 219,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,992 bei 16° (Young, *A.* 216, 41). Ziemlich schwer löslich in Wasser; die bei 0° gesättigte Lösung trübt sich von 17° an immer mehr, wird aber oberhalb 90° wieder klar.

7. ***α-Aethyl-δ-Oxyvaleriansäure, 6-Hexanol-3-Methylsäure*** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Man erhitzt Nitroso-β-Aethylpiperidon auf 115—117° und löst den Rückstand in heifsem Wasser (W. Aschan, *B.* 24, 2446). — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

8. ***β-Diäthyläthylenmilchsäure, 3-Aethyl-3-Pentanol-1-Säure*** $(C_2H_5)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von (je 10 g) Diäthylallylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Chamäleonlösung (40 g $KMnO_4$, 800 ccm H_2O), in der Kälte (Schirokow, *J. pr.* [2] 23, 201). Der Aethylester entsteht bei 3 Monate langem Stehen eines Gemenges von Chloressigester, Diäthylketon und Zink (Reformatsky, *Ж.* 22, 54). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 38—39°. In Alkohol und Aether leichter löslich als in Wasser.

$Li.C_7H_{13}O_3 + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (Sch.). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (R.). Glänzende Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 6,49 Thle. des wasserfreien Salzes (Sch.). Krystallisirt mit $1H_2O$; Schmelzp.: 119—120° (R.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sechskantige Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln.

9. ***2-Methyl-4-Pentanol-2-Methylsäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von *α*-Dimethyllävulinsäure $C_7H_{12}O_3$ mit Natriumamalgam (Anschütz, Gillet, *A.* 247, 107). — Wandelt sich, beim Kochen mit säurehaltigem Wasser, in das Anhydrid um.

Anhydrid $C_7H_{12}O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 86° bei 15 mm.

10. ***α-Methyläthyl-β-Oxybuttersäure, 3-Methyl-4-Pentanol-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Methyläthylacetessigester $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (Saur, *A.* 188, 266). — Syrup; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen. — $Na.C_7H_{13}O_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallwarzen. — $Cu.C_7H_{12}O_3$. Hellblauer krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

11. ***Oxyheptylsäure.*** *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (Fittig, Krafft, *A.* 208, 86). Die klar gewordene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht, mit K_2CO_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, entwässert den Rückstand über K_2CO_3 und destillirt. — Die freie Säure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen, in Wasser und das Anhydrid. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph; äufserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Entwickelt schon bei 100° Oxyheptylsäureanhydrid. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt daraus, nach längerem Stehen, in dicken Prismen.

Anhydrid (**Heptolakton**) $C_7H_{12}O_2$. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei +11°. Siedep.: 220° (i. D.) (Fittig, Krafft). Löslich in 12 Vol. Wasser von 0°; die Lösung trübt sich bei 30—50° milchig und wird bei 80° wieder klar.

7. Säuren $C_8H_{16}O_3$.

1. ***α-Oxycaprylsäure, 2-Oktanolsäure*** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CO_2H$. *B.* Man lässt gleiche Volume reines, trockenes Oenanthol und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte stehen und kocht dann 1/4 Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (Erlenmeyer, Sigel, *A.* 177, 103). Aus *α*-Bromcaprylsäure und Baryt (Ley, *Ж.* 9, 143). — Grofse Platten. Schmelzp.: 69,5°. In Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Spaltet sich, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120°, in Oenanthol und Ameisensäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2, Oenanthol und Oenanthsäure (Ley). — Die Salze sind meist schwer löslich, krystallinisch. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 229—230° bei 715 mm (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 106).

2. ***Oxydipropylessigsäure, 2-Heptanol-4-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$.

Bromoxydipropylessigsäure $C_8H_{15}BrO_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_2.CHBr.CH_3).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Fällen einer Lösung von Diallylessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Wasser (HJELT, *A.* 216, 73). $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CO_2H + 2HBr = (CH_3.CHBr.CH_2)_2.CH.CO_2H = C_8H_{13}BrO_2 + HBr$.

Das **Anhydrid** $C_8H_{13}BrO_2$ ist ein neutral reagirendes, nicht destillirbares Oel. Erstarrt nicht bei —13°. Spec. Gew. = 1,394 bei 15°. Unlöslich in kaltem Wasser; wenig löslich in warmem. Wird von warmer Natronlauge langsam angegriffen. Liefert, bei längerem Kochen mit Wasser, das flüssige Anhydrid $C_8H_{12}O_2$ einer Säure $C_8H_{14}O_3$.

Tribromoxydipropylessigsäure $C_8H_{13}Br_3O_3 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH[CH_2Br.CH(OH).CH_2].CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Diallylessigsäure in $CHCl_3$ (HJELT, *A.* 216, 76).

Das **Anhydrid** $C_8H_{11}Br_3O_2$ bildet ein dickflüssiges Oel, das bei —13° nicht erstarrt und neutral reagirt. Unlöslich in Wasser und in kalter Natronlauge. Liefert, beim Kochen mit Baryt, das Anhydrid der Säure $C_8H_{16}O_6$.

3. ***Dipropyloxalsäure, 4-Heptanol-4-Methylsäure*** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Diäthyloxalat mit Propyljodid und Zink (RAFALSKY, *Ж.* 13, 237). — Kleine Nadeln; bei langsamem Verdunsten einer wässerigen Lösung werden lange Prismen erhalten. Schmelzp.: 80—81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether; in Wasser löslicher als Diisopropyloxalsäure. — $K.C_8H_{15}O_3$. Prismen. — Das Zinksalz ist in kaltem Wasser wenig löslich. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus warmem Wasser in Prismen. Zersetzt sich theilweise beim Erhitzen mit Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$. Ziemlich dicke Flüssigkeit. Siedep.: 208 bis 210° (kor.) (RAFALSKY). Riecht aromatisch. Wird von wässeriger Kalilauge sehr schwer verseift, leicht durch alkoholische.

Dichlordipropyloxalsäure $C_8H_{14}Cl_2O_3 = (C_3H_6Cl)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von Diallyloxalsäure mit koncentrirter Salzsäure auf 120° (SCHATZKY, *Ж.* 17, 73). — Dicker Syrup.

Tetrabromdipropyloxalsäure $C_8H_{12}Br_4O_3 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Durch Addition von Brom an Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ (SAYTZEW, *A.* 185, 189). — Krystallinisch erstarrendes Oel. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Stehen über CaO, in HBr und ein krystallisirtes Anhydrid $C_8H_{11}Br_3O_3$ (SCHATZKY, *Ж.* 17, 75).

Aethylester $C_{10}H_{16}Br_4O_3 = C_8H_{11}Br_4O_3(C_2H_5)$. *B.* Beim Eintröpfeln von (vier Atomen) Brom in eine eiskalte, ätherische Lösung von Diallyloxalsäureäthylester (SCHATZKY, *Ж.* 17, 73). — Dickflüssig.

4. ***Dipropylglykolsäure*** $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Butyroïn $C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7$ mit konc. Kalilauge im Luftstrome (KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1273). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 72—73°. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ (bei 110°) Schuppen.

Ist wahrscheinlich identisch mit Dipropyloxalsäure.

5. ***γ-Oxyisooktylsäure, 2-Methyl-4-Heptanol-7-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht: 1. neben anderen Körpern, bei der Destillation von Isobutylparakonsäure $C_4H_9.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (mit Brücke —O—CO) (SCHNEEGANS, *A.* 255, 102); 2. beim Stehen von γ-Bromisooktylsäure mit einer verd. Sodalösung (SCHNEEGANS). — Ba.Ā₂. Gummiartig.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. Flüssig (SCHN.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

6. ***γ-Aethyl-δ-Oxycapronsäure, 3-Aethyl-2-Hexanol-1-Säure*** $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 3-Aethyl-2-Hexanon-6-Säure mit Natriumamalgam (FITTIG, CHRIST, *A.* 268, 122). — Bleibt bei —20° flüssig. Geht, schon in der Kälte, beim Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2$. Warzen. Löslich in 5 Thln. siedenden Wassers; sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag; leicht löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 254—255°; spec. Gew. = 1,0804 bei 20°/4° (FITTIG, CHRIST). Mischbar mit Alkohol und Aether. 1 Vol. löst sich in 28 Vol. H_2O.

7. *α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure, 3-Methyl-2-Hexanol-3-Methylsäure* $CH_3.CH(OH).C(CH_3.C_3H_7).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Aethylesters der Methylpropylacetessigsäure $CH_3.CO.C(CH_3)(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ mit wässerigem Alkohol und Natriumamalgam (Jones, *A.* 226, 288). Man zieht die gebildete Säure mit Aether aus und bindet sie an Zink. — Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Acetaldehyd und Methylpropylessigsäure. — $Zn(C_8H_{15}O_3)_2$. Krusten. In heißsem Wasser viel weniger löslich als in kaltem.

8. *β-Methyl-α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure, 3-Methyl-2-Hexanol-4-Methylsäure* $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Aethyl-β-Methylacetylpropionsäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$ (dargestellt durch Kochen von Methyl-β-Aethylacetbernsteinsäureäthylester $C_9H_{12}O_5.C_2H_5$ mit HCl) mit Natriumamalgam (Young, *A.* 216, 43). — Die freie Säure zerfällt, beim Abscheiden aus den Salzen, in Wasser und das Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ (bei 60°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz krystallisirt aus warmem Wasser.

Anhydrid (**α-Aethyl-β-Methylvalerolakton**) $C_8H_{14}O_2$. Siedep.: 226—227°.

9. *γ-Diäthyloxybuttersäure, 3-Aethyl-3-Hexanol-6-Säure* $OH.C(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht aus Succinylchlorid und Zinkäthyl (Wischin, *A.* 143, 262). — $Ca.A_2 + xH_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert alles Krystallwasser über H_2SO_4. Aeußerst löslich in Alkohol; scheidet sich aus dieser Lösung amorph ab. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. Flüssig. Siedet unzersetzt bei 228—233° (Emmert, Friedrich, *B.* 15, 1852). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit P_2O_5 einen bei 260—270° siedenden Kohlenwasserstoff (E. F.).

10. *α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure, 3-Aethyl-2-Pentanol-3-Methylsäure* $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer kaltgehaltenen Lösung von Diäthylacetessigester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$, in verdünntem Alkohol, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der Diäthyloxybuttersäure. Das freie Alkali neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (Schnapp, *A.* 201, 65). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser. Bildet bei längerem Stehen im Vakuum Esteranhydride. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in Acetaldehyd und Diäthylessigsäure. Liefert, beim Behandeln mit PCl_5, Diäthylessigsäurechlorid $C_6H_{11}O.Cl$. Mit rauchender Bromwasserstoff-säure oder Jodwasserstoffsäure entsteht, in der Kälte, Diäthylessigsäure (Burton, *Am.* 3, 395).

$Na.C_8H_{15}O_3 + 6H_2O$. Syrup, erstarrt im Exsiccator zu Blättchen. Fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}O_3$. Das Natriumsalz giebt mit $CuSO_4$ einen apfelgrünen, amorphen Niederschlag $(Cu(C_8H_{15}O_3)_2?)$, der sich in Wasser löst. Die wässerige Lösung scheidet, beim Kochen, das basische Salz als dunkelblaues Pulver ab. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Flockiger, amorpher Niederschlag.

11. *Oxyoktylsäure, 2, 4, 4-Trimethyl-2-Pentanolsäure* $(CH_3)_3.C.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Oxoktenol $C_8H_{16}O_2$ (S. 270) und Trimethylessigsäure, bei der Oxydation von Isodibutylen durch $KMnO_4$ (Butlerow, *Ж.* 14, 205). — *D.* Siehe Oxoktenol. Das alkalische Filtrat, vom Oxoktenol durch Destillation befreit, wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man entwässert die ätherische Lösung durch Na_2SO_4 und destillirt, bis das Thermometer auf 260° gestiegen ist. Der Rükstand erstarrt nach einigem Stehen; er wird abgepresst und einige Male aus Wasser umkrystallisirt. — Kleine Nädelchen oder (bei langsamem Krystallisiren) Prismen. Schmelzp.: 107°. Destillirt theilweise unzersetzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geruchlos.

Die Alkalisalze krystallisiren, die Salze der alkalischen Erden schwer oder gar nicht. — Das Bleisalz ist schwer löslich und krystallisirt in Prismen. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Niederschlag; scheidet sich aus der Lösung in heißsem Wasser als Krystallpulver ab.

12. *Diisopropyloxalsäure (Oxyisocaprylsäure, 2,3-Dimethyl-3-Pentanol-3-Methylsäure* $[(CH_3)_2.CH]_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Aus Diäthyloxalat, Isopropyljodid und Zink, neben α-Oxyisovaleriansäureäthylester (Markownikow, Z. 1870, 516). — Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon oxydirt. Mit HJ entsteht Isopropyljodid(?). Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 auf 160° erhält man eine bei 85° siedende Flüssigkeit (C_7H_{14}?).

$Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag.

13. ***α-Dimethyl-β-Oxyisocapronsäure, 2,2,4-Trimethyl-3-Pentanol-1-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Dimethylisobutyrylessigester $(CH_3)_2.CH.CO.C(CH_3)_2.CO.C_2H_5$ (WOHLBRÜCK, *B.* 20, 2334). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112° (HANTZSCH, *A.* 249, 59). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Aether. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, mikroskopische Blättchen. Hält $4^1/_2 H_2O$ (HANTZSCH).

Aethyläthersäure $(CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).C(CH_3)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben α-Dimethyl-β-Oxyisocapronsäure, beim Eintragen von 20 g Natrium in die Lösung von 100 g Isobuttersäureäthylester in 100 g absol. Alkohol (HANTZSCH, *A.* 249, 56; vgl. WOHLBRÜCK, *B.* 20, 2333; BRÜGGEMANN, *A.* 246, 149). $2(CH_3)_2.CH.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = (CH_3)_2.C(OH,OC_2H_5).C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_{12}H_{24}O_3 + Na_2O = C_8H_{14}O_3.Na_2 + (C_2H_5)_2O$. — Aetherisch riechendes Oel. Siedep.: 181—181,5° (kor.). Liefert, schon mit alkoholischem Kali, α-Dimethyl-β-Oxyisocapronsäure.

14. ***2, 2, 5-Trimethyl-4-Pentanol-1-Säure*** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von Jod oder Jodoform auf Natriumisobutylat $C_4H_9O.Na$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 437). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Zerlegen ihrer Salze durch Mineralsäuren scheidet sich sofort das Anhydrid aus. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ (bei 80°). Glasartig. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. Flüssig. Siedep.: 132—134° bei 36 mm (GORBOW, KESSLER). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Barytwasser, beim Erwärmen.

15. ***Säure*** $C_8H_{16}O_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Isobuttersäure und dem Glykol $C_8H_{16}(OH)_2$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, *M.* 4, 676). — Krystalle. Schmelzp.: 92°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$. Kaum krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol.

8. Säuren $C_9H_{18}O_3$.

1. ***γ-Oxyisononylsäure, 2, 6-Dimethyl-4-Heptanol-1-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht in sehr kleiner Menge bei der Destillation von α-Methylisobutylparakonsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.\overset{O}{CH}.CH(CO_2H).\overset{CO}{CH}.CH_3$ (FEIST, *A.* 255, 117). — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ (bei 100°). Langsam (über H_2SO_4) erstarrender Syrup.

2. ***Aethylisoamyloxalsäure, 5-Methyl-2-Aethyl-2-Hexanol-1-Säure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2\\CH_3.CH_2\end{matrix}\rangle C(OH).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure S. 573) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 6). — Allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ sind in Wasser löslich.

Aethylester $C_{11}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9399 bei 13° (F., D.).

FRANKLAND und DUPPA halten diese Säure für einen Aethyläther der Isoamylhydroxalsäure $C_5H_{11}.CH(OC_2H_5).CO_2H$.

3. ***β-Dipropyläthylenmilchsäure, 4-Heptanol-4-Aethylsäure*** $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (je 10 g) Allyldipropylcarbinol $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Chamäleonlösung (27 g $KMnO_4$, 540 g H_2O) (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 197). Der Aethylester entsteht bei 3 Monate langem Stehen von Chloressigester mit Butyron und Zink (REFORMATSKY, *Ж.* 22, 58). — Syrup, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Calciumsalz ist in starker Essigsäure löslich (Unterschied und Trennung von Oxalsäure). — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Glänzende Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krusten. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 8,54 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. Pflasterartig; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 19,5° 1,59 Thle. Salz. — $Cu.\bar{A}_2$. (bei 100°). Grüne, zähe Masse; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Prismatische Krystalle.

4. ***β-Diisopropyläthylenmilchsäure, 2, 4-Dimethyl-3-Pentanol-3-Aethylsäure*** $[(CH_3)_2.CH]_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Allyldiisopropylcarbinol $C_{10}H_{20}O$ mit $KMnO_4$ (LEBEDINSKY, *Ж.* 13, 38; *J. pr.* [2] 23, 24). — Syrup. — Die Salze $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ scheiden sich in Rinden ab.

9. Säuren $C_{10}H_{20}O_3$.

1. *γ-Oxydekylsäure, 4-Dekanolsäure* $C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Anhydrids $C_{11}H_{18}O_4$ der Hexitamalsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 89). $C_6H_{13}.\overset{O}{C}H.CH(CO_2H).\overset{CO}{C}H_2 = C_{10}H_{18}O_2 + CO_2$. Das Anhydrid entsteht in gröfserer Menge beim Erwärmen von γ-Bromdekylsäure mit Sodalösung (SCHNEEGANS). $C_6H_{13}.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H = C_{10}H_{18}O_2 + HBr$. Beim Erwärmen mit Baryt geht das Anhydrid in die Oxydekylsäure über. Dekylensäure $C_6H_{13}.CH:CH.CH_2.CO_2H$ wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in das isomere Oxydekylsäureanhydrid um (SCHNEEGANS). — Krystalle. Wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, in das Anhydrid um.

$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Bleibt beim Verdampfen der wässerigen Lösung bei 100° gummiartig zurück. Bei langsamem Verdunsten scheidet es sich in kleinen, rhombischen Tafeln aus, die $1H_2O$ enthalten. Löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Anhydrid (Hexylbutyrolakton) $C_{10}H_{18}O_2$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 281° (SCHNEEGANS, *A.* 227, 92). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. *α-Isopropyl-β-Isobutylhydrakrylsäure, 2, 6-Dimethyl-4-Heptanol-3-Methylsäure* $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von der Aethyläthersäure $C_{10}H_{19}O_3.C_2H_5$ (s. u.) mit Natrium; entsteht daher auch beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureester $C_5H_9O_2.C_2H_5$ (WOHLBRÜCK, *B.* 20, 2337; HANTZSCH, *A.* 249, 65). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Prismen. — $3Ag.C_{10}H_{19}O_3 + Ag.OH$ Amorpher Niederschlag, der aus heifsem Wasser krystallinisch ausfällt.

Aethyläthersäureester $C_{14}H_{28}O_3 = C_4H_9.CH(OC_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).C_3H_7$. *B.* Beim Eintragen von 38 g Natrium in 100 g Isovaleriansäureäthylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen absol. Aether (HANTZSCH, *A.* 249, 64; WOHLBRÜCK, *B.* 20, 2336; vgl. GREINER, *Z.* 1866, 461). $2C_5H_9O_2.C_2H_5 - O = C_{14}H_{28}O_3$. — Flüssig. Siedep.: 216—216,5° bei 720 mm (H.). Kaum löslich in Alkalien. Wird von alkoholischem Kali sehr schwer zu α-Isopropyl-β-Isobutylhydrakrylsäure verseift.

10. Säure $C_{12}H_{24}O_3$.

Diisoamyloxalsäure, 2, 8-Dimethyl-5-Nonanol-5-Methylsäure $[(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure) geben Diisoamyloxalsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 8). — Seidenartige Fasern. Schmelzp.: 122°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. — $Ba(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{28}O_3 = C_{12}H_{23}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 262°; spec. Gew. = 0,9137 bei 13°. (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 9).

Isoamylester $C_{17}H_{34}O_3 = C_{12}H_{23}O_3.C_5H_{11}$. *B.* Werden äquivalente Mengen von Oxalsäurediisoamylester, Isoamyljodid und Zink gelinde erwärmt und das Produkt mit Wasser destillirt, so entsteht Diisoamyloxalsäureisoamylester, neben einem bei 215 bis 220° siedenden Ester $C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$ (?) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 17). — Siedep.: 280 bis 290°.

11. Säure $C_{14}H_{28}O_3$.

Oxymyristinsäure. *V.* Frei (?) im ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. (RUD. MÜLLER, *B.* 14, 2480). — *B.* Bei 20—24stündigem Kochen am Kühler von Monobrommyristinsäure mit überschüssiger Natronlauge (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1746). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

$K.C_{14}H_{27}O_3 + H_2O$. Warzen (aus Alkohol). In kaltem Wasser etwas schwer löslich. Verhält sich wie eine Seife. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopischen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; schwärzt sich am Licht.

12. Säuren $C_{16}H_{32}O_3$.

1. ***α-Oxypalmitinsäure, 2-Hexadekanolsäure*** $C_{14}H_{29}.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von *α*-Brompalmitinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 939). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ba.(C_{16}H_{31}O_3)_2$. Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$ Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag.

Acetylderivat $C_{18}H_{34}O_4 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_3O$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62,5° (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 941).

2. ***Tampicolsäure.*** Siehe Tampicin (Glykoside).

13. Säure $C_{17}H_{34}O_3$.

Oxymargarinsäure. *V.* Frei, neben Palmitin- und Margarinsäure, im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). Man entfernt die beigemengten Säuren durch Fällen, in alkoholischer Lösung, mit Magnesiumacetat und schlägt dann die Oxymargarinsäure durch alkoholisches Bleiacetat nieder. — Nadelartige Blättchen. Schmelzp.: 80°. — Das Magnesiumsalz krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in Körnern. — $Ag.C_{17}H_{33}O_3$. Amorphe Flocken.

14. Säuren $C_{18}H_{36}O_3$.

1. ***α-Oxystearinsäure, 2-Oktodekanolsäure*** $CH_3(CH_2)_{14}.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von (1 Thl.) Vitriolöl auf 3 Thle. Isoölsäure (Schmelzp.: 44°) bei höchstens 45—50° (M., K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 37, 284). Man lässt einen Tag stehen, kocht dann mit H_2O und erhitzt das ausgeschiedene Produkt 10 Stunden lang mit alkoholischem Kali auf 150°. Entsteht auch aus Jodstearinsäure (aus Isoölsäure) und Ag_2O (M., K. u. A. S., *J. pr.* [2] 37, 277). Beim Kochen von *α*-Bromstearinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2392). — Sechsseitige Täfelchen (aus Alkohol); Pulver aus heifsem Aether. Schmelzp.: 77—79°; destillirt unter 100 mm Druck unzersetzt (M., K. u. A. S.). Schmelzp.: 84—85° (H., S.). In Alkohol und Aether leichter löslich als die *β*-Oxystearinsäure. 100 Thle. der Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 20° 0,58 Thle. Säure (HELL, SADOMSKY).

Salze: HELL, SADOMSKY. — $Ba(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Krystallpulver. — $Cd.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

2. ***β-Oxystearinsäure, 3-Oktodekanolsäure*** $CH_3(CH_2)_{14}.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben ihrem Anhydrid, beim Kochen von *α*-Sulfostearinsäure $C_{15}H_{31}.CH_2.CH(SO_4H).CO_2H$ mit verd. HCl (FRÉMY, *A. ch.* [2] 65, 113; SABANEJEW, *Ж.* 18, 41; M., K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 35, 369; GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 81; vgl. LIECHTI, SUIDA, *B.* 16, 2458; MÜLLER-JACOBS, *D.* 251, 499). Beim Behandeln von Jodstearinsäure (aus Oelsäure bereitet) mit Ag_2O (SAYTZEW, *Ж.* 17, 426; *J. pr.* [2] 35, 384). — *D.* Man mischt 88 Thle. (durch Ausfrieren von festen Antheilen befreites) Olivenöl mit 32 Thln. Vitriolöl, lässt einige Zeit stehen, verseift dann durch Kalilauge und zerlegt die Seife durch HCl. Die ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—85° (SAYTZEW); 81—81,5° (GEITEL). 100 Thle. der Lösung in absol. Alkohol halten bei 20° 8,78 Thle. Säure; 100 Thle. der Lösung in Aether halten bei 20° 2,3 Thle. Säure (SAYTZEW). Geht, beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure oder Schwefelsäure (von 50%) auf 100°, in das Anhydrid $C_{18}H_{34}O_2$ über. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen wasserärmere Anhydride. Beim Erhitzen auf 200° entsteht ein syrupartiges Anhydrid. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht *β*-Jodstearinsäure. — $Na.C_{18}H_{35}O_3$. Warzen (aus Alkohol) (SAYTZEW). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag (SAYTZEW). — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag (SAYTZEW). Unlöslich in Alkohol und Aether (SABANEJEW). — $Zn.\bar{A}_2$. Niederschlag, löslich in Alkohol (SAYTZEW). — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer, flockiger Niederschlag; löslich in Alkohol (S.). Grünes Pulver (GEITEL). — $Ag.\bar{A}$. Pulver.

Aethylester $C_{20}H_{40}O_3 = C_{18}H_{35}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 44° (SABANEJEW, *Ж.* 18, 44). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{36}H_{70}O_5$ (?). *B.* Entsteht, neben Oxystearinsäure, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Oelsäure; beim Erhitzen von Oxystearinsäure auf 130—150° (SABANEJEW, *Ж.* 18, 47). — Flüssig. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kalten, wässerigen Alkalien. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Oxystearinsäure über.

Anhydrid $C_{18}H_{34}O_2$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen von Oxystearinsäure mit rauch. HCl auf 100° (M., K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 35, 378). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. — Syrup. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol,

leicht in Aether. Sehr beständig gegen $KMnO_4$. Wird von alkoholischem Kali bei 150° in Oxystearinsäure umgewandelt.

3. ***γ-Oxystearinsäure, 4-Oktodekanolsäure*** $C_{14}H_{29}.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Kochen des γ-Oxystearinsäureanhydrides (s. u.) mit Alkalien (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 85). — Beim Zersetzen der Salze mit Säuren entsteht wieder das Anhydrid. — $Ca(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Feine Krystalle (aus Alkohol). — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbliche Flocken.

Anhydrid $C_{18}H_{34}O_2 = C_{14}H_{29}-\underset{|}{C}H-CH_2-\underset{|}{C}H_2$ (mit O an CH und CO an CH_2 verbunden). *B.* Bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Oelsäure (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 84). Man neutralisirt das Produkt mit Natron, löst in Alkohol und schüttelt die Lösung mit Ligroïn aus. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Säuren $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. 1. ***Ricinölsäurebromid.*** *B.* Aus Ricinolsäure und Brom (ULRICH, *Z.* 1867, 545). — Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether. Das Brom kann darin nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Zersetzt sich beim Erwärmen. Geht durch alkoholisches Kali in Bromricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ über. — Das Kalium- und Ammoniaksalz sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die anderen Salze sind zähe, klebrige Massen.

2. ***Ricinelaïdinsäurebromid.*** *B.* Aus Ricinelaïdinsäure und Brom (ULRICH, *Z.* 1866, 545). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$.

Säure $C_{18}H_{33}Br_3O_3$. *B.* Aus Monobromricinölsäure und Brom (ULRICH). — Dickflüssiges, äufserst unbeständiges Oel. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120°, Ricinstearolsäure.

Säure $C_{18}H_{32}Br_4O_3$. *B.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (ULRICH). — Sehr dickflüssiges Oel. Unbeständig. Giebt, mit alkoholischem Kali, Oktylalkohol und Ricinstearolsäure (?).

15. Säure $C_{21}H_{42}O_3$.

V. An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 310). — Die freie Säure existirt nicht; versetzt man die Lösung ihrer Salze mit HCl, so fällt sofort das Anhydrid $C_{21}H_{40}O_2$ aus. — $Pb.C_{21}H_{40}O_3$ (bei 103°). Niederschlag. Unlöslich in siedendem Ligroïn und Toluol, löslich in siedendem Eisessig.

Anhydrid $C_{21}H_{40}O_2$. Krystallpulver (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzp.: 103,5° (STÜRCKE). Schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heifsem, hochsiedendem Ligroïn. Löst sich in kochendem, alkoholischem Kali, dabei in das Salz der Säure $C_{21}H_{42}O_3$ übergehend.

16. Cocerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$.

V. An Cocerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$ gebunden in der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1980). — *D.* S. S. 267. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Essigsäure), Pentadekylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ (Schmelzp.: 59—60°). — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$.

Aethylester $C_{33}H_{66}O_3 = C_{31}H_{61}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 70° (LIEBERMANN, *B.* 18, 1980).

Cocerylester $C_{92}H_{182}O_6 = C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$. *V.* In der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1979). — Atlasglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 106°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, sehr schwer löslich in kaltem Benzol oder Eisessig.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Ebenso wie es ein- und zweiatomige Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ giebt, zerfallen auch die korrespondirenden Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ in einbasisch-einatomige und einbasisch-zweiatomige. In den ersteren ist ein Sauerstoffatom (aufser der Carboxylgruppe) entweder an ein Kohlenstoffatom (Aldehyd- und Ketonsäuren) oder an zwei Kohlenstoffatome gebunden (Anhydrosäuren).

Aldehydsäure	(α)-Ketonsäure	Anhydrosäure
$CHO.CO_2H$	$CH_3.CO.CO_2H$	$O\langle{}^{CH_2}_{CH.CO_2H}$
	Brenztraubensäure	Epihydrincarbonsäure.

Die einbasisch-zweiatomigen Säuren, wie z. B. Allyloxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(C_3H_5).CO_2H$, kann man sich entstanden denken durch den Eintritt von ungesättigten Alkoholradikalen C_nH_{2n-1} in ein Molekül einer Oxysäure $C_nH_{2n}O_3$ oder durch den Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl in den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Aldehydsäuren sind einbasische Säuren, die aber gleichzeitig alle typischen Reaktionen der Aldehyde zeigen.

α-Ketonsäuren entstehen beim Behandeln der Säurecyanide $C_nH_{2n-1}O.CN$ (s. d.) mit HCl, in der Wärme. $CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl$. Beim Operiren in der Kälte bilden sich zunächst die Amide dieser Säuren. $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.CO.NH_2$.

Die *β*-Ketonsäuren (von der Form $R.CO.CH_2.CO_2H$, mit CO an der *β*-Stelle) entstehen beim Behandeln der (gesättigten) Fettsäureester mit Natrium (Geuther).

$$2CH_3.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.CO.OC_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2$$
$$2CH_3.CH_2.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CH_2.CO.CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2.$$

Diese Reaktion gelingt nur mit Essigsäureester und Propionsäureester. Die Ester der höheren Homologen der Essigsäure liefern mit Natrium Aethersäuren der *β*-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$.

Die Einwirkung erfolgt wahrscheinlich nicht durch Natrium, sondern durch Natriumäthylat. Verwendet man völlig alkoholfreien Essigäther, so erzeugt Natrium überhaupt keinen Acetessigester (Ladenburg, *B.* 3, 305). $2CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5.OH$.

Die Bildung von *β*-Ketonsäuren gelingt auch durch Behandeln eines Gemenges verschiedener Ester mit Natriumäthylat. Doch ist dazu erforderlich, dass der eine Ester die Gruppe — $CH_2.CO_2.C_2H_5$ besitzt, und muss das entstehende Produkt ein Natriumsalz bilden können (W. Wislicenus, *A.* 246, 312). $CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2$ (Oxaläther) $+ C_2H_5ONa = C_2H_5O.CO.CO.CH.Na.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5.OH$. Es können sogar 2 Mol. Essigäther sich mit (1 Mol.) Oxaläther vereinigen. $2C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_6H_4O_6(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$. In Gegenwart von Natriumäthylat verbinden sich auch einige Säureanhydride (Phtalid, Valerolakton) mit Oxaläther. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5ONa = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CNa.CO.CO_2.C_2H_5\\CO.O\end{matrix}\right. + 2C_2H_5.OH$.

Ester der *β*-Ketonsäuren entstehen beim Einleiten von (2 Mol.) Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der entsprechenden Nitrile $R.CO.CH_2.CN$ (s. d.).

Nitrosoderivate der *β*-Ketonsäuren entstehen beim Behandeln von Säureradikale enthaltendem Malonsäureester mit salpetriger Säure (Lang, *B.* 20, 1328). $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + HNO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CO_2.C_2H_5 + CO_2 + C_2H_5.OH$.

γ-Ketonsäuren entstehen, neben Anhydriden der Dioxysäuren $C_nH_{2n}O_4$, beim Kochen von *βγ*-Dibromsäuren $C_nH_{2n-2}Br_2O_2$ mit viel Wasser. $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H + H_2O$

$$= CH_3.\overset{O\text{———}}{C}H.CHBr.\overset{CO}{C}H_2 + HBr + H_2O = CH_3.\overset{O\text{—}}{C}:CH.\overset{CO}{C}H_2 + 2HBr + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + 2HBr.$$

Ketonsäuren entstehen ferner: a. beim Kochen der Ester der zweibasischen Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ mit Salzsäure (1 Thl. koncentrirter Salzsäure, 2 Thle. Wasser).

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\ \dot{C}H_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + 2C_2H_6O + CO_2.$$

b. Bei der Oxydation sekundärer Alkoholsäuren $C_nH_{2n}O_3$ durch angesäuerte Chamäleonlösung. $CH_3.CH(OH).CO_2H + O = CH_3.CO.CO_2H + H_2O$.

c. Beim Zerlegen der Einwirkungsprodukte von $AlCl_3$ auf Säurechloride durch Alkohol (Combes, *A. ch.* [6] 12, 254). $C_6H_7O_3AlCl_4 + 2C_2H_6O = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5OH + HCl + AlCl_3 = CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl + AlCl_3$.

Aehnlich erfolgt die Zersetzung der Einwirkungsprodukte von Eisenchlorid auf einige Säurechloride durch Alkohol (Hamonet, *Bl.* [3] 2, 341). $2C_3H_7.COCl + FeCl_3 = C_3H_7.CO.CH(C_2H_5).COCl.FeCl_3 + HCl$ und $C_3H_7.CO.CH(C_2H_5).COCl.FeCl_3 + C_2H_5.OH = HCl + C_3H_7.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + FeCl_3$.

α- und *γ*-Ketonsäuren, d. h. solche, in denen CO und CO_2H entweder direkt zusammenhängen (Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$) oder durch zwei (oder mehrere) Methylengruppen ($CH_3.CO.CH_3.CH_2.CO_2H$) [oder durch ein aromatisches Alkyl ($C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$)] getrennt sind, sind beständig.

β-Ketonsäuren, in denen CO (Carbonyl) und CO_2H (Carboxyl) durch ein Methylen CH_2 (oder ein alkylirtes Methylen) getrennt sind, sind, im freien Zustande, sehr unbe-

ständig. Viel beständiger sind deren Ester: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Ketonsäuren behandelt man deren Ester, in der Kälte, 1—2 Tage lang mit einer $2^1/_2$ procentigen, wässerigen Kalilösung. Die erhaltene Lösung wird mit H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung vorsichtig, behandelt den Rückstand mit $BaCO_3$ und schüttelt die Lösung des Baryumsalzes mit Aether aus. Dann wird mit H_2SO_4 übersättigt und die freie Säure in Aether aufgenommen (CERESOLE, *B.* 15, 1872). Die freien Säuren (und ebenso deren Salze) zerfallen, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2 und Ketone. $CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3.CO.CH_3$.

Durch die beiderseits befindlichen sauren Gruppen (R.CO— und $—CO_2R$) ist der Wasserstoff an dem dazwischen befindlichen Kohlenstoffatome leicht vertretbar. Im Acetessigsäureester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ können beide Wasserstoffatome gegen Metalle oder Alkyle ausgetauscht werden, aber nur stufenweise, ein Atom nach dem anderen. Mit Natrium erhält man $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, und es kann direkt nicht mehr als ein Natriumatom eingeführt werden. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch doppelte Umsetzungen Salze der anderen Basen gewinnen, und beim Behandeln mit Alkyljodiden wird das Natrium durch Alkyle vertreten. $CH_3.CO.CHNa.CH_2.C_2H_5 + CH_3J = CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. In diesen substituirten Ketonsäuren lässt sich nun abermals ein Natriumatom oder ein Alkyl einführen: man erhält zweifach-substituirte Ketonsäuren. $CH_3.CO.C(CH_3)Na.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Auf Letztere ist Natrium ohne Wirkung. In Gegenwart von Alkylenbromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ und genügend Natriumalkoholat können sofort beide Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Alkoholradikal vertreten werden. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_4.Br_2 + 2C_2H_5O.Na = CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2.C_2H_5 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$. Beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit Allyljodid und Zink entstehen Allyl- und Diallylacetessigester.

In den Natriumsalzen der Ketonsäureester kann das Natrium auch gegen Säureradikale und Säureester ausgetauscht werden. So entsteht aus Natriumacetessigester und Chloressigester Acetbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{CH_2.CO_2.C_2H_5}$. Aus Letzterem kann wieder ein Natriumsalz dargestellt werden, welches mit Chloressigester Acettricarballylsäureester $CH_3.CO.C\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2}$ liefert. Die Ester dieser mehrbasischen Ketonsäuren zerfallen mit verdünntem Alkali wesentlich in CO_2 und Ketonsäuren und mit koncentrirten Alkalien in Essigsäure und zweibasische Säuren. Jod entzieht den Natriumverbindungen direkt das Natrium. $2CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + J_2 = CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 + 2NaJ$.

Die Ester der Ketonsäuren zerfallen beim Behandeln mit Baryt (oder sehr verdünnter Kalilauge) in CO_2, Alkohol und Ketone: $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Mit Natriumalkoholat geben die freien, sowie monosubstituirten Ketonsäureester zunächst das Natriumsalz: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_2H_5O = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen mit überschüssiger, sehr koncentrirter, alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein in Alkohol und 2 Mol. Fettsäure (WISLICENUS, *A.* 190, 257). $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + CH(C_2H_5)_2.CO_2K + C_2H_5.OH$.

Ketonsäuren von der Formel $R.CO.CO_2H$ verhalten sich gegen ein Gemisch von Salzen der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und deren Anhydride wie Aldehyde, d. h. sie liefern Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. So entsteht aus Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid α-Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$.

Chlor ersetzt leicht den Wasserstoff der $CO.CH_2.CO_2R$-Gruppe. Aus $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$; aus $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$.

Die monoalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsprodukte. Aus Methylacetessigäther entstehen: $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und $CH_2Br.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen der zweifach gebromten Ester mit Alkalien entstehen zweibasische, ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. Eine analoge Bildungsweise von Säuren, durch Behandeln von dialkylirten Acetessigäthern mit Brom und alkoholischem Kali, gelingt nicht (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 577).

Phosphorsuperchlorid wirkt nicht nur auf die Carboxylgruppe, sondern auch auf das CO ein. Mit Acetylessigäther z. B. erhält man zunächst (wahrscheinlich): $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorid verliert aber, im Momente der Bildung, sofort Salzsäure: $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl - HCl = CH_2:CCl.CH_2.COCl$ und $= CH_3.CCl:CH.COCl$ (GEUTHER). Ebenso verhalten sich die Ester der substituirten Ketonsäuren (DEMARÇAY, *B.* 10, 732).

Ammoniak reagirt, schon in der Kälte, mit Ketonsäureestern, unter Bildung von (in Wasser leicht, in Aether schwer löslichen) Amiden und von (in Wasser unlöslichen, in Aether leicht löslichen) Amidosäureestern. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH$ und $= CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Mit wässerigem Ammoniak entsteht mehr des Amids, als wie mit gasförmigem. Die Ketonsäureester verbinden sich mit Hydroxylamin zu Estern von Isonitrososäuren. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2(OH) = CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$.

Ganz wie die Ketone verbinden sich auch die Ketonsäuren mit primären und sekundären Hydrazinen, unter Wasseraustritt. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren und eignen sich wegen ihrer Schwerloslichkeit zum Nachweis der Ketonsäuren. Es wird hierbei der Sauerstoff der Gruppe — C.CO.C — gegen $N_2H.C_6H_5$ ausgetauscht. $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H + H_2O$. Die gleiche Reaktion gelingt mit den Monoalkylderivaten des Phenylhydrazins. Verwendet man Ester von Ketonsäuren, so entstehen natürlich leicht Ester von Phenylhydrazinsäuren, die aber mehr oder weniger leicht Alkohol verlieren und dabei in Chinizinkörper übergehen. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CH_3.C(N_2H.\overline{C_6H_4).CH_2.CO} + C_2H_5.OH + H_2O$ (Brücke: O).

Von verdünnter Salpetersäure werden die Ketonsäuren derart oxydirt, dass sich vom Ketonrest R.CO die Alkylgruppe lostrennt und für sich der Oxydation unterliegt, während das CO in CO_2H übergeht (Bischoff, *A.* 206, 316). $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H + O_4 = CO_2 + H_2O + CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. Alkylirte Ketonsäuren liefern mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) Dinitrocarbüre. So entsteht aus dem Methylacetessigsäureester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ Dinitroäthan $CH_3.CH(NO_2)_2$. Es werden also das Carboxyl und das Acetyl abgelöst. Salpetrige Säure zerlegt die ketonsauren Salze unter Bildung von Nitrosoketonen. $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H + HNO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_3 + CO_2 + H_2O$. Acetessigester (und in ähnlicher Weise Methylacetessigester) verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Oxybrenzweinsäure $C_5H_8O_5$.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung, gehen alle Ketonsäuren in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über. Die Anhydrosäuren scheinen schwerer reducirt zu werden. Die Epihydrincarbonsäure wird z. B. von Natriumamalgam nicht angegriffen.

Die zweiatomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ verlieren, in der Wärme, Wasser und gehen in Anhydride über, ganz wie es bei den Säuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fall ist. Die Anhydride $C_nH_{2n-4}O_2$ werden von starken Basen wieder in die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ umgewandelt. Die Keton- und Aldehydsäuren (bis auf die α-Aethyl-β-Acetopropionsäure) verlieren, unter diesen Umständen, gewöhnlich kein Wasser und bilden keine Anhydride. Auch dadurch unterscheiden sich die zweiatomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ von den einatomigen Ketonsäuren u. s. w., dass sie direkt leicht Brom aufnehmen.

α-Ketonsäuren verbinden sich direkt mit 1 Mol. Thiophenol und, in Gegenwart von etwas HCl, mit 2 Mol. Thiophenol. $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.SH = CH_3.C(OH, S.C_6H_5).CO_2H$. β- und γ-Ketonsäureester verbinden sich, in Gegenwart von etwas HCl, nur mit 2 Mol. Thiophenol (s. d.).

Nomenklatur: Die Ketonsäuren werden wie die Ketone (s. d.) benannt, unter Zufügung der Endung: „Säure". Wo keine Seitenkette vorhanden ist, zählt man vom CO_2H aus; sonst wie bei den Kohlenwasserstoffen.

$CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ (4 3 2 1)	$CH_3.CH_2.CO.CO_2H$ (4 3 2 1)
3-Butanonsäure	2-Butanonsäure
$CH_3.CH(CH_3).CO.CH.CO_2H$	$CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_3$
2-Methyl-3-Pentanon-5-Säure	2-Hexanon-3-Methylsäure.

I. Chloräthanalsäure $C_2HClO_3 = CClO.CO_2H$. Die Ester dieser Säure entstehen bei der Destillation von α-Dichlorglykolsäuredialkylestern an der Luft (Anschütz, *A.* 254, 26). $CH_3O\ CCl_2.CO_2.CH_3 = CClO.CO_2.CH_3 + CH_3Cl$.

Methylester (**Methyloxalsäurechlorid**) $C_3H_3ClO_3 = C_2ClO_3.CH_3$. Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 118—120°; spec. Gew. = 1,33163 bei 20°/4° (A.).

Aethylester $C_4H_5ClO_3 = C_2ClO_3.C_2H_5$. B. Aus dem Kaliumsalz des Oxalsäuremonoäthylesters und $POCl_3$ (Henry, *B.* 4, 599; vgl. Anschütz, *B.* 19, 2159). Man erhitzt 100 g Oxaläther mit 150 g PCl_5 6 Stunden lang am Kühler auf dem Wasserbade und destillirt dann im Vakuum. Der oberhalb 90° (bei 20—25 mm) übergehende Antheil

wird 3 Stunden lang auf 160—170° erhitzt und dann wiederholt fraktionnirt (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 301). — Flüssig. Siedep.: 135—136°; 30° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,22234 bei 20°/4° (A.). Liefert mit Phenylharnstoff: Phenylallophansäureester $NH(C_6H_5).CO.NH.CO_2.C_2H_5$ und Phenyloxalylharnstoff $CO\langle{NH \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$; mit s-Diphenylharnstoff entsteht glatt Diphenylparabansäure $CO\langle{N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. Phenylthioharnstoff erzeugt Oxalyldiphenyldithiobiuret $NH\langle{CS.N(C_6H_5) \atop CS.N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. Mit s-Diphenylthioharnstoff entsteht Thiocarbanilidthiooxanilid $NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO.CS.NH(C_6H_5)$.

Propylester $C_5H_7ClO_3 = C_2ClO_3.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 153—154°; 50° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,16697 bei 20°/4° (A.).

Isobutylester $C_6H_9ClO_3 = C_2ClO_3.C_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 163—165°; 52° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,11532 bei 20°/4° (A.).

Isoamylester $C_7H_{11}ClO_3 = C_2ClO_3.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 183—185; 68° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,09312 bei 20°/4° (A.).

2. Säuren $C_3H_4O_3$.

1. ***Akrylmilchsäure*** $CH(OH):CH.CO_2H = CHO.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Chlorakrylsäureester mit Baryt, neben Malonsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 91). — Sehr unbeständige Säure, geht leicht in Malonsäure über. $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_3H_4O_4 + C_3H_6O_3$ (Aethylenmilchsäure?).

β-Oxyakrylsäure (Formylessigsäure) $CH(OH):CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_5H_8O_3 = CH(OH):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man lässt ein Gemisch aus gleichen Theilen Ameisensäureäthylester und Essigäther zu der doppelten Menge Aether tropfen, unter welchem sich 1 Mol. Natrium befindet, und behandelt den Niederschlag mit verd. H_2SO_4 (W. WISLICENUS, *B.* 20, 2931; PECHMANN, *B.* 25, 1047). — Geht, beim Aufbewahren seiner Lösung, in Trimesinsäureäthylester über. Liefert ein Acetylderivat. Verbindet sich mit Anilin zu β-Anilidoakrylsäureester. — Das Kupfersalz krystallisirt (aus Alkohol) in gelbgrünen Nadeln, die bei 168° schmelzen.

Acetat $C_7H_{10}O_4 = CH(O.C_2H_3O):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumformylessigester, vertheilt in Aether, und Acetylchlorid (PECHMANN, *B.* 25, 1050). — Oel. Siedep.: 126° bei 46°. Nimmt direkt 2 At. Brom auf.

2. ***Oxyakrylsäure (Glycidsäure)*** $CH_2\overset{-O-}{:}CH.CO_2H$. *B* Beim Schütteln von α-Chlormilchsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte (MELIKOW, *B.* 13, 271; *Ж.* 13, 211) und ebenso aus β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 458). — *D.* Eine Lösung von α-Chlormilchsäure in 4—5 Vol. Alkohol (von 98%) wird allmählich mit einer Lösung von Kali in Alkohol (von 98%) versetzt, bis die Lösung, auch nach einigem Stehen, eine alkalische Reaktion behält. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, übergiefst ihn mit Alkohol, leitet CO_2 ein und kocht. Beim Erkalten scheidet sich glycidsaures Kalium aus, das man aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (MELIKOW, *Ж.* 13, 212). — Die freie Säure ist flüssig, stark sauer. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Ihr Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. Sie verbindet sich direkt mit Wasser — schon beim Stehen an der Luft — zu Glycerinsäure $C_3H_6O_4$. Verbindet sich sehr leicht mit rauchender Salzsäure zu β-Chlormilchsäure, mit NH_3 zu Amidomilchsäure. Die im Wasser leicht löslichen Salze der Glycidsäure gehen, beim Erwärmen mit Wasser, in glycerinsaure Salze über.

Salze: MELIKOW. — $NH_4.C_3H_3O_3$. Grofse Prismen (aus Alkohol). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure) (E.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmig vereinigte, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Zerfliefslich. Fängt oberhalb 80° an sich zu zersetzen. — Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol in amorphen Flocken gefällt. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Aetheralkohol, in zähen Flocken gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Ziemlich grofse rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser). Verpufft beim Erhitzen; zersetzt sich theilweise, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung eines Silberspiegels.

Aethylester $C_5H_8O_3 = C_3H_3O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 161—163°; spec. Gew. = 1,0933 bei 21,6°/4° (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2052).

Aethyläthersäure $C_5H_8O_3 = CH_2:C(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) α-Dibrompropionsäure (MERZ, *B.* 23, 1108) oder α-Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von (4 Mol.) KOH in Alkohol (von 95%) (OTTO, *B.* 23, 1109). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 110°.

Chlorbromoxyakrylsäure $C_3H_2ClBrO_3$. *B.* Beim Stehen, im Dunkeln, von Brompropiolsäure mit einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure (Mabery, Smith, *B.* 22, 2660). — Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

3. ***Brenztraubensäure, Propanonsäure*** $CH_3.CO.CO_2H$ (Berzelius, *Pogg.* 36, 1; Böttinger, *A.* 188, 293). *B.* Bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (Berzelius) oder Glycerinsäure (Moldenhauer, *A.* 131, 338). Beim Erhitzen von α-Dichlorpropionsäureäthylester mit Wasser auf 130° (Klimenko) oder beim Kochen von α-Dichlorpropionsäure mit Ag_2O (Beckurts, Otto, *B.* 10, 264; 18, 228). $CH_3.CCl_2.CO_2H + Ag_2O = CH_3CO\,CO_2H + 2AgCl$. Ebenso aus α-Dibrompropionsäure und Ag_2O (Beckurts, Otto, *B.* 18, 235). Beim Behandeln von Acetylcyanid mit Salzsäure (Claisen, Shadwell, *B.* 11, 620, 1563). Beim Kochen von Bromphenylcystin oder Bromphenylmerkaptursäure mit Natronlauge (Baumann, Preusse, *H.* 5, 322). Bei der Oxydation von milchsaurem Calcium mit $KMnO_4$ (Beilstein, Wiegand, *B.* 17, 840). Beim Kochen von Isonitrosodiacetonnitrat mit Wasser (Sandmeyer, *B.* 20, 641). — *D.* Man erhitzt im Oelbade auf 230° ein inniges Gemisch von je 150 g Weinsäure mit 300 g $KHSO_4$ (Erlenmeyer, *B.* 14, 321; Döbner, *A.* 242, 269). Das Destillat wird (nicht zu oft) fraktionnirt.

Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 165°. Spec. Gew. = 1,288 bei 18° (Völckel, *A.* 89, 65). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *J. pr.* [2] 32, 330. Riecht nach Essigsäure. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Bei anhaltendem Erhitzen auf 170° werden Brenzweinsäure, Essigsäure, CO_2, Uvinsäure $C_7H_8O_3$ und Citrakonsäure gebildet (Böttinger, *B.* 9, 837, 1823). Brenztraubensäure, mit HCl auf 100° erhitzt, zerfällt in CO_2, Brenzweinsäure (Clermont, *B.* 6, 72) und wenig Citrakonsäure (Böttinger). Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung (Beilstein, Wiegand). Zerfällt, beim Kochen mit Silberoxyd, glatt in CO_2 und Essigsäure (aus vorher gebildetem Aldehyd entstanden). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150°, in CO_2 und Acetaldehyd C_2H_4O (Beilstein, Wiegand). Selbst stark verdünnte wässerige Brenztraubensäurelösungen geben mit Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylhydrazinbrenztraubensäure (charakteristisch). Wird von Natriumamalgam oder von Zink und Salzsäure in Milchsäure übergeführt. HJ reducirt zu Propionsäure. Zink, mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure in Berührung, erzeugt Milchsäure und Dimethylweinsäure $C_6H_{10}O_6$. Lässt man Brenztraubensäure mit concentrirter Blausäure und wenig HCl stehen, so wird Milchsäure gebildet. Brenztraubensäure auf Cyankalium getröpfelt, erzeugt ein Nitril $(CH_3.C(OH)(CN).CO_2H$, das beim Behandeln mit HCl in Methyltartronaminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$ übergeht. Verhalten gegen Chlor und PCl_5: Seissl, *A.* 249, 298. Brom wirkt substituirend. Salpetersäure oxydirt die Brenztraubensäure zu CO_2 und Oxalsäure; Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure. Schwefelwasserstoff in Brenztraubensäure geleitet, scheidet ein Pulver $C_6H_8SO_5$ ab (Böttinger). Beim Sättigen von wässeriger Brenztraubensäure mit H_2S entsteht α-Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$. Giebt man zu dieser Lösung konc. HCl und lässt stehen, so wandelt sich die anfangs ölig gefällte α-Thiomilchsäure theilsweise in einen krystallinischen Körper $C_6H_{10}S_3O_4$ (?) um, der sich schwer in Wasser, aber äufserst leicht in Alkohol und Aether löst. Von Zn + HCl wird dieser Körper glatt in H_2S und α-Thiomilchsäure zerlegt (Lovèn, *J. pr.* [2] 29, 376). Brenztraubensäure verbindet sich sehr leicht mit Thiophenolen. $C_3H_4O_3 + C_6H_5.SH = CH_3.C(S.C_6H_5)(OH).CO_2H$. Brenztraubensäure und P_2S_5: Böttinger, *B.* 11, 1352. Beim Glühen von brenztraubensaurem Calcium mit $Ca(OH)_2$ entstehen Aceton und etwas Acetaldehyd (Hanriot, *Bl.* 43, 417; 45, 81). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure auf 110° mit bernsteinsaurem Natrium entsteht Uvinsäure, mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid entsteht Pyrocinchonsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht Methyläthylmaleïnsäureanhydrid. In Gegenwart von viel Vitriolöl (und bei niedriger Temperatur) verbindet sich Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, direkt und unter Wasseraustritt, zu Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ (Böttinger, *B.* 14, 1595). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H + H_2O$. In gleicher Weise kondensirt sich Brenztraubensäure mit Phenolen (in Gegenwart von H_2SO_4) (Böttinger, *B.* 16, 2071). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$. Beim Kochen eines Gemisches aus Brenztraubensäure, Aldehyden und Aetzbaryt resultiren s-Alkylderivate der Isophtalsäure, neben Oxalsäure. Brenztraubensäure verbindet sich mit NH_3 zu Imidobrenztraubensäure und Pikolindicarbonsäure. N_2H_4 erzeugt methylhydrazinmethylencarbonsaures Hydrazin $C_3H_6N_2O_2.N_2H_4$ (s. u.). Liefert mit Hydroxylamin α-Nitrosopropionsäure (Nachweis von Brenztraubensäure). Brenztraubensäure, in Aether gelöst, liefert mit Anilin Anilbrenztraubensäure $C_9H_9NO_2$, während beim Erhitzen von Brenztraubensäure direkt mit Anilin der Körper $C_{14}H_{16}N_2O$ (s. Anilin) gebildet wird. Beim Erhitzen von Brenztraubensäure

mit Aldehyden und Anilin entstehen Py-2-alkylirte Chinolin-Py-4-Carbonsäuren. Brenztraubensäure verbindet sich mit PH_3 zu dem Körper $C_9H_9O_6P$ (s. Phosphorverbindungen).

Ueberschüssiges Barytwasser erzeugt in Brenztraubensäure einen Niederschlag von basisch-hydruvinsaurem Baryum. Wird derselbe, in Wasser vertheilt, mit CO_2 zerlegt, so geht hydruvinsaures Baryum $Ba.C_6H_8O_7$ in Lösung. Bei dreitägigem Kochen einer neutralen Lösung von brenztraubensaurem Baryum entstehen CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Brenzweinsäure, Uvinsäure $C_7H_8O_3$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ (Böttinger). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Baryt werden CO_2, Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure gebildet (Böttinger, *A.* 172, 241 253; 188, 313; 208, 129; vgl. Finckh, *A.* 122, 182).

Die Salze der Brenztraubensäure krystallisiren, sobald sie in der Kälte bereitet worden sind. Erhitzt man ihre Lösungen zum Kochen, so gehen sie in amorphe, gummiartige Modifikationen über. Auch die Brenztraubensäure geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen, in einen Syrup über, der nicht flüchtig ist und nur amorphe Salze bildet. Die aus den Salzen der normalen Brenztraubensäure abgeschiedene Säure ist syrupartig. Vielleicht entsteht hierbei eine polymere Modifikation $(C_3H_4O_3)_2$ (?). Die Salze der Brenztraubensäure werden durch Eisenvitriol roth gefärbt.

Salze: Berzelius. — $Ca(C_3H_3O_3)_2$. Monokline (Brezina, *M.* 6, 471) Krystalle. Unlöslich in Alkohol (Jowanowitsch, *M.* 6, 441). — $Sr(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Schuppen. Geht bei gelindem Erwärmen in ein Gummi $Ba(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$ über. — $Zn(C_3H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Schwerlösliches Pulver. — $Pb(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag; wird bei 120° braungelb (vergl. Moldenhauer, *A.* 131, 338). — Das Kupfersalz ist farblos und schwerlöslich, wird aber beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau und ist dann $Cu(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. — $Ag.C_3H_3O_3$. Große Schuppen, sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_4H_6O_3 = C_3H_3O_3.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Oppenheim, *B.* 5, 1051). — Siedep.: 134—137°; spec. Gew. = 1,154 bei 0°.

Aethylester $C_5H_8O_3 = C_3H_3O_3.C_2H_5$. *D.* Ein Gemisch gleicher Volume Brenztraubensäure und Alkohol wird allmählich mit $^1/_2$ Vol. Vitriolöl versetzt und, nach dem Erkalten, in ein Gemenge von Aether und Wasser gegossen. Der Brenztraubensäureester geht in den Aether über und bleibt, nach dem Verdunsten desselben, zurück (Böttinger, *B.* 14, 317). — Flüssig. Siedet, nicht unzersetzt, bei 145—146° bei 710 mm (Steude, *A.* 261, 25). Zerfällt mit Wasser rasch in Säure und Alkohol. Liefert mit PCl_5 ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorpropionsäureäthylester (Seissl, *A.* 249, 300).

Glycerinester $C_6H_{10}O_5 = C_3H_3O_3.C_3H_7O_2$. *B.* Metallsalze dieses Esters entstehen beim Versetzen von Brenztraubensäureglycidester (Schmelzp.: 82°) (s. u.) mit Basen, in der Kälte (Erhart, *M.* 6, 513). $C_3H_3O_3.C_3H_5O + KHO = C_3H_3O_3.C_3H_6KO_2$. — $C_3H_3O_3.C_3H_6KO_2$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. — $(C_6H_8O_4)_2.Ca(OH)_2 + 2H_2O$. Glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_8O_4)_2.Cu(OH)_2 + 3H_2O$. Tiefblaue, glänzende Krusten. Löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_9O_5.Ag$. Nadeln.

Glycidester (**Pyruvin**) $C_6H_8O_4 = C_3H_3O_3.C_3H_5O$. *B.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Glycerin mit 8 Thln. Weinsäure (Schlagdenhauffen, *Z.* 1871, 701; Jowanowitsch, *M.* 6, 468). Beim Destilliren von 5 Thln. krystallisirter Citronensäure mit 7,5 Thln. Glycerin (Clermont, Chautard, *J.* 1887, 1779). Bei der Destillation gleicher Moleküle Glycerin und Glycerinsäure (Erhart, *M.* 6, 511; vgl. Böttinger, *A.* 196, 94). Bei kurzem Erhitzen von 2,5 ccm Brenztraubensäure mit 2,5 ccm Glycerin und (5 g) $KHSO_4$ (Böttinger, *A.* 263, 247). — Nadeln (aus Weingeist), Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 240 bis 241° (E.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, völlig in Glycerin und Brenztraubensäure. Diese Verseifung erfolgte theilweise auch schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte. Verbindet sich leicht mit Basen zu Brenztraubensäureglycerinester. Mit Brom entsteht Dibrombrenztraubensäure.

Verbindungen mit Sulfiten. Die Brenztraubensäure verbindet sich direkt mit Sulfiten zu krystallisirten Salzen, die in Wasser leicht löslich und ziemlich beständig sind. Man erhält sie durch Hinzufügen von Brenztraubensäure zu den Lösungen der Sulfite oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die Lösung von brenztraubensauren Salzen. Die Verbindungen werden durch $BaCl_2$ nicht gefällt und scheiden, auf Zusatz starker Mineralsäuren, schweflige Säure aus (Clewing, *J. pr.* [2] 17, 241).

$C_3H_4O_3.NaHSO_3$. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, SO_2. — $C_3H_4O_3.Na_2SO_3 + H_2O$ (= $C_3H_3NaO_3.NaHSO_3 + H_2O$?). Bläht sich beim Erhitzen schlangenförmig auf. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 26,6 Thle. trockenes Salz. Krystallisirt auch mit $1^1/_2H_2O$. Ein isomeres Salz (?) entsteht beim Zusammenreiben von Brenztraubensäure mit Natriumhyposulfit und etwas Wasser (Böttinger, *B.* 15, 892). Dasselbe krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. — $C_3H_4O_3.KHSO_3$. *B.* Aus koncentrirten

Lösungen von Brenztraubensäure und K_2SO_3 (oder $KHSO_3$) und bei überschüssiger Brenztraubensäure. — Oktaëder. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,9 Thle. — $C_3H_4O_3.K_2SO_3 + H_2O$. *B.* Aus verdünnteren Lösungen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 32,6 Thle. trockenen Salzes. — $C_3H_4O_3.CaSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln; sehr beständig. — $Ca(C_3H_3O_3)_2.4[C_3H_3O_3.Ca(HSO_3)] + 24H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,1 Thle. — $Ca(HSO_3)_2.4[C_3H_3O_3.Ca(HSO_3)] + 15H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 143 Thle. — $2[C_3H_3O_3.Sr(HSO_3)] + 5H_2O$. — $C_3H_3O_3.Ba(HSO_3)$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 1,7 Thle. und bei 100° 7,5 Thle. Salz.

α_2-**Dichlorpropion-Brenztraubensäureanhydrid** $C_6H_6Cl_2O_4 = CH_3.CCl_2.CO.O.CO.CO.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von trocknem α-dichlorpropionsaurem Silber auf 60° (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 233). $2C_3H_3Cl_2AgO_2 = C_6H_6Cl_2O_4 + 2AgCl$. — Dickliche, stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 160—170°. Zieht schon an der Luft rasch Wasser an und zerfällt dann in α-Dichlorpropionsäure und Brenztraubensäure. Liefert mit Alkohol α-Dichlorpropionsäureäthylester und Brenztraubensäure.

Ammoniakderivate der Brenztraubensäure.

1. **Imidobrenztraubensäure** $C_3H_3NO_3$. *B.* Aus Dibrombrenztraubensäure und wässerigem Ammoniak bei 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 270). — Krystallisirt undeutlich; sehr schwache Säure. — $C_3H_2AgNO_3.AgNO_3$. Käsiger Niederschlag.

2. **Imidobrenztraubensäure** $C_3H_5NO_2 = CH_3.C(NH).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen oder ätherischen Brenztraubensäurelösung mit alkoholischem Ammoniak wird imidobrenztraubensaures Ammoniak gefällt, neben wenig Imidobrenztraubensäureamid $C_3H_4NO.NH_2$. Dasselbe Salz entsteht auch beim Behandeln von Brenztraubensäureäthylester mit NH_3 (BÖTTINGER, *A.* 208, 135). — Das (rohe) Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Eisenchlorid entsteht eine bräunliche Fällung, die bald verschwindet, und dann eine intensiv grünblaue Färbung. Wird die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und destillirt, so entweicht Acetaldehyd. Beim Stehen zersetzt sich die wässerige Lösung von imidobrenztraubensaurem Ammoniak ziemlich schnell, rasch beim Kochen; dabei entstehen CO_2, NH_3, Uvitoninsäure und Uvitaminsäure. — $Pb(C_3H_4NO_2)_2$ (bei 100°). Feinpulveriger Niederschlag, löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag, der sich am Lichte gelb färbt; scheidet, beim Kochen mit Wasser, Silber aus.

3. **Uvitaminsäure** $C_9H_{13}NO_7$. *B.* Beim Kochen von imidobrenztraubensaurem Ammoniak mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* 208, 138). $6C_3H_4O_3 + 2NH_3 = C_9H_{13}NO_7 + C_8H_7NO_4$ (Pikolindicarbonsäure) $+ CO_2 + 5H_2O$. — Zerfliefslicher Syrup. Die Salze sind amorph. — $Ba.C_9H_{11}NO_7 + H_2O$ (bei 120°). Spröde Masse; entwickelt bei der trockenen Destillation NH_3, viel Pyrrol und hochsiedende Basen. — Zn.Ā. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

Hydrazinderivate der Brenztraubensäure.

Methylhydrazimethylensäure (**Hydrazipropionsäure**) $C_3H_6N_2O_2 = CH_3.C(CO_2H)\langle{NH \atop NH}$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Brenztraubensäure mit (2 Mol.) Hydrazinhydrat (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 555). — $N_2H_4.C_3H_6N_2O_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 115—117°. Mäfsig löslich in Wasser.

Methylester $C_4H_8N_2O_2 = C_3H_5N_2O_2.CH_3$. *B.* Aus Brenztraubensäuremethylester, N_2H_4 und etwas Holzgeist (CURTIUS, LANG). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. HgO erzeugt Diazopropionsäuremethylester.

Aethylester $C_5H_{10}N_2O_2 = C_3H_5N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Hydrazipropionylhydrazin (s. u.) aus gleichen Mol. Brenztraubensäureäthylester und N_2H_4 (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 558). Man löst das Produkt in heifsem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich nur Hydrazipropionylhydrazin aus. — Nadeln (aus Alkohol).

Hydrazipropionylhydrazin $C_3H_8N_4O = CH_3.C(N_2H_2).CO.NH.NH_2$. *B.* Siehe Hydrazipropionsäureäthylester (CURTIUS, LANG). — Blättchen (aus Alkohol). Schwerer löslich in Alkohol, als Hydrazipropionsäureäthylester.

Dichlorbrenztraubensäure $C_3H_2Cl_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O = CHCl_2.CO.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von 2 Mol. Tetrachlordiacetylglyoxylsäure $C_6H_2Cl_4O_5$ oder (1 Mol.) Trichlordiacetylglyoxylsäure $C_6H_3Cl_3O_5$ in Soda mit (2 Mol.) Natriumhypochlorit (HANTZSCH, *B.* 22, 2851). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmelzp.: 78—79°.

Brombrenztraubensäure $C_3H_3BrO_3 = CH_2Br.CO.CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure, (1 Mol.) Brom und etwas Wasser bei 100° (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). — Syrup; zersetzt sich selbst im Vakuum. Zerfällt mit Ag_2O in CO_2 und Essigsäure.

Eine isomere (?) **Brombrenztraubensäure** entsteht bei der Zersetzung des Brenz-

traubensäurebromids (Dibrommilchsäure) $C_3H_4O_3.Br_2$ an feuchter Luft (WISLICENUS, *A.* 148, 218). Die Säure krystallisirt, ist aber sehr unbeständig.

Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3 + 2H_2O = CHBr_2.CO.CO_2H + 2H_2O$. Wasserfreie Brenztraubensäure absorbirt bei 0° 1 Mol. Brom und bildet Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$, einen krystallinischen Körper, der schon durch Wasser in Brombrenztraubensäure und HBr gespalten wird. Mit Natriumamalgam geht er in Milchsäure über (WISLICENUS, *A.* 148, 208). Leitet man Chlorgas in Dibrommilchsäure, so entsteht Dibrombrenztraubensäure (CLERMONT, *Bl.* 19, 103). Dibrombrenztraubensäure entsteht, neben etwas Pentabromaceton, beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit (2 Mol.) Brom und etwas Wasser auf 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 265). — *D.* 15 g Brenztraubensäure, 10 g H_2O und 45 g Brom werden in ein Rohr eingeschlossen und dieses in siedendes Wasser eingetaucht. Ist der Röhreninhalt homogen und roth geworden, so wird er in flachen Schalen bei 70° verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser befreit man die Dibrombrenztraubensäure von einer kleinen Menge der in Wasser schwerer löslichen Tribrombrenzweinsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 1236; vgl. GRIMAUX, *Bl.* 21, 391).

Monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 609), die an der Luft verwittern. Schmilzt wasserfrei bei 89—91° (WICHELHAUS), 93° (CLERMONT). Wird von Silberoxyd, in der Kälte, in Mesoxalsäure (?) übergeführt; NH_3 erzeugt Imidobrenztraubensäure. Die wässerige Lösung der Dibrombrenztraubensäure bleibt auf Zusatz von NH_3 klar. (Unterschied von Tribrombrenzweinsäure) (BÖTTINGER). NH_3O erzeugt zwei isomere Dioximidopropionsäuren. Mit Baryt entsteht Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (GRIMAUX, *B.* 10, 903). Beim Vermischen von Dibrombrenztraubensäure mit Benzol und Vitriolöl entsteht Dibromatrolaktinsäure $C_9H_8Br_2O_3$, ebenso mit Toluol die Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. Trägt man Phenylcyanid oder Benzylcyanid in ein kaltes Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl ein, so entstehen Dibenzoyldiamidobrenztraubensäure (siehe Benzamid), resp. Ditoluyldiamidobrenztraubensäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 1599).

Tribrombrenztraubensäure $C_3HBr_3O_3 + 2H_2O = CBr_3.CO.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Brenztraubensäure (oder Milchsäure) bei 100° (GRIMAUX, *Bl.* 21, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, *Ж.* 8, 125; vgl. WICHELHAUS, *A.* 143, 10). — Blättchen, Schmelzp.: 104°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Ammoniak oder Bleizucker sofort in Bromoform und Oxalsäure. $C_3HBr_3O_3 + H_2O = CHBr_3 + C_2H_2O_4$. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein.

Aethylester $C_5H_5Br_3O_3 = C_3Br_3O_3.C_2H_5$. Grofse, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—97° (KLIMENKO). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, leicht in Aether.

Dichlorbrombrenztraubensäure $C_3HCl_2BrO_3 + 3H_2O = CCl_2Br.CO.CO_2H + 3H_2O$. *B.* Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Dichlorbrenztraubensäure mit Brom auf 120° (HANTZSCH, *B.* 22, 2852). — Glänzende Spiefse (aus Wasser). Zerfällt durch Alkalien sofort in $CHCl_2Br$ und Oxalsäure.

Aethylenmerkaptandibrenztraubensäure. *B.* Beim Vermischen von Brenztraubensäure mit Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1477). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 96°. Geht, durch Kondensation, in **Aethylenmerkaptolbrenztraubensäure** $C_5H_8S_2O_3 = C_2H_4\langle{S \atop S}\rangle C(CH_3).CO_2H$ über, die bei 102° schmelzende Krystalle bildet.

3. Säuren $C_4H_6O_3$.

1. ***Oxycrotonsäure (Oxymethakrylsäure)*** $OH.CH_2.C(:CH_2).CO_2H$ (?). *B.* α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$ wird mit KCN und Alkohol gekocht und die gebildeten Cyanüre durch Aetzkali zerlegt. Man erhält Tricarballylsäure neben wenig Oxycrotonsäure, welche man durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt. Tricarballylsäure fällt aus, Oxycrotonsäure bleibt in Lösung (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + KCN = C_3H_4Cl.CN + KCl$ und $C_3H_4Cl.CN + 3H_2O = C_4H_6O_3 + NH_3 + HCl$. — Syrup. — Das **Baryumsalz** ist ein Syrup; das **Bleisalz** krystallisirt in breiten Nadeln. — $Ag.C_4H_5O_3$. Käsiger Niederschlag.

Methoxylmethakrylsäure $C_5H_8O_3 = CH_3O.CH_2.C(:CH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethoxyldimethylmalonsäure (KLEBER, *A.* 246, 104). $(CO_2H)_2C(CH_2.OCH_3)_2 = C_5H_8O_3 + CO_2 + CH_3.OH$. — Flüssig. Siedep.: 235—240°. Mischbar mit Wasser. Wird von Jodwasserstoffsäure zu Isobuttersäure reducirt.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Epichlorhydrin, Chlorameisensäure-

äthylester und (einprocentigem) Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2225). $C_3H_5ClO + Cl.CO_2.C_2H_5 + 2Na = 2NaCl + C_4H_5O_3.C_2H_5$. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—150°; spec. Gew. = 0,9931 bei 21,5°. Zerfällt durch koncentrirte Kalilauge in CO_2, Weingeist und Allylalkohol.

2. ***Aethenylglykolsäure, 1-Buten-3-ol-4-Säure*** $CH_2:CH.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen des Nitrils dieser Säure mit (etwas mehr als 1 Mol.) Salzsäure (von 20—25%) (LOBRY, *R.* 4, 226). Man schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und sättigt den Rückstand mit $ZnCO_3$. Die Lösung des Zinksalzes wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Man löst das Zinksalz in verd. Schwefelsäure und schüttelt anhaltend mit Aether aus. — Syrup, der bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und dann gegen 40° schmilzt. Sehr zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Entwickelt oberhalb 190° CO_2. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystalle. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 16 Thle. Salz. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrünes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

3. ***β-Oxyisocrotonsäure, 2-Buten-3-ol-1-Säure*** $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$.

Methyläthersäure $C_5H_8O_3 = CH_3O.C_3H_4.CO_2H$. *B.* Aus β-Chlor-β-Crotonsäure und Natriummethylat (FRIEDRICH, *A.* 219, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 128,5°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Methylester $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$. Oel. Siedep.: 175,8° (kor.); spec. Gew. = 1,0235 bei 15° (ENKE, *A.* 256, 207).

Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 178,4° (kor.); spec. Gew. = 1,039 bei 15° (ENKE).

Propylester $C_8H_{14}O_3 = C_5H_7O_3.C_3H_7$. Oel. Siedep.: 180—182° (ENKE).

Isobutylester $C_9H_{16}O_3 = C_5H_7O_3.C_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 184,5° (ENKE).

Aethyläthersäure $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_3H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Chlorcrotonsäure oder β-Chlorisocrotonsäure mit alkoholischem Kali oder besser mit Natriumalkoholat (FRIEDRICH, *A.* 219, 328). Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser, giebt genau so viel H_2SO_4 hinzu, als nöthig ist, um alles Natron (oder Kali) zu neutralisiren, und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet, die ausgeschiedene Säure abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 137,5°. Sublimirt unterhalb des Schmelzpunktes in langen Nadeln. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig gegen Alkalien, doch scheiden die Lösungen des Calcium- und Baryumsalzes beim Erwärmen $CaCO_3$, resp. $BaCO_3$ ab. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 230° werden Alkohol und Essigsäure gebildet. $C_6H_{10}O_3 + 2H_2O = C_2H_6O + 2C_2H_4O_2$. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100°, in CO_2, Alkohol und Aceton. $C_6H_{10}O_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + C_3H_6O$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Lange, spiefsige Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_7H_{12}O_3 = C_6H_9O_3.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 12°; Siedep.: 195,7° (kor.); spec. Gew. = 0,999 (ENKE, *A.* 256, 208).

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_3H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (FRIEDRICH, *A.* 219, 333). Beim Versetzen einer Lösung von 1,9 g Natrium in absol. Alkohol mit 10 g β-Chlorisocrotonsäureäthylester (KOLL, *A.* 249, 324). — Grofse, wasserhelle Tafeln. Schmelzp.: 30—30,5° (FR.). Schmelzp.: 29,5°; Siedep.: 195° (kor.) (K.).

Propylester $C_9H_{16}O_3 = C_6H_9O_3.C_3H_7$. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 205,3° (kor.); spec. Gew. = 0,985 bei 16° (ENKE).

Isobutylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_6H_9O_3.C_4H_9$. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 11°; Siedep.: 206,4° (kor.); spec. Gew. = 0,975 bei 15° (ENKE).

Propyläthersäure $C_7H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_3H_4.CO_2H$.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = C_7H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 230,4° (kor.); spec. Gew. = 0,961 (ENKE).

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 228,6° (kor.); spec. Gew. = 0,938 bei 15° (ENKE).

Propylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_3H_7$. Oel. Siedep.: 229,7° (kor.); spec. Gew. = 0,971 (ENKE).

Isobutylester $C_{11}H_{20}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_4H_9$. Oel. Siedep.: 228,5° (kor.); spec. Gew. = 0,955 bei 15° (ENKE).

Isobutyläthersäure $C_8H_{14}O_3 = C_4H_9O.C_3H_4.CO_2H$ (ENKE, *A.* 256, 208).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 253,7° (kor.); spec. Gew. = 0,930 (ENKE).

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 247,3° (kor.); spec. Gew. = 0,933 bei 15° (ENKE).

Propylester $C_{11}H_{20}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 251,4° (kor.); spec. Gew. = 0,962 bei 15° (ENKE).

Isobutylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 249,8° (kor.); spec. Gew. = 0,927 bei 15° (ENKE).

4. ***α-Methylglycidsäure*** $\overbrace{CH_2.C}^{-O-}(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung von 1 Vol. Chloroxyisobuttersäure in 5 Vol. absolutem Alkohol (MELIKOW, *A.* 234, 212). Man kühlt fortwährend und fällt, sobald die Lösung bleibend alkalisch wird, mit Aether. Das Kaliumsalz behandelt man mit Aether und H_2SO_4. — Dickflüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich lebhaft mit konc. HCl zu Chloroxyisobuttersäure, mit NH_3 zu Amidooxyisobuttersäure und mit Wasser — viel leichter als die β-Methylglycidsäure — zu α-Methylglycerinsäure $C_4H_8O_4$. Löst man gleiche Mengen α- und β-methylglycidsaures Kalium in der gleichen Menge Wasser und erwärmt auf 96°, so ist das Salz der α-Säure schon nach einer Stunde, jenes der β-Säure erst nach sechzehn Stunden völlig in das entsprechende Methylglycerinsäuresalz übergegangen. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird bei 75° wasserfrei. — $Ag.\bar{A}$. Dünne Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, einen Silberspiegel ab.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 162—164°; spec. Gew. = 1,0686 bei 0°. Ausdehnungscoëfficient = 0,000 885 (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2054).

5. ***β-Methylglycidsäure (Propylenoxydcarbonsäure)*** $CH_3.\overbrace{CH.CH}^{-O-}.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von α-Chlor-β-Oxybuttersäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali (MELIKOW, *A.* 234, 204). Man unterbricht den Zusatz von Kali, sobald die Lösung nach einigen Minuten langem Stehen alkalisch bleibt, und fällt mit Aether, nöthigenfalls (sobald ein öliger Niederschlag erfolgt) unter Zusatz von absolutem Alkohol. Das Kalisalz behandelt man mit Aether und H_2SO_4. — Rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu β-Chloroxybuttersäure (Schmelzp.: 85°), mit NH_3 zu β-Amido-α-Oxybuttersäure. Verbindet sich langsam mit Wasser zu β-Methylglycerinsäure. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt aus heißem Wasser in dünnen Prismen.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 172—174°. Spec. Gew. = 1,0658 bei 0°. Ausdehnungscoëfficient 0,000 785 (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2054).

6. **β-Methylisoglycidsäure** $CH_3.\overbrace{CH.CH}^{-O-}.CO_2H$. *B.* Beim Eingießen einer heißen Lösung von KOH in absol. Alkohol in eine Lösung von α-Chlor-β-Oxybuttersäure (Schmelzp.: 80,5°) in absol. Alkohol (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 266, 365). — Flüssig. Verbindet sich mit HCl zu β-Chlor-α-Oxybuttersäure (Schmelzp.: 125°). — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

7. ***Epihydrincarbonsäure*** $(C_4H_6O_3)_2$ (?). *B.* Das Nitril entsteht aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und KCN (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 82). — *D.* Man gießt 30 g Epichlorhydrin in die Lösung von 15 g (alkalifreiem) Cyankalium in 60 g Wasser und kühlt ab. Das ausgeschiedene Epihydrincyanid kocht man mit roher, rauchender Salzsäure (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 295). — Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem. Schmelzp.: 225°. Verbindet sich nicht mit Acetylchlorid, $NaHSO_3$ oder HCl. Natriumamalgam, sowie Zinn und Salzsäure, sind ohne Wirkung. Mit HJ entsteht bei 160° Buttersäure. — Das Bleisalz wird durch Fällung in breiten Blättchen erhalten. — $Ag.C_4H_5O_3$. Niederschlag.

8. ***Itabrenztraubensäure.*** *B.* Bei der Destillation von Itaweinsäure $C_5H_8O_6$ (WILM, *A.* 141, 37). — Zähflüssig, unzersetzt flüchtig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_4H_5O_3)_2$ (bei 100°). Amorph, glasig. — $Pb(C_4H_5O_3)_2$. Amorph; ist nach dem Trocknen sehr schwer löslich in Wasser.

9. ***Propionylameisensäure, 2-Butanonsäure*** $CH_3.CH_2.CO.CO_2.H$. *B.* Entsteht beim Behandeln von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). $CH_3.CH_2.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CH_2.CO.CO_2H + NH_4Cl$. Der Aethylester entsteht

beim Behandeln von α-oxybuttersaurem Aethylester mit angesäuerter Chamäleonlösung (Aristow, Demianow, Ж. 19, 267). Beim Kochen von Methyloxalessigester mit verd. H_2SO_4 (Arnold, *A.* 246, 333). $C_2H_5O.CO.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + C_4H_6O_3$. — *D.* Gut gekühltes Propionylcyanid wird mit der 1 Mol. H_2O entsprechenden Menge höchst koncentrirter Salzsäure versetzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch ½—1 Stunde lang mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) erwärmt. Die freie Säure wird durch Aether ausgezogen und von etwas beigemengter Propionsäure, durch Fraktionniren im Vakuum, befreit. — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet unzersetzt bei 74—78° (bei 25 mm); spec. Gew. = 1,200 bei 17,5°. Wird von Natriumamalgam in α-Oxybuttersäure übergeführt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $Ba(C_4H_5O_3)_2 + H_2O$. Kleine, flache Prismen; in Wasser nicht leicht löslich. — Ag.Ā. Nadeln; mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, Silber ab.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 74—77° bei 25 mm; spec. Gew. = 1,0087 bei 20° (Aristow, Demianow).

10. ***Acetylessigsäure, 3-Butanonsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.C(OH):CH.CO_2H$ (Geuther, *J.* 1863, 323; *Z.* 1866, 5; Wislicenus, *A.* 186, 161). — *V.* Im Harn bei Diabetes mellitus (Geuther; Rupstein, *Fr.* 14, 419), im freien Zustande (Deichmüller, *A.* 209, 30; Tollens, *A.* 209, 36; Jaksch, *H.* 7, 487). — *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester (Geuther). Um die Reaktion einzuleiten, ist, wie es scheint, die Gegenwart einer Spur Alkohol nothwendig. Völlig alkoholfreier (mit $SiCl_4$ behandelter) Essigäther wird von Natrium kaum angegriffen (Ladenburg, *B.* 3, 305). Aus Methylacetat und Natrium entsteht $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$ u. s. w. Durch Zerlegen der Natriumverbindung mit Essigsäure gewinnt man den freien Acetessigester. Beim Eintragen der Verbindung $C_6H_7O_3AlCl_4$ (aus Acetylchlorid und $AlCl_3$ S. 459) in Alkohol (Combes, *A. ch.* [6] 12, 255). $C_6H_7O_3AlCl_4 + 2C_2H_5.OH = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCl + AlCl_3 + C_2H_5.OH = C_4H_6O_3.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl + AlCl_3$. Die freie Säure erhält man durch 24 stündiges Stehenlassen einer Lösung von 4½ Thln. des Aethylesters in 2,1 Thle. KOH und 80 Thln. H_2O, Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether (Ceresole, *B.* 15, 1327, 1872). — Dickliche Flüssigkeit. Mit Wasser mischbar. Reagirt stark sauer. Zerfällt schon unter 100° stürmisch in CO_2 und Aceton. Zerfällt mit salpetriger Säure sofort in CO_2 und Nitrosoaceton. Beim Einleiten von Chlor oder Brom in die abgekühlte, wässerige Lösung erfolgt sofort Zerlegung in CO_2 und Chloraceton oder Bromaceton (Otto, *B.* 21, 94). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (?) (Ceresole). Amorph, in Wasser äufserst leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Aceton, $BaCO_3$ und CO_2. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Amorph (Jaksch).

Die Hauptreaktionen der Acetylessigsäure sind bei deren Aethylester (und der Natriumverbindung desselben) beschrieben. Uebergang von der Acetylessigsäure zur Succinylbernsteinsäure und Chinondihydrürcarbonsäure s. Brom- und Dibromacetessigester.

Methylester $C_5H_8O_3 = C_4H_5O_3.CH_3$. Siedep.: 169—170° (kor.); spec. Gew. = 1,037 bei 9° (Brandes, *Z.* 1866, 454). Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth. — $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen damit in CO_2, Aceton und Holzgeist. In Aether schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 170° destilliren Methylacetat und Acetessigsäuremethylester über. — $Cu(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$ wird durch Lösen von acetessigsaurem Methylester in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat erhalten. — Blassgrüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. *D.* Zu 1 Kilo reinem (wiederholt über Natrium destillirtem) Essigäther giebt man 100 g Natrium in erbsengrofsen Stücken. Lässt die Wärmeentwickelung nach, so erhitzt man (noch 2—2½ Stunden lang) im Wasserbade (am Kühler) bis zur völligen Lösung des Metalls. In die noch warme Masse werden 550 g 50 procentiger Essigsäure und, nach dem Erkalten, ½ Liter Wasser zugegossen. Man schüttelt, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade und dann über freiem Feuer. Man fängt von 100—130°, 130—165°, 165—175°, 175—185°, 185—200° auf und fraktionnirt dreimal. Ausbeute: höchstens 175 g von 175—185° siedendes Produkt. Das unter 100° Siedende, durch Kochsalzlösung vom Alkohol befreit und über $CaCl_2$ entwässert, liefert 350—400 g reinen Essigäther zurück (Conrad, *A.* 186, 214). — Völlig reinen Acetessigester erhält man durch Schütteln desselben mit konc. Natriumdisulfitlösung. Man entfernt durch Aether diejenigen Beimengungen, welche sich nicht mit $NaHSO_3$ verbinden, und zerlegt dann das Sulfitdoppelsalz durch K_2CO_3 (Elion, *R.* 3, 246).

Flüssig. Siedep.: 180,6—181,2° bei 754 mm; spec. Gew. = 1,0256 bei 20°/4° (Brühl, *A.* 203, 27). Siedep.: 180—180,3° bei 754,5 mm; spec. Gew. = 1,0465 bei 0°/4°; 1,0375

bei 8°/4°; 0,9880 bei 55,8°/4°; 0,9644 bei 79,2°/4°; 0,8458 bei 180°/0° (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Siedep.: 71° bei 12,52 mm; 73,9° bei 14,26 mm; 78,4° bei 17,68 mm; 87,8° bei 29,32 mm; 93,9° bei 45 mm; 97° bei 58,8 mm; 100,2° bei 80 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 93). — Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung (Unterschied von Aethylacetessigester, Diacetessigester und Aethyldiacetessigester). Zerfällt, bei längerem Kochen oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$,CO_2, CH_4, Aceton und Alkohol. Mit alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht zunächst das Natriumsalz $C_6H_9O_3.Na$. Beim Erhitzen damit erfolgt Zersetzung in Essigäther, Alkohol, Natriumacetat (WISLICENUS, *A.* 186, 193), Na_2CO_3 und resacetsaures Natrium (ISBERT, *A.* 234, 161). Dieselben Produkte entstehen auch mit alkoholhaltigem Natriumäthylat (ISBERT). Resacetsaures Natrium wird auch gebildet, neben Methylacetat, Aethylalkohol und wenig Aethylacetat, bei der Einwirkung eines Gemenges von Natriumäthylat und Holzgeist auf Acetessigsäureäthylester. Ebenso erhält man Propylacetat, Aethylalkohol, etwas Aethylacetat und Resacetsäuresalz aus Acetessigester, alkoholfreiem Natriumäthylat und Propylalkohol. Aus Acetessigester, Natriumpropylat und Holzgeist entstehen Methylacetat, Propylalkohol, wenig Propylacetat und Resacetsäuresalz (ISBERT). Beim Erhitzen von Acetessigester mit absol. Alkohol und etwas Natrium auf 180° entsteht wesentlich Aethylacetat, neben CO_2 und Aceton. Reiner Alkohol wirkt bei 180° nicht auf Acetessigester ein (J.). Natriumamalgam reducirt den Acetessigester zu β-Oxybuttersäure. Hydroxylamin erzeugt, in alkalischer Lösung, β-Oximidobuttersäure; in neutraler oder saurer Lösung einen Körper $C_{20}H_{26}N_4O_7$ (siehe β-Oximidobuttersäure). Mit PCl_5 erhält man die Chloride zweier Chlorcrotonsäuren: $CH_2:CCl.CH_2.COCl$ und $CH_3.CCl:CH.COCl$. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1098). Mit Brom entstehen Mono- bis Perbromacetessigester; ähnlich wirkt Chlor. Mit $SO_2.Cl_2$ entsteht Chloracetessigester. Aehnlich wirkt $COCl_2$ auf Natriumacetessigester (BUCHKA, *B.* 18, 2093). $CH_3.CO.CHNaCO_2.C_2H_5 + COCl_2 = CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + NaCl + CO$. Das Kupfersalz des Acetessigesters liefert mit $COCl_2$ Dehydrodiacetacetondicarbonsäureester $C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$. Aus Acetessigester, CS_2 und PbO entsteht bei 100° Thiocarbacetessigsäureäthylester $C_5H_3O_3S.C_2H_5$. Mit CS_2 und Natriumäthylat wird Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_4O_4$ gebildet. Aus Natriumacetessigester und Cl_2S oder Cl_2S_2 entsteht das Sulfid $S[CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5]_2$ (s. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$). Bei mehrtägigem Stehen von Acetessigester mit Vitriolöl entsteht Isodehydracetsäure und deren Aethylester. Beim Stehen von Acetessigester, der in der Kälte mit HCl gesättigt ist, entsteht Carbacetessigsäureester $C_8H_5O_3.C_2H_5$. Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in Acetessigester entsteht das Derivat $C_8H_{10}N_2O_6$ des Nitrosoessigsäureäthylesters. Aus Chloracetessigsäure und HNO_3 erhält man Chlornitrosoessigester, während rauchende Salpetersäure ohne Wirkung auf Dichloracetessigester ist (PRÖPPER, *A.* 222, 46). Aus Natriumacetessigester und Aethylenbromid entstehen Aethylenacetessigester $C_5H_7O_3(C_2H_5)$ und Aethylendiacetessigester $C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen von Acetessigester mit Acetylchlorid auf 120—125° entstehen CO_2, C_2H_5Cl, Aceton, Essigester und Carbacetessigester (WEDEL, *A.* 219, 116). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° entsteht Dehydracetsäure. Mit Oxalsäure entstehen bei 120°: CO_2, Aceton und Oxalsäurediäthylester. Mit Bernsteinsäure werden bei 180°: CO_2, Aceton, Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäureester erhalten. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat resultiren Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ und Phtalaconcarbonsäureester $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$. Beim Erhitzen von Acetessigester erst mit wasserfreier Blausäure auf 110° und dann mit Salzsäure entsteht Oxybrenzweinsäure $C_5H_8O_5$. Verbindet sich mit Aldehyden, unter Wasseraustritt, wenn in das Gemenge von Acetessigester und Aldehyd Salzsäuregas eingeleitet wird. $CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = H_2O + CH_3.CO.C(:CH.CH_3).CO_2.C_2H_5$. Dieselbe Kondensation erfolgt, wenn man das Gemisch von Acetessigester und Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt. In beiden Fällen wird hierbei der Wasserstoff der Gruppe — $CO.CH_2$ — durch ein zweiwerthiges Alkyl vertreten. Lässt man auf ein Gemenge eines Aldehyds und eines alkylirten Acetessigesters HCl einwirken, so erfolgt auch hier, obgleich viel langsamer, Kondensation; es tritt aber jetzt der Wasserstoff aus dem Acetyl $CH_3.CO$ aus. $C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O$ und ebenso $C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CH:CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Der zweite Ester entsteht auch aus dem ersten durch Behandeln mit Natrium und Aethyljodid. Bei der Einwirkung von Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ auf Acetessigester entsteht der Ester $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. Mit Bromacetophenon und Natriumalkoholat entsteht Acetophenonacetessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. Acetessigester verbindet sich, in Gegenwart von H_2SO_4, mit Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, $C_nH_{2n-6}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_3$, unter Wasseraustritt, zu ungesättigten Oxysäuren. $C_6H_5.OH + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H + C_2H_5.OH$. Da aber hierbei der Kohlenstoff des Carbonyls stets

neben ein Hydroxyl im Phenol tritt, so resultiren o-Säuren, die nicht im freien Zustande existiren und sofort in Wasser und in Anhydrid zerfallen. $OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H = C_6H_4\langle{O\text{——}CO \atop C(CH_3):CH}\rangle + H_2O$. Kondensationsprodukte aus Acetessigester und Resorcin (siehe Resorcin), Pyrogallol (siehe Pyrogallol).

Acetessigester absorbirt bei 0° trockenes Ammoniakgas, offenbar unter Bildung eines sehr unbeständigen Additionsproduktes $C_6H_{10}O_3.NH_3$, das aber oberhalb 0° rasch Wasser verliert und in Amidocrotonsäureester $C_6H_{11}NO_2$ übergeht (COLLIE, *A.* 226, 298). Wendet man überschüssiges Ammoniak an, so entsteht ein Oel $C_4H_9NO_2$ (Acetessigsäureamid ?), das bei 80° in CO_2 und einen Körper C_4H_5NO (?) zerfällt. Dieser krystallisirt aus heifsem Alkohol, in welchem er nicht sehr leicht löslich ist, in Nadeln und zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (DUISBERG, *A.* 213, 173). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 100° entsteht Oxylutidinäthyläther $(CH_3)_2.C_5H_2N.OC_2H_5$. Hydrazin N_2H_4 erzeugt Methylpyrazolon $C_4H_6N_2O$. Acetessigester verbindet sich, in der Kälte, mit primären und sekundären Basen zu Derivaten der Crotonsäure. Acetessigester verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Amidinen zu Oxypyrimidinen $NO_2.C_2H_3O.CH_2.CH_2.C_2H_5 + CH_3.C(NH).NH_2 = C_6H_8N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$. Beim Erhitzen von Acetessigester mit Formamid und $ZnCl_2$ auf 100° entstehen Lutidincarbonsäureester $C_8H_8NO_2.C_2H_5$ und zuweilen eine bei 77° schmelzende Base $C_{12}H_{15}NO_2$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 499; 15, 173; 16, 452). Liefert, beim Kochen mit Acetamid, Acetamidocrotonsäureester $C_6H_8NO_3.C_2H_5$. Verbindet sich mit Harnstoff zu β-Uramidocrotonsäureäthylester $C_5H_7NO_3.C_2H_5$ (s. Harnstoff). Methylacetessigsäureester, Dimethylacetessigsäureester und Dichloracetessigsäureester verbinden sich nicht mit Harnstoff. Aus Monochloracetessigsäureäthylester und Harnstoff entsteht ein bei 218° schmelzender Körper $C_9H_{10}N_2O_3$, der aus Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisirt (BEHREND, *A*, 229, 16). Thioharnstoff bildet mit Acetessigester ein unbeständiges Additionsprodukt. Mit Phenylharnstoff entsteht ein Kondensationsprodukt $C_{13}H_{16}N_2O_3$, mit s-Diphenylharnstoff aber ein Additionsprodukt. Mit primären, einsäurigen Basen der aromatischen Reihe (Anilin, Toluidin, Naphtylamin) verbindet sich Acetessigester, in der Wärme, zu Imidosäuren, welche, durch Schütteln mit Vitriolöl, in Oxychinoline $C_nH_{2n-10}N.OH$ übergehen. $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H + C_2H_5.OH$ und $C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H = C_6H_4\langle{C(OH):CH \atop N\text{——}C.CH_3}\rangle + H_2O$. Verbindet sich mit Aethylendiamin zu dem Ester $C_2H_4[(N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5)]_2$. Mit o-Phenylendiamin erfolgt eine ähnliche Reaktion, nur ist das erhaltene Reaktionsprodukt keiner weiteren Kondensation fähig. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2 + 2C_2H_5.OH$. Liefert mit o-Toluylendiamin die Verbindung $CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (s. Toluylendiamin).

Mit primären (aromatischen) Hydrazinen verbindet sich Acetessigester, schon in der Kälte unter Wasseraustritt, zu Hydrazinessigester (s. Hydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$). Diazobenzolchlorid erzeugt Mesoxalaldehyd-Bisphenylhydrazon. Beim Stehen von Acetessigester mit Phenylhydrazinhydrochlorid, absol. Alkohol und $CaCO_3$ entstehen 3-Methyl-1 Phenyl-5-Pyrazolon und ein isomerer Körper $C_{10}H_{10}N_2O$. Acetessigester (2 Mol.) liefert, beim Erwärmen mit (1 Mol.) Aldehydammoniak, Hydrocollidindicarbonsäureester $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ (siehe Dicarbonsäuren der Pyridinbasen). Erwärmt man aber ein Mol. Acetessigester mit 1 Mol. Aldehydammoniak und 1 Mol. freiem Aldehyd, so resultirt β-Lutidincarbonsäureester $C_7H_8N.CO_2.C_2H_5$. Ebenso resultiren aus Acetessigester, Furfurol oder Benzaldehyd und NH_3 die Verbindungen: Hydrofurfuryldicarbolutidinsäureester $C_{11}H_{11}ON(CO_2.C_2H_5)_2$, resp. Hydrophenyldicarbolutidinsäureester $C_{13}H_{13}N(CO_2.C_2H_5)_2$. Beim Kochen von Acetessigester mit Zimmtaldehyd (Alkohol) und Basen (Methylamin, Anilin, Aethylendiamin) entsteht ein bei 160—161° schmelzender Körper $C_{21}H_{26}O_6$ (BIGINELLI, *G.* 19, 213). Beim Kochen von Acetessigester mit Glykose und alkoholischem NH_3 entsteht ein bei 189 bis 190° schmelzender Körper $C_{16}H_{29}NO_8$; erhitzt man dieses Gemisch auf 110°, so entsteht ein bei 130—131° schmelzender Körper $C_{10}H_{16}NO_5$ (BIGINELLI, *G.* 19, 216). Liefert mit mit o-Amidophenol das Kondensationsprodukt $C_6H_4\langle{O \atop NH}\rangle C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (s. o-Amidophenol). Acetessigester verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure. Acetessigester löst sich in verd. Natronlauge (Aethylacetessigester aber nicht) und wird daraus durch CO_2 gefällt; er treibt bei 60—70° aus wässeriger Cyankaliumlösung alle Blausäure aus (GEUTHER, *A.* 244, 195). Aus diesen Reaktionen und ebenso daraus, dass Acetessigester sich gegen Eisenchlorid, PCl_5 und Alkalien anders als die homologe Brenztraubensäure verhält, folgert GEUTHER, dass dem Acetessigester die Konstitution $CH_3.C(OH):CH.CO_2.C_2H_5$ zukommt.

Metallsalze: CONRAD, *A.* 188, 269. — $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Essigäther und Natrium; entsteht auch aus Essigäther und Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652); oder aus Acetylessigester und Natrium oder Natriumalkoholat. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_2H_5O = Na.C_6H_9O_3 + C_2H_6O$. Acetessigester nimmt nur ein Atom Natrium auf (WISLICENUS). — *D.* Man löst 10 Thle. Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol, giefst das gleiche Volumen wasserfreien Aethers hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Thln. Acetessigester und 56,5 Thln. trocknen Aethers. Man schüttelt nun heftig mit 2 Thln. Wasser und saugt die gefällte Natriumverbindung ab. Dieselbe wird im Vakuum getrocknet. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter Essigsäure und gewinnt daraus durch Destillation wieder Acetessigester (HARROW, *A.* 201, 143). Darstellung nach ELION: *R.* 3, 240. — Lange Nadeln, wenig löslich in Aether. Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Salzes mit Wasser fällt ein Hydrat $Na.C_6H_9O_3 + H_2O$ (?) nieder, das sich beim Stehen über H_2SO_4 zersetzt (ELION). Durch Schütteln mit trocknem Aether und festem Natron geht es wieder in das wasserfreie Salz über. Zersetzt sich an feuchter Luft; zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit Natriumalkoholat, in Aceton, Soda, Acetessigester, Natriumacetat und dehydracetsaures Natrium. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 100—200° werden Acetessigester und Essigester gebildet. Mit CH_3J, C_2H_5J u. s. w. entstehen Methylacetessigester u. s. w. Mit Chlorameisensäureäthylester entstehen Acetessigester-Carbonsäureester $C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$, Acetylmalonsäurediäthylester und freier Acetessigsäureäthylester. Mit Chloressigester erhält man Acetylbernsteinsäureester $C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. Jod erzeugt Diacetylbernsteinsäureester $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. Chloroform liefert m-Oxyuvitinsäureester $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$. — Viele Körper, die auf Acetessigester nicht einwirken, reagiren sehr leicht mit Natriumacetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 349, 449). So erhält man aus Natriumacetessigester und Phtalsäureanhydrid den Ester $C_{12}H_9O_6.C_2H_5$; mit Resorcin entsteht β-Methylumbelliferon (Anhydrid der Säure $C_{10}H_{10}O_4$); mit Aldehydammoniak entsteht ein Salz $C_8H_{12}NO_2.Na$. — $Mg(C_6H_9O_3)_2$. Entsteht beim Fällen von Acetessigester mit Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak. Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Aether in Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (CONRAD). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser löslich. — $Hg(C_6H_9O_3)_2$ wird aus dem Natriumsalz und Sublimat gewonnen. Amorph, unlöslich (LIPPMANN, *Z.* 1869, 29; vgl. HELLON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). — $Al(C_6H_9O_3)_3$. Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 76° und sublimirt unzersetzt. — $Co(C_6H_9O_3)_2$. Rosenrother Niederschlag, löslich in heifsem Benzol und Aether. — $Ni(C_6H_9O_3)_2$. Grüner, schwammiger Niederschlag. — $Cu(C_6H_9O_3)_2$. *D.* Man fällt eine alkoholische Acetessigesterlösung mit überschüssigem, neutralem Kupferacetat (DUISBERG, *B.* 16, 297). Man versetzt eine stark verdünnte wässerige Lösung von $CuSO_4$ mit einer Mischung gleicher Volume Acetessigester und Weingeist und fügt, unter Umschütteln, die titrirte Menge NH_3 hinzu (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 21). Schmilzt bei 182° und sublimirt theilweise bei 178° (CONRAD). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, CS_2, Alkohol und daraus in grünen Nadeln krystallisirend. Löslich in 10 Thln. kochendem Benzol (C., G.). Jod erzeugt Jodacetessigsäureester. Beim Kochen mit Phosphor und absol. Alkohol resultiren Acetessigester, Triäthylphosphit und Phosphorkupfer (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 201).

α-Chloracetessigsäureäthylester $C_6H_9ClO_3 = C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester und 1 Mol. SO_2Cl_2 (ALLIHN, *B.* 11, 568). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + SO_2Cl_2 = C_4H_4ClO_3.C_2H_5 + HCl + SO_2$. Man leitet Chlor in je 10 g Acetessigester, bis eine Gewichtszunahme um 7 g erfolgt (MEWES, *A.* 245, 59). Beim Einleiten von Chlor in einen dünnen Brei von Kupferacetessigester und $CHCl_3$ (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 171). — Siedet nicht unzersetzt bei 193°; spec. Gew. = 1,19 bei 14°/17,5° (ALL.). Siedep.: 108—110° bei 20 bis 25 mm (HALLER, HELD, *Bl.* 47, 889). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Mit Natriumäthylat entstehen Essigester, Chloressigester und Aethoxylessigester $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (MEWES, *A.* 245, 66). Geht durch $SO_2.Cl_2$ in Dichloracetessig-ester über. Liefert mit alkoholischem Cyankalium das Kaliumsalz des Cyanacetessigesters $CH_3.CO.C(CN)K.CO_2.C_2H_5$. Liefert mit Rhodanammonium Oxymethylthiazolcarbonsäureester $C_5H_4NO_3S.C_2H_5$ (s. Rhodansäuren) und mit Thioharnstoff Amidomethylthiazolcarbonsäureester $C_5H_5N_2SO_2.C_2H_5$. Mit Phenylhydrazin entsteht Isonitrosomethylphenylpyrazolon ($C_6H_5:CH_3:N.OH:O = 1:3:4:5$); in Gegenwart von Aether resultirt aber β-Phenylazocrotonsäureester $C_{10}H_9N_2O_2.C_2H_5$. Verhalten gegen Harnstoff s. S. 593.

Metallsalze. Man stellt sie dar durch Schütteln von Acetmonochloressigester mit ammoniakalischen Metallsalzlösungen. Das Kupfersalz ist am beständigsten. Das Metall vertritt in diesen Salzen das neben dem Chlor noch vorhandene Wasserstoffatom: Acetdichloressigester liefert keine Metallsalze (ALLIHN, *B.* 12, 1298). — $Na.C_6H_8ClO_3$. Krystallpulver, leicht löslich in Alkohol (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 1554). Sehr beständig;

scheidet, beim Erwärmen, kein NaCl ab. Spaltet, beim Erhitzen mit Alkohol auf 150 bis 170°, Essigester ab. — $Mg(C_6H_8ClO_3)_2$. Weifses Pulver, leicht löslich in heifsem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. — $Co(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellrosenrothes Pulver. — $Ni(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellgrünes Pulver. — $Cu(C_6H_8ClO_3)_2$. Grünes Pulver, krystallisirt aus CS_2 in grünen, vierseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Aceton.

Dichloracetessigsäureäthylester $C_6H_8Cl_2O_3$. 1. *α-Derivat* $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem γ-Derivat, beim Einleiten von Chlor in Acetessigsäureester (CONRAD, *A.* 186, 232; vgl. SCHÖNBRODT, *A.* 253, 173). Aus Acetessigester und SO_2Cl_2 (ALLIHN, *B.* 11, 569; GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 74). — Siedep.: 205—207°; spec. Gew. = 1,293 bei 16°/17,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180°, in CO_2, Alkohol und Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$. Aetzkali spaltet in Essigsäure und Dichloressigester. Wird von Ammoniakgas bei 0° zerlegt in Acetamid und Dichloressigsäureester (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3057). Alkoholisches KCN wirkt nach der Gleichung: $C_4H_3Cl_2O_3.C_2H_5 + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2K + CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCN$ (JAMES, *A.* 240, 64). Mit Rhodanbaryum entsteht der Ester $C_{14}H_{16}N_2S_2O_7$ (s. Rhodansäuren). Liefert keine Metallsalze und verhält sich indifferent gegen Aldehyde (Unterschied vom Dibromacetessigester).

2. *γ-Derivat* $CHCl_2.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten Chloracetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 68). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 203—205°. Spec. Gew. = 1,31 bei 0°. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 170° entsteht α-Dichloraceton. Wird von Ammoniakgas in Dichloracetamid, Essigäther und etwas Acetamid zerlegt. — $Cu(C_6H_7Cl_2O_3)_2 + 3H_2O$. Grünes Krystallpulver.

Dichloracetessigsäureisoamylester siehe S. 597.

Trichloracetessigsäureäthylester $C_6H_7Cl_3O_3$. 1. *γ-Derivat* $CCl_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Chloracetessigsäureäthylester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 53, 77; vgl. MEWES, *A.* 245, 60). — Flüssig. Siedep.: 145—150° bei 40 mm; siedet nicht unzersetzt bei 217—219°; spec. Gew. = 1,45 bei 0°. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht α-Trichloraceton, CO_2 und Alkohol.

2. *$α_2$-γ-Derivat* $CH_2Cl.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in Chloracetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 62). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 221 bis 223°. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht $CH_2Cl.CO.CHCl_2$.

Tetrachloracetessigsäureäthylester $C_6H_6Cl_4O_3$. 1. *$αγ_3$-Derivat* $CCl_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor bei 170° in Chloracetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 79). — Flüssig. Siedep.: 153—155° bei 35 mm. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht $CH_2Cl.CO.CCl_3$.

2. *$α_2γ_2$-Derivat* $CHCl_2.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor bei 170° in Chloracetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 80). — Flüssig. Siedep.: 150—152° bei 20 mm. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht $CO(CHCl_2)_2$.

Pentachloracetessigsäureäthylester $C_6H_5Cl_5O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie $αγ_3$-Tetrachloracetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 82). — Siedet nicht unzersetzt bei 240 bis 244°; bei 164—166° bei 35°. Spec. Gew. = 1,9 bei 0°. Mit verd. HCl entsteht bei 170° Pentachloraceton.

Heptachloracetessigsäureäthylester $C_6H_3Cl_7O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_3Cl_2$. *B.* Bei 14tägigem Einleiten von Chlor bei 150—220° in Acetessigester (GENVRESSE). — Bleibt bei —23° flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 220—223° bei 11 mm; spec. Gew. = 2,1 bei 0°.

Oktochloracetessigsäureäthylester $C_6HCl_8O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_2Cl_3$. *B.* Wie das Heptachlorderivat (GENVRESSE). — Flüssig. Siedep.: 210—212° bei 20 mm. Spec. Gew. = 2,11 bei 0°.

Enneachloracetessigsäureäthylester $C_6H_2Cl_9O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2HCl_4$. — Flüssig. Siedep.: 225—230° bei 40 mm; spec. Gew. = 2,15 bei 0° (G.).

Bromacetessigsäureäthylester $C_6H_9BrO_3$. 1. *α-Derivat* $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem γ-Derivat (HALLER, HELD, *B.* 25 [2] 324), aus Kupferacetessigester und (1½ Mol.) Brom (gelöst in $CHCl_3$) (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 175). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 210—215°; siedet unzersetzt bei 125° bei 51 mm. Liefert mit Phenylhydrazin Isonitrosomethylphenylpyrazolon (C_6H_5:CH_3:N.OH:O = 1:3:4:5); in Gegenwart von Aether entsteht aber β-Phenylazocrotonsäureester $C_{10}H_9N_2O_2.C_2H_5$. Rauchende Salpetersäure erzeugt bei 0° Bromisonitrosoessigäther (NEF, *A.* 266, 80). — Cu.Ā₂. Grüne Nadeln (aus Alkohol).

2. *γ-Derivat* $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem α-Derivat (NEF, *A.* 266, 77; HALLER, HELD, *B.* 25 [2] 325), beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Acetessigester (DUISBERG, *A.* 213, 138). — Braungelbes,

heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,511 bei 28°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid hellroth gefärbt. Wird von alkoholischem Ammoniak in HBr und Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ zerlegt; ebenso durch Natrium oder trockenes Natriumalkoholat. Liefert mit Thiacetamid erst Thiacetamidacetessigsäureäthylester $CH_3.C(NH).S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, dann Methylthiazylessigsäureäthylester $CH_3.C_3HNS.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Mit Thioharnstoff entsteht μ-Amidothiazylessigester $C_2H_5N_2O_2S.C_2H_5$. — $Cu(C_6H_8BrO_3)_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Bromacetessigester mit überschüssigem, neutralem Kupferacetat (D., *B.* 16, 297). Kaum löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder CS_2. Zersetzt sich bei 100°; das lufttrockene Salz entwickelt, bei der Destillation, Alkohol und Bromacetessigester.

Dibromacetessigsäureäthylester $C_6H_8Br_2O_3 = CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine ätherische Lösung von Acetessigester (DUISBERG, *A.* 213, 143). Aus Kupferbromacetessigester mit (1½ Mol.) Brom, (gelöst in $CHCl_3$) (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 177). — Hellgelbes, stechend riechendes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 180° bei 51 mm (SCH.). Spec. Gew. = 1,884 bei 25°. Sehr wenig löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine hellrothe Färbung. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des Esters in absolutem Aether entsteht Chinondihydrürdicarbonsäureester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. Ebenso wirkt trockenes Natriumamalgam auf Dibromacetessigester. Mit Natriumäthylat entsteht Bromessigsäureäthylester und Chinondihydrürdicarbonsäureester (MEWES, *A.* 245, 75). — $Cu(C_6H_7Br_2O_3)_2$. Saftgrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit konc. wässeriger Kupferacetatlösung (WEDEL. *A.* 219, 99). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Krystallisirt aus heifsem Alkohol in Nadeln.

Tribromacetessigsäureäthylester $C_6H_7Br_3O_3 = CH_2Br.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von (3 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von Acetessigester in $CHCl_3$ (DUISBERG, *A.* 213, 144). — Hellgelbes, wenig stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,144 bei 22°. Kaum löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid, nach einiger Zeit, einen sehr geringen, hellrothen Niederschlag. Verbindet sich nicht mit CuO.

Tetrabromacetessigsäureäthylester $C_6H_6Br_4O_3 = CHBr_2.CO.CBr_2\,CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Tribromacetessigester und Brom, an der Sonne (DUISBERG, *A.* 213, 146). — Gelbrothes, dickes Oel. Spec. Gew. = 2,29 bei 24°. Unlöslich in Wasser.

Pentabromacetessigsäureäthylester $C_6H_5Br_5O_3 = CBr_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Tribromacetessigester und (2 Mol.) Brom, an der Sonne, bei 60° (DUISBERG, *A.* 213, 147). — Bräunlichgelbes Oel.

Perbromacetessigsäureäthylester $C_6Br_{10}O_3$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrabromacetessigester mit stark überschüssigem Brom auf 60—80° (WEDEL, *A.* 219, 97). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt kein Kupfersalz.

Chlorbromacetessigsäureäthylester $C_6H_8ClBrO_3$. *B.* Aus Chloracetessigsäureäthylester und Brom (MEWES, *A.* 245, 62). — Flüssig. Liefert mit Natriumäthylat NaBr, C_2H_5Br, Aethylbromacetat und Chinondihydrürdicarbonsäureester.

Dichlordibromacetessigsäureäthylester $C_6H_6Cl_2Br_2O_3 = C_4HCl_2Br_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Dichloracetessigsäureäthylester und Brom, an der Sonne (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 1551). — Gelbliche Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,956 bei 19°/14°. Giebt mit NH_3 eine krystallinische Verbindung. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure, in CO_2, Alkohol und Dichlordibromaceton.

Jodacetessigsäureäthylester $C_6H_9JO_3$. 1. ***α-Derivat*** $CH_3.CO.CHJ.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α-Chloracetessigester, gelöst in absol. Alkohol, und KJ (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 65). Aus (5 g) unter Aether befindlichem Kupferacetessigester und (17 g) Jod, gelöst in Aether (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 178). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 125° bei 20 mm. Spec. Gew. = 1,7053 bei 14°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von $FeCl_3$ intensiv blutroth gefärbt. KCN wirkt nicht ein, mit Cyansilber entsteht aber Succinylobernsten-: säurediäthylester. Liefert mit Phenylhydrazin Isonitrosomethylphenylpyrazolon ($C_6H_5:CH_3$ $N.OH:O = 1:3:4:5$). Mit Natriumacetessigester entsteht Diacetylbernsteinsäurediäthylester. Beim Kochen mit Silber wird Diacetylfumarsäurediäthylester gebildet.

2. ***γ-Derivat*** (?) $CH_2J.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chloracetessigester, gelöst in absol. Alkohol, und KJ (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 59). — Flüssig. Siedep.: 120—122° bei 20 mm.

Nitrosoacetessigsäureäthylester $C_6H_9NO_4$. *B.* Beim Behandeln von Acetessigester mit salpetriger Säure (V. MEYER, *B.* 10, 2076). Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Acetylmalonsäurediäthylester mit (1 Mol.) KNO_2 und dann mit verd. H_2SO_4

(Lang, *B.* 20, 1327). — *D.* Man trägt allmählich 50 g Acetessigester in eine Lösung von 16 g NaOH in 500 ccm Wasser ein und fügt dann die Lösung von 29 g $NaNO_2$ in 200 ccm H_2O hinzu. Das gut gekühlte Gemisch versetzt man sofort mit 200 ccm 20procentiger Schwefelsäure. Dann übersättigt man mit Natron und entfernt, durch Aether, den unveränderten Acetessigester. Man säuert hierauf mit verdünnter H_2SO_4 an, zieht durch Aether den Nitrosoester aus und verdunstet die ätherische Lösung im Vakuum über H_2SO_4 (Wleügel, *B.* 15, 1050; Ceresole, *B.* 15, 1326). — Säulen (aus Chloroform). Schmelzp.: 52—54°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; schwieriger in Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reagirt sauer; wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Mit Phenol und conc. H_2SO_4 entsteht eine intensiv rothe Lösung (Meyer, Züblin, *B.* 11, 320). Wird von $SnCl_2$ zu Ketindicarbonsäureester $C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$ (s. Basen $C_6H_8N_2$) reducirt. Bei der Reduktion eines Gemisches aus Nitrosoacetessigester und Acetessigester entsteht Dimethylpyrroldicarbonsäureester $C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu $\alpha\beta$-Diisonitrosobuttersäureester $C_3H_3(N.OH)_2.CO_2.C_2H_5$.

β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester $C_{10}H_{20}S_2O_6 = (C_2H_5.SO_2)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $(C_2H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Acetessigsäureäthylester, Merkaptan und Salzsäuregas) mit $KMnO_4$, in Gegenwart von etwas H_2SO_4 (Baumann, *B.* 19, 2810). — Sehr lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Natronlauge; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Acetessigsäureisobutylester $C_8H_{14}O_3 = C_4H_5O_3.C_4H_9$. *B.* Aus Essigsäureisobutylester und Natrium (Emmerling, Oppenheim, *B.* 9, 1097). — Siedep.: 202—206°; spec. Gew. = 0,979 bei 0°; = 0,932 bei 23°. Siedep.: 198—202° (Peters, *A.* 257, 357).

Acetessigsäureisoamylester $C_9H_{16}O_3 = C_4H_5O_3.C_5H_{11}$. *B.* Aus Essigsäureisoamylester und Natrium (Conrad, *A.* 186, 229). — *D.:* Aus dem Aethylester, Isoamylalkohol und etwas Natrium (Peters, *A.* 257, 258). — Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,954 bei 10°/17,5° (C.). Siedep.: 217—219° (P.). Geht beim Behandeln mit Chlor in

Dichloracetessigsäureisoamylester $C_9H_{14}Cl_2O_3 = C_2H_3O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$ über (Conrad, *A.* 186, 243). — Oelig.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{22}O_9 = CO_2H.C_6H_7(OH).CO.O.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Bei 10—14tägigem Stehen von 100 g Acetessigester mit 250 g Vitriolöl (Hantzsch, *A.* 222, 4). $4C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{22}O_9 + 3C_2H_5.OH$. Entsteht auch bei längerem Stehen von, bei —6° mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetessigester (Duisberg, *A.* 213, 177; Polonowska, *B.* 19, 2402). Hat sich das Gemisch in ein Magma von Nadeln verwandelt, so gieſst man es vorsichtig in das dreifache Volumen Wasser, lässt 24 Stunden stehen und saugt dann den erhaltenen Niederschlag ab. Er wird in Aether gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet. Das saure Filtrat schüttelt man mit Aether, dem etwas $CHCl_3$ zugesetzt ist, aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Aether um. — Asbestähnliche Nädelchen. Schmelzp.: 61—62°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas reichlicher in heifsem Wasser und in Aether, sehr leicht in kaltem Alkohol, noch leichter in $CHCl_3$. Destillirt nicht unzersetzt. Reagirt sauer. Zerfällt durch (1 Mol.) alkoholischen Kalis, schon in der Kälte, in das Anhydrid $C_8H_8O_4$ einer Säure $C_8H_{10}O_5$ und den Anhydroester dieser Säure. Beim Erwärmen mit wässeriger Kalilauge erfolgt sofort Spaltung in CO_2, Essigsäure, Aceton und Mesityloxyd; beim Erhitzen mit Kalk entsteht nur Mesityloxyd.

10. ***Isoacetessigsäureäthylester*** $C_6H_{10}O_3$. *B.* Man übergieſst 1 g Natrium mit absol. Aether, fügt überschüssiges Aceton und dann 4,7 g Chlorameisensäureester hinzu (Freer, Higley, *Am.* 13, 322). — Flüssig. Siedep.: 128—129°. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Kochen mit HCl in Aceton, CO_2 und Alkohol zerlegt.

11. ***Methylformylessigsäure, Methylpropanalsäure*** $CHO.CH(CH_3).CO_2H$.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintropfen eines Gemisches von Ameisensäureester und Propionsäureester in, mit absol. Aether übergossenes, Natriumäthylat (Wislicenus, *B.* 20, 2934). $CH_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CHO.OC_2H_5 = C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. — Flüssig. Siedep.: 160—162°. Wird von Eisenchlorid intensiv röthlichviolett gefärbt.

Acetat des Aethylesters $C_8H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.CH:C(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedepunkt: 132° bei 48 mm (Pechmann, *B.* 25, 1051).

4. Säuren $C_5H_8O_3$.

1. ***Butyrylameisensäure, 2-Pentanonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Beim Zerlegen von Butyrylcyanid mit Salzsäure (Moritz, *Soc.* 39, 17). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 180—185° und unzersetzt bei 115° bei 82—84 mm.

2. *β-Acetylpropionsäure (Lävulinsäure, 4-Pentanonsäure)* $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H = CH_3.C(OH).CH_2.CH_2.CO.OH$ (?). *B.* Beim Kochen von Acetylbernsteinsäurediäthylester mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure, neben wenig Bernsteinsäure (CONRAD, *A.* 188, 222). $C_2H_3O.CH.(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + CO_2 + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. Bei anhaltendem Kochen von Lävulose, Inulin, Rohrzucker (GROTE, TOLLENS, *A.* 175, 181), Filtrirpapier, geschliffenem Tannenholz, Carragheenmoos (BENTE, *B.* 8, 416), oder linksdrehendem, arabischem Gummi (BENTE, *B.* 9, 1157), Stärke, Chondrin (WEHMER, TOLLENS, *A.* 243, 333) mit sehr verdünnter Schwefelsäure. $C_6H_{12}O_6$ (Lävulose) $= C_5H_8O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ H_2O$. Glykose giebt mit konc. Salzsäure eine kleine Menge Lävulinsäure (GROTE, TOLLENS, *A.* 206, 231), mit verd. HCl aber ebenso viel wie mit verd. H_2SO_4 (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 2572). Ebenso verhält sich Milchzucker (RODEWALD, TOLLENS, *A.* 206, 231; C., G., *B.* 19, 2575). Auch beim Kochen von Galaktose mit verd. Salzsäure entsteht Lävulinsäure, neben Ameisensäure (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 228). Beim Erhitzen des Anhydrids der γ-Methyloxyglutarsäure mit Vitriolöl (TOLLENS, BLOCK, *B.* 19, 707). $CH_3.\dot{C}(CO_2H).CH_2.\dot{C}H_2$ (O——CO) $= C_5H_8O_3 + CO$. Entsteht, neben viel Dioxyvaleriansäureanhydrid, mit längerem Kochen von γδ Dibromvaleriansäure mit viel Wasser (FITTIG, URBAN, *A*, 268, 64). — *D.* Ein Gemisch von 500 g Rohrzucker, 1 l Wasser und 250 ccm roher Salzsäure wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch braune, flockige Absätze sich bilden. [Nach CONRAD, GUTHZEIT (*B.* 18, 442) erwärmt man 20 g Rohrzucker mit 50 g H_2O, enthaltend 9,43 g HCl, 17 Stunden lang im Wasserbade.] Dann verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Der Aether wird abgedunstet und der Rückstand im Vakuum (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 229) destillirt (CONRAD, *B.* 11, 2178; vgl. TOLLENS, GROTE, KEHRER, *A.* 206, 210; NEUGEBAUER, *A.* 227, 99). — Man erhitzt 500 g Rohrzucker mit 300 g roher Salzsäure und 1 l Wasser 36 Stunden lang auf dem Wasserbade (SEISSL, *A.* 249, 275). Man erhitzt 3 Kilo Kartoffelstärke mit 3 l Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) 20 Stunden lang, auf dem Wasserbade, am Kühler, destillirt dann die Salzsäure, durch Erhitzen auf dem Wasserbade und im Vakuum, ab und destillirt den Rückstand auf dem Oelbade im Vakuum (RISCHBIETH, *B.* 20, 1774).

Blättchen; Schmelzp.: 32,5—33°. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 1,135 bei 15° (C.). Siedep.: 148—149° bei 15 mm (MICHAEL, *J. pr.* [2] 44, 114). Die reine Säure destillirt bei raschem Erhitzen gröfstentheils bei 245—246°; erhält man aber die Säure in gelindem Sieden, so zerfällt sie in Wasser und zwei isomere Anhydride $C_5H_6O_2$ (S. 599), etwas Essigsäure, einen nicht flüchtigen Körper $C_{10}H_{10}O_3$ (Schmelzp.: 208°) u. a. (WOLFF, *A.* 229, 276). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 193. Lösungswärme = — 3,591 Cal.; Neutralisationswärme durch Kali = + 13,137 Cal. (TANATAR, *Ж.* 23, 246). Zerfliefslich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen hauptsächlich CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure, neben Blausäure, erhalten (TOLLENS, *A.* 206, 257). Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—200°, Normalvaleriansäure, neben Kohlenwasserstoffen ($C_{10}H_{20}$? u. a.) (KEHRER, TOLLENS, *A.* 206, 236). Diese Säure entsteht auch beim Behandeln von Lävulinsäure mit Natriumamalgam in sauer gehaltener Lösung, während in alkoholischer Lösung γ-Oxyvaleriansäure entsteht (WOLFF, *A.* 208, 106). Brom erzeugt mit Lävulinsäure leicht Mono-, Di- und Tribromlävulinsäure. Mit PCl_5 entsteht Chlorlävulinsäurechlorid. Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 100° das Derivat $C_7H_{10}O_4$ und bei 220° die Säure $C_9H_{10}O_4$. Liefert mit Acetylchlorid Lävulinsäurechlorid; das Silbersalz liefert mit Acetylchlorid Acetyllävulinsäure. Lävulinsäure liefert mit Jod und Natronlauge, schon in der Kälte, Jodoform (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Beim Kochen mit wässeriger Jodsäurelösung entsteht Dijodacetylakrylsäure $C_5H_4J_2O_3$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isonitrosovaleriansäure. Liefert mit P_2S_5 Thiotenol $CH_3.C_4H_2S.OH$, mit P_2S_3 α-Thiotolen $CH_3.C_4H_3S$. Verbindet sich mit HCN. Verbindet sich, unter Umständen, mit N_2O_3 zu der Verbindung $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ (s. S. 601).

Salze: NÖLDECKE, *A.* 149, 228; TOLLENS, GROTE, KEHRER. — $Na.C_5H_7O_3$. Zerfliefsliche Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (T., G., K.). — $K.C_5H_7O_3$ (über Schwefelsäure). Sehr zerfliefsliche Warzen. — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr löslich in Wasser (TOLLENS, GROTE; CONRAD). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen; leicht löslich in Wasser (BLOCK, TOLLENS, *A.* 238, 302). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nädelchen (BL., T.). — $Zn(C_5H_7O_3)_2$ (bei 97° getrocknet). Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Wasser und Nilkohol. — $Cu(C_5H_7O_3)_2$. Krystallinisch. — $AgC_5H_7O_3$ (charakteristisch). Krystallinischer Aederschlag, krystallisirt aus Wasser in Blättchen; löslich in 150 Thln. Wasser bei 17° (T., G.). (Lösungskoëfficient = 0,87 bei 20°, = 0,89 bei 22°) (CONRAD, *B.* 11, 2179).

Methylester $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 191—191,5° bei 743 mm;

spec. Gew. = 1,0684 bei 0°; = 1,0519 bei 20°. Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4240 (TOLLENS, GROTE, KEHRER).

Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 200—201° (kor. = 205,2°) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,0325 bei 0°; = 1,0156 bei 20°; Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4234 (T., G., K.). Wird von salpetriger Säure kaum angegriffen.

Propylester $C_8H_{14}O_3 = C_5H_7O_3.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 215—216°; spec. Gew. = 1,0103 bei 0°; = 0,9937 bei 20°; Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4270 (T., G., K.).

Acetat $C_7H_{10}O_4 = CH_3.C(O.C_2H_3O).CH_2.CH_2.CO$ (?) (O—CO). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr, auf 100° von 1 Thl. Lävulinsäure mit 1½ Thln. Essigsäureanhydrid (BREDT, *A.* 236, 228). Beim Stehen gleicher Theile Lävulinsäure und Essigsäureanhydrid (BREDT, *A.* 256, 321). Aus α-Angelikalakton (s. u.) und Essigsäure bei 100° (BREDT). Aus lävulinsaurem Silber und Acetylchlorid oder aus essigsaurem Silber und Lävulinsäurechlorid (BREDT). — Monokline (FOCK, *A.* 256, 339) Prismen (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 78—79°; Siedep.: 140° bei 15 mm. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Essigsäure und die Anhydride $C_5H_6O_2$ (s. u.). Wird durch kalte Sodalösung nicht verändert. Phenylhydrazin erzeugt Lävulinsäurephenylhydrazid-Phenylhydrazon $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO.N_2H_2.C_6H_5$. Phenylhydrazin wirkt nicht auf die eisessigsaure Lösung des Acetates (AUTENRIETH, *B.* 20, 3191).

Anhydride (Angelikalaktone) $C_5H_6O_2$. *B.* Bei schwachem Sieden der Lävulinsäure wird zunächst ihr β-Anhydrid gebildet. Dieses wandelt sich bei der Destillation in das α-Anhydrid um (WOLFF, *A.* 229, 250). Bei der Destillation von Acetyllävulinsäure entstehen das α- und β-Anhydrid (BREDT, *A.* 256, 322).

1. ***α-Anhydrid*** $CH_3.\dot{C}:CH.\dot{C}H_2$ (O—CO). *D.* Man unterwirft 15—20 g Lävulinsäure einer 3—4 Stunden dauernden Destillation, schüttelt die im Destillat befindliche Schicht mit einer konc. Lösung von K_2CO_3, dann wiederholt mit Wasser und fraktionnirt dieselbe hierauf. Hierbei geht zuerst das α-Anhydrid und dann das β-Anhydrid über. Die im Filtrat und den Waschwässern enthaltenen Mengen der Anhydride gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. — Erstarrt bei 0° zu langen Nadeln, die bei 18—18,5° schmelzen und sich an der Luft sehr rasch verflüchtigen. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 167°. Löst sich bei 15° in 20—22 Thln. Wasser und wird aus dieser Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Wird von kaltem Wasser langsam, beim Kochen damit schon in 5 Stunden, in Lävulinsäure umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch rasch durch kaltes Barytwasser oder wässerige Salzsäure. Nimmt direkt (2 At.) Brom und (1 Mol.) HCl auf. Essigsäure und Eisen bewirken keine Wasserstoffanlagerung. Verbindet sich mit NH_3 zu Lävulinsäureamid. Verbindet sich mit Essigsäure zu Acetyllävulinsäure.

Additionsprodukte des α-Anhydrids.

Chlorvalerolakton $C_5H_7ClO_2 = \dot{C}H_3.CCl.CH_2.CH_2$ (O—CO). *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf 0° abgekühltes, α-Anhydrid (WOLFF, *A.* 229, 271). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 80—82° bei 10 mm. Zerfällt bei der Destillation, sogar unter einem Druck von 300—360 mm, in HCl und β-Anhydrid $C_5H_6O_2$. Zersetzt sich mit Wasser heftig in HCl und Lävulinsäure. Die Lösung von Chlorvalerolakton in CS_2 entwickelt mit (4 At.) Brom sofort HBr und liefert ein Oel ($C_5H_7ClO_2.Br_2$?), das mit Wasser sofort Dibrom- und wenig Monobromlävulinsäure liefert.

Dibromvalerolakton $C_5H_6Br_2O_2$. *B.* Beim Vermischen, im Kältegemisch, der Lösungen von α-Anhydrid $C_5H_6O_2$ und (2 At.) Brom (WOLFF, *A.* 229, 264). — Dicke, äufserst hygroskopische Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 78—81°. Zerfällt an feuchter Luft sofort in HBr und Bromlävulinsäure.

2. ***β-Anhydrid*** $CH_2:\dot{C}.CH_2.\dot{C}H_2$ (O—CO). *D.* Man destillirt 25—30 g 1½—2 Stunden lang, so dass die Hälfte der Säure sich unverändert im Destillate befindet, und verfährt dann wie bei der Darstellung des α-Anhydrides, nur destillirt man im Vakuum. Was bei 72—90° bei 25 mm destillirt, wird 4 Stunden lang mit 3—4 Thln. Wasser gekocht. Die erhaltene Lösung neutralisirt man mit $CaCO_3$, schüttelt mit Aether aus und destillirt das vom Aether aufgenommene Anhydrid im Vakuum. — Hellgelbes Oel, das bei —17° nicht erstarrt. Siedep.: 83—84° bei 25 mm. Destillirt an der Luft bei 208—209°, dabei theilweise in das α-Anhydrid übergehend. Spec. Gew. = 1,1084 bei 0°. Löslich in 5—6 Thln. Wasser; die Lösung geht, selbst beim Kochen, nur sehr langsam in Lävulinsäure über. Die Umwandlung ist sogar nach 5-tägigem Kochen noch sehr unvollständig. Wird von

kaltem Barytwasser, nach 12 Stunden, völlig (blos?) in Lävulinsäure umgewandelt. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Verbindet sich viel langsamer mit (2 At.) Brom als das α-Anhydrid.

Chlorlävulinsäure $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CO.CHCl.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erwärmen von 10 g Lävulinsäure mit 80 g PCl_5 (SEISSL, *A.* 249, 282). Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäure (SEISSL). — Hellgelbes Oel. Nicht flüchtig.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286). — Flüssig. Siedep.: 225—230°. Spec. Gew. = 1,196 bei 21°/15°. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen. Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure-Triäthylester $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$.

Dichlorlävulinsäure $C_5H_6Cl_2O_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäure (SEISSL, *A.* 249, 290). — Krystalle. Schmelzp.: 77°.

Bromlävulinsäure $C_5H_7BrO_3$. 1. ***α-Säure*** $CH_3.CO.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben β-Dibromlävulinsäure, bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 1 Thl. Acetylakrylsäure mit 6 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (WOLFF, *A.* 264, 257). — Glänzende Täfelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ (Trennung von β-Dibromlävulinsäure), schwer in CS_2 und Ligroïn.

2. ***β-Säure*** $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Man versetzt Dibromvalerolakton (s. S. 599) mit Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether und krystallisirt die vom Aether aufgenommene Bromlävulinsäure aus CS_2 um (WOLFF, *A.* 229, 268). Beim Eintröpfeln von 4 Thln. Brom in eine eiskalte Lösung von 3 Thln. Lävulinsäure in 12 Thln. konc. HCl (WOLFF, *A.* 264, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwieriger in kaltem CS_2. Liefert mit (1 Mol.) Sodalösung, schon in der Kälte, Acetakrylsäure $C_5H_6O_3$ und Hydroxylävulinsäure $C_5H_8O_4$. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 120° entsteht Dimethylketin $C_8H_{12}N_2$. Mit Anilin entsteht Py-2,3-Dimethylindol $C_{10}H_{11}N$.

Aethylester $C_7H_{11}BrO_3 = C_5H_6BrO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 16 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 14,4 g Lävulinsäureäthylester in 25 ccm Aether (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2285). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 240°. Spec. Gew. = 1,439 bei 15°. Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure-Triäthylester $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$.

Dibromlävulinsäure $C_5H_6Br_2O_3$. 1. ***β-Säure*** $CH_3.CO.CBr_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 4,7 ccm Brom in eine Lösung von 5 g Lävulinsäure in 10 g Aether (HELL, KEHRER, *B.* 17, 1981) oder in $CHCl_3$ (WOLFF, *A.* 229, 266). Man lässt das Produkt an der Luft verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn wiederholt aus Wasser um. Man reducirt Acetyldibromakrylsäure mit Natriumamalgam (und Schwefelsäure) und behandelt das Produkt, gelöst in $CHCl_3$, mit Brom (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* 24, 1347). — Nadeln; monokline (LINCK, *A.* 260, 83) Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entstehen Glyoxylpropionsäure $C_5H_6O_4$ und etwas Diacetyl.

2. ***αβ-Säure*** $CH_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Acetylakrylsäure $C_2H_3O.C_2H_2.CO_2H$, gelöst in $CHCl_3$, und Brom bei 0° (WOLFF, *A.* 264, 254). — Starkglänzende Nädelchen (aus CS_2 + Benzol). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Wasser und CS_2, sehr leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol.

Tribromlävulinsäure $C_5H_5Br_3O_3$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Lävulinsäure in $CHCl_3$ mit Brom (WOLFF, *A.* 229, 266). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 81,5—82°. In Lösungsmitteln viel leichter löslich als Dibromlävulinsäure. Giebt an Alkalien sofort alles Brom ab.

Trichloracetyl-αβ-Dibrompropionsäure $C_5H_3Cl_3Br_2O_3 = CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Trichloracetylakrylsäure $C_5H_3Cl_3O_3$ (gelöst in $CHCl_3$) und Brom in der Wärme (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 188). — Trikline (?) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97,5°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkwasser, in Chloroform und inaktive Weinsäure.

β-Isonitrosolävulinsäure $C_5H_7NO_4 = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Man lässt 5 g Acetbernsteinsäurediäthylester mit 5 g KOH und 100 g H_2O 12 Stunden lang kalt stehen, fügt dann 2 g $NaNO_2$ (gelöst in 50 g H_2O) hinzu, säuert bei 0° mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt sofort und wiederholt mit Aether aus (THAL, *B.* 25, 1718). — Nadeln (aus absol. Aether). Schmilzt bei 119°, dabei in CO_2 und Methyl-β-Isonitrosoäthylketon zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung in Natron ist intensiv gelb. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Diacetyl. Bei längerem Stehen mit

$NH_3O.HCl$ und Stehenlassen des gebildeten, wasserlöslichen Körpers über KHO resultirt eine Verbindung $C_5H_6N_2O_3$, die (aus $CHCl_3$) in Blättchen krystallisirt und bei 85° schmilzt. — $Ba(C_5H_6NO_4)_2 + 3H_2O$ (im Vakuum getrocknet).

Verbindung $C_{10}H_{14}N_4O_{11} = CH_3.C(OH)_2.C(N.OH).C(N.OH).CO.O.C(OH.CH_3).C(N.OH).C(N.OH).CO_2H$ (?). *B.* Bei kurzem Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von mehrfach und frisch destillirter Lävulinsäure (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* 20, 1323. Die reine, krystallisirte Lävulinsäure liefert diese Verbindung nicht. — Amorphes Pulver. Unlöslich in kalten Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erwärmen. Explodirt beim Eintragen in Vitriolöl. Löst sich in alkoholischem Natron unter Bildung von Hydroxylamin und einer Säure, deren Silbersalz $Ag_5.C_{10}H_7O_{12}$ aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt.

3. ***Propenylglykolsäure (Angelaktinsäure, 2-Penten-4-ol-5-Säure*** $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei dreiwöchentlichem Digeriren gleicher Volume Crotonaldehyd und Blausäure auf 40—80° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Salzsäure (LOBRY, *Bl.* 42, 159). — Nimmt direkt Brom auf. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinisch.

γ-Chlorpropenylglykolsäure (**Chlorangelaktinsäure**) $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CCl:CH.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$ (S. 565) mit Zink und Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 100). — Krystallinisch; Schmelzp.: 116—116,5°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwer in C_6H_6, $CHCl_3$, CS_2. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1496). Beim Behandeln von Chlorangelaktinsäure mit 2 Mol. PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlorangelikasäure $C_5H_5Cl_2O.Cl$.

Salze: PINNER, KLEIN. — $Zn.\bar{A}$. In Wasser leicht löslich. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblaues Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$. Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

Isobutylester $C_9H_{15}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_4H_9$. Oel; Siedep.: 235—240° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

4. ***Methylacetessigsäure (α-Acetylpropionsäure, 2-Methyl-3-Butanon-1-Säure)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Die Ester entstehen aus Natriumacetessigester und Alkyljodiden. — Die freie Säure ist dickflüssig, mit Wasser mischbar (CERESOLE, *B.* 15, 1874). Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Methyläthylketon. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosomethylaceton $CH_3.CO.CH(NO).CH_3$.

Methylester $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 458). *D.* Die substituirten Acetessigester werden am zweckmäſsigsten so dargestellt, dass man die theoretische Menge Natrium in der 10—12fachen Menge (käuflichen) absoluten Alkohols löst, nach eingetretener Abkühlung den Acetessigester und unmittelbar darauf die organische Halogenverbindung (CH_3J u. s. w.) zufügt. Man giebt von letzterer bis zu neutraler Reaktion hinzu, destillirt den meisten Alkohol im Wasserbade ab und fügt zum Rückstande Wasser, bis alles Natriumhaloïd gelöst ist (CONRAD, LIMPACH, *A.* 192, 153). — Siedep.: 177,4° (kor.); spec. Gew. = 1,020 bei 9°. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung.

Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 186,8°; spec. Gew. = 1,009 bei 6°. Färbt sich mit Eisenchlorid tief blau (GEUTHER, *J.* 1865, 303). Zerfällt mit Kali in Alkohol, CO_2 und Methyläthylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_3$. Giebt, in überschüssiger, verdünnter, wässeriger Kalilauge gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure Nitrosomethyläthylketon. Wendet man alkoholisches Kali (nur 1 Mol.) an, so wird α-Nitrosopropionsäureester gebildet. Mit PCl_5 entstehen das Chlorid der Chlortiglinsäure $C_5H_6ClO.Cl$, Chlormethylacetessigester und wenig Dichlormethylacetessigester (ISBERT, *A.* 234, 189). Der gebromte Methylacetessigsäureester zersetzt sich, beim Erhitzen auf 100°, unter Bildung von Tetrinsäure $C_5H_6O_3$.

Chlormethylacetessigsäure $C_5H_7ClO_3$. **Aethylester** $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Methylacetessigsäureäthylester (ISBERT, *A.* 234, 190). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 179—181°; spec. Gew. = 1,093 bei 15°. Liefert mit 1 Mol. Natriumäthylat Aethoxylmethylacetessigester $C_2H_5O.C_5H_6O_3.C_2H_5$.

α-Chlormethylacetessigsäure $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CO.CCl(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) SO_2Cl_2 in (1 Mol.) gekühlten Methylacetessigsäureäthylester (RUBLEW, *A.* 259, 254). — Flüssig. Siedep.: 192 bis 194° (kor.) bei 711 mm. Spec. Gew. = 1,0591 bei 16,5°. Schwefelsäure von 40% spaltet in Methylchloräthylketon, CO_2 und $C_2H_5.OH$.

Dichlormethylacetessigsäure $C_5H_6Cl_2O_3$. **Aethylester** $C_7H_{10}Cl_2O_3 = C_5H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Methylacetessigsäureäthylester und PCl_5 (Is-

BERT, *A.* 234, 191). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 210—220°; spec. Gew. = 1,2250 bei 17°.

α-**Brommethylacetessigsäure-Aethylester** $C_7H_{11}BrO_3 = CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriummethylacetessigester, vertheilt in absol. Aether, und Brom (NEF, *A.* 266, 91). — Flüssig. Siedep.: 107° bei 30 mm; 121° bei 50 mm. Zerfällt bei 100° (im Rohr) glatt in C_2H_5Br und Tetrinsäure $C_5H_6O_3$.

5. ***Isobutyrylameisensäure, 2-Methyl-3-Butanon-4-Säure*** $(CH_3)_2.CH.CO$ CO_2H. *B.* Beim Behandeln von Diisobutyrylcyanid mit Salzsäure erst in der Kälte und dann in der Wärme (MORITZ, *Soc.* 39, 14). — Flüssig. Siedep.: 92—93° bei 45 mm (?).

6. ***α-Methyl-β-Oxycrotonsäure, 2-Methyl-2-Buten-3-ol-Säure*** $CH_3.C(OH):C(CH_3).CO_2H$. **Aethyläthersäure** $C_7H_{12}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5).C_2H_3.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Chlortiglinsäure mit Natriumalkoholat (FRIEDRICH, *A.* 219, 357; AUTENRIETH, *A.* 254, 243). — *D.* Wie bei β-Oxyisocrotonsäure (S. 589). — Undeutliche Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 137,5°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, unter Abgabe von CO_2.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = C_7H_{11}O_3.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von (2,1 g) Natrium in (25 g) absol. Alkohol mit (10 g) β-Chlor-α-Methyltetrakrylsäuremethylester (S. 514) (KOLL, *A.* 249, 311). — Siedep.: 203—204°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

Propyläthersäure $C_8H_{14}O_3 = CH_3.C(OC_3H_7):C(CH_3).CO_2H$. **Methylester** $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1,6 g) Natrium in (25 g) Propylalkohol mit (10 g) β-Chlor-α-Methyltetrakrylsäuremethylester (KOLL, *A.* 249, 313). — Siedep.: 215—216°.

7. ***Säure aus Muconsäure*** (?). *B.* Beim Kochen von Muconsäure $C_6H_6O_4$ mit Baryt, neben CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 276). $C_6H_6O_4 + H_2O = C_5H_8O_3 + CO_2$.

8. ***α-Oxytetramethylencarbonsäure*** $\overset{CH_2.CH_2}{CH_2.C(OH)}.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Bromtetramethylencarbonsäure mit (etwas über 2 Mol.) verd. Kalilauge (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 44). — Dicker Syrup. Siedep.: 205—210° bei 50 mm. Mischbar mit Wasser. Löst sich in Vitriolöl unter Entbindung von CO.

Aethyläthersäure $C_7H_{12}O_3 = C_3H_6:C(OC_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Bromtetramethylencarbonsäure und alkoholischem Kali (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 46). — Dickflüssig. Siedep.: 164—165° bei 60 mm. Leicht löslich in Wasser.

Acetat $C_7H_{10}O_4 = C_3H_6:C(O.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Aus α-Bromtetramethylencarbonsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, SINCLAIR). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—74°. Leicht löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

5. Säuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Butyrylessigsäure, 3-Hexanonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$. **Nitrosobutyrylessigsäureäthylester** $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_7O.CH(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Butyrylmalonsäurediäthylester mit KNO_2 und verd. H_2SO_4 (LANG, *B.* 20, 1328). — Flüssig.

2. ***β-Propionylpropionsäure (Homolävulinsäure, 4-Hexanonsäure)*** $C_2H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Aldoxims $C_2H_5.C(N.OH).C_2H_4.CH:N.OH$ mit Kalilauge (ZANETTI, *G.* 21 [2] 169). — Entsteht, in kleiner Menge, bei mehrtägigem Kochen von Dibromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit viel Wasser (FITTIG, *A.* 200, 5; HILLERT, *A.* 268, 69). — Schmelzp.: 32—33°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

3. ***γ-Acetylbuttersäure, 5-Hexanonsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei acht- bis zehnstündigem Kochen von (10 g) Acetylglutarsäureäthylester mit (dem doppelten Volumen) Salzsäure (1 Thl. koncentrirte Säure, 2 Thle. Wasser (WOLFF, *A.* 216, 129). $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5).C_2H_4.CO_2.C_2H_5 + 2HCl = 2C_2H_5Cl + CO_2 + C_6H_{10}O_3$. Das Produkt wird direkt destillirt und der bei 270—278° übergehende Antheil für sich aufgefangen und fraktionnirt. Entsteht auch bei der Oxydation von Acetobutylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (LIPP, *B.* 18, 3281). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei +13° schmelzen. Siedet unter geringer Zersetzung bei 274—275°.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zieht begierig Wasser an und bildet ein Hydrat $C_6H_{10}O_3 + H_2O$, das aus Wasser in monoklinen Prismen krystallisirt, bei 35—36° schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Faserige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend.

Trichloracetylpentachlorbuttersäure $C_6H_2Cl_8O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Heptachlor-m-diketo-R-hexylen, gelöst in Eisessig, mit wässerigem Chlor (ZINCKE, *B.* 24, 913; 25, 2224). $\begin{matrix} CCl_2.CO.CCl_2 \\ CHCl.CCl_2.CO \end{matrix} + Cl_2 + H_2O = C_6H_2Cl_8O_3 + HCl$. — *D.* Man sättigt eine Lösung von (1 Thl.) Resorcin in (10 Thln.) Eisessig, ohne abzukühlen, wiederholt mit Chlor, lässt die meiste Essigsäure an der Luft verdunsten und giefst dann in Chlorkalklösung (5 l einer Lösung mit 1,2% HClO auf 100 g Resorcin). Hierbei fällt das Kalksalz aus; man übergiefst es ohne weiteres mit verd. HCl. — Dicke glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Benzol, viel weniger in Ligroïn. Spaltet sich, beim Erwärmen mit Wasser, in Tetrachlordiketo-R-penten $C_5Cl_4O_2$, CO_2 und HCl. Beim Lösen in Natronlauge entstehen Pentachlorglutarsäure $C_5HCl_5O_4$ und $CHCl_3$. Scheidet aus KJ Jod ab. — $Ca.\bar{A}_2$. Fettglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_7H_4Cl_8O_3 = C_6HCl_8O_3.CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 68° (ZINCKE). Schwer löslich in Ligroïn und Benzol.

Dichlorbromacetylpentachlorbuttersäure $C_6H_2Cl_7BrO_3 = CCl_2Br.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H$. *B.* Man zersetzt eine Lösung von (1 Thl.) Heptachlor-m-diketo-R-hexylen in (4—5 Thln.) Eisessig mit überschüssigem Brom und fügt allmählich das mehrfache Vol. Wasser hinzu (ZINCKE, *B.* 24, 915). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Wird von Natron (oder Soda) in $CHCl_2Br$ und Pentachlorglutarsäure $C_5H_3Cl_5O_4$ zerlegt.

4. ***Aethylacetessigsäure, 2-Pentanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$.
Methylester $C_7H_{12}O_3 = C_6H_9O_3.CH_3$. *B.* Aus Natriumacetessigsäuremethylester und Aethyljodid (BRANDES, *Z.* 1866, 457), in Gegenwart von Holzgeist (PETERS, *A.* 257, 342). — *D.:* PETERS, *A.* 257, 356. — Siedep.: 189,7° (kor.); spec. Gew. = 0,995 bei 14°. Verbindet sich mit gasförmigem Ammoniak zu Amidoäthylcrotonsäuremethylester, bei mehrtägigem Stehen mit konc. wässerigem Ammoniak zu Aethylacetessigsäureamid und Amidoäthylcrotonsäure.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ (GEUTHER, *J.* 1863, 324; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 215; WISLICENUS, *A.* 186, 187). — *D.:* MILLER, *A.* 200, 281; WEDEL, *A.* 210, 100. — Siedep.: 195—196° (kor. 198°); spec. Gew. = 0,998 bei 12° (G.); = 0,9834 bei 16° (F., D.). In Wasser fast unlöslich. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Zerfällt mit Baryt oder alkoholischem Kali leicht in Alkohol, CO_2 und Methylpropylketon. Natrium löst sich unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von $C_2H_3O.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5$. Liefert kein Kupfersalz (WEDEL). Erhitzt man Aethylacetessigester mit trockenem Natriumalkoholat, so tritt Spaltung in Essigäther und Buttersäureester (Aethylessigsäureäthylester) ein. Daneben werden kohlensaures, essigsaures und buttersaures Natrium erhalten, aber kein dehydracetsaures Salz (W.). Giebt, in Kali gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, Nitrosomethylpropylketon. Mit PCl_5 entstehen: das Chlorid der Chloräthylquartenylsäure $C_6H_8ClO.Cl$, Monochloräthylacetessigsäureäthylester und eine kleine Menge Dichloräthylacetessigsäureäthylester (ISBERT, *A.* 234, 181). Aus Aethylacetessigsäureäthylester und (3—4 Vol.) koncentrirtem wässerigem Ammoniak entstehen, in der Kälte, der in Wasser unlösliche Amidoäthylcrotonsäureester $C_6H_{10}NO_2.C_2H_5$ und das in Wasser lösliche Amid $C_6H_{11}NO_2$ ($= C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 - C_2H_5.OH$). Erhitzt man Aethylacetessigester mit 3—5 Vol. koncentrirtem Ammoniak auf 100—120°, so erhält man CO_2, Methylpropylketon und Diäthylacetessigester $C_{10}H_{18}O_3$. Da dieselben Produkte beim Erhitzen vom (unlöslichen) Amidosäureester entstehen, so hat man wahrscheinlich: $C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 = C_8H_{15}NO_2 + H_2O$; $C_8H_{15}NO_2 + C_6H_9O_3.C_2H_5 = C_6H_8(C_2H_5)O_3.C_2H_5 + C_6H_{11}NO_2$ und $C_6H_{11}NO_2 + H_2O = CO_2 + CH_3.CO.C_3H_7 + NH_3$.

$Na.C_8H_{13}O_3$. *D.:* Man versetzt die Lösung von 1 Vol. Aethylacetessigester in 3—4 Vol. absolutem Aether (oder Benzol) mit (1 At.) Natrium (JAMES, *A.* 226, 204). Dasselbe Natriumsalz entsteht aus Aethylacetessigester und Natriumalkoholat, in der Kälte. Man schüttelt eine Lösung des Esters in viel wasserfreiem Aether bei 0° mit völlig trockenem Aetznatron (ELION, *R.* 3, 234). — Amorph. Leicht löslich in Aether. Versetzt man die ätherische Lösung des Natriumsalzes mit 1 Mol. Wasser, so fällt das Salz $Na.C_8H_{11}O_3 + H_2O$ aus. Es ist unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol

(Elion). Löst sich beim Schütteln mit trockenem Aether und festem Natron, dabei wieder in das wasserfreie Salz übergehend.

Isobutylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_6H_9O_3.C_4H_9$. *B.* Aus dem Aethylester mit Isobutylalkohol und etwas Natrium (Peters, *A.* 257, 357). — Siedep.: 211—215°.

Isoamylester $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_9O_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 233—236°; spec. Gew. = 0,937 bei 26°/17,5° (Conrad, *A.* 186, 228). Siedep.: 226—230° (Peters, *A.* 257, 358).

Monochloräthylacetessigsäure $C_6H_9ClO_3$. **Aethylester** $C_8H_{13}ClO_3 = C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylacetessigsäureäthylester (Conrad, *A.* 186, 241), oder beim Versetzen dieses Esters mit PCl_5 (Isbert, *A.* 234, 187). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 192,5° (kor.), spec. Gew. = 1,0523 bei 15° (I.). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180°, in CO_2, Alkohol und Methylchlorpropylketon $C_2H_5.CHCl.CO.CH_3$ (C.).

Isoamylester $C_{11}H_{19}ClO_3 = C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig (Conrad, *A.* 186, 243).

Dichloräthylacetessigsäure $C_6H_8Cl_2O_3$. **Aethylester** $C_8H_{12}Cl_2O_3 = C_6H_7Cl_2O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Vermischen von 10 Thln. Aethylacetessigsäureäthylester mit 27 Thln. PCl_5 (Isbert, *A.* 234, 188). — Flüssig. Siedep.: 220—225; spec. Gew. = 1,183 bei 15°.

Bromäthylacetessigsäureäthylester $C_8H_{13}BrO_3 = C_6H_8BrO_3.C_2H_5$. 1. ***α-Derivat*** $CH_3.CO.CBr(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylacetessigester und Brom (Wedel, *A.* 219, 102). Wird rein erhalten aus Natriumäthylacetessigester, vertheilt in absol. Aether, und Brom (Nef, *A.* 266, 94). — Flüssig. Siedep.: 110° bei 22 mm; 131° bei 30 mm. Zerfällt bei 100°, im Rohr, glatt in C_2H_5Br und Pentinsäure $C_6H_8O_3$.

2. ***ω-Bromäthylacetessigester*** $CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2Br).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von 1 Vol. Aethylenacetessigester in 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85), unter starker Abkühlung (Perkin, Freer, *Soc.* 51, 833). $CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2.C_2H_5 + HBr = C_6H_8BrO_3.C_2H_5$. Man lässt 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giefst dann in Eiswasser. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus. — Campherähnlich riechendes Oel. Nicht destillirbar. Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Aethylacetessigester umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Salzsäure, in Acetylpropylalkohol $C_5H_{10}O_2$, CO_2, Alkohol und HBr.

Dibromäthylacetessigsäureäthylester $C_8H_{12}Br_2O_3 = C_6H_7Br_2O_3.C_2H_5$. *B.* Wie das Monobromderivat (Wedel, *A.* 219, 102). — Gelbliches, fruchtähnlich riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,635. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelweinroth gefärbt.

Tribromäthylacetessigsäureäthylester $C_8H_{11}Br_3O_3 = C_6H_6Br_3O_3.C_2H_5$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,860 (Wedel, *A.* 219, 103). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Brom scheint ein **Tetrabromderivat** zu entstehen.

5. ***α-Propionylpropionsäure (Methylpropionylessigsäure, 2-Methyl-3-Pentanonsäure)*** $CH_3.CH_2.CO.CH.(CH_3).CO_2H$.

Methylester $C_7H_{12}O_3 = C_6H_9O_3.CH_3$. *B.* Man trägt allmählich 6 g Na in 100 g Propionsäuremethylester bei 77° ein (Pingel, *A.* 245, 84). Aus dem entsprechenden Nitril mit Holzgeist und HCl (Bouveault, *Bl.* [3] 4, 637). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187° (kor.); spec. Gew. = 1,070 bei 20°. Liefert mit wässerigem Natron Methyläthylketon und Diäthylketon.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Propionsäureäthylester und Natrium (Oppenheim, Hellon, *B.* 10, 699). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von sublimirtem Eisenchlorid auf Propionylchlorid mit Alkohol (Hamonet, *Bl.* [3] 2, 338). — Siedep.: 196—197°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0° (Hamonet). Siedet bei 199°; spec. Gew. = 0,9948 bei 0°, = 0,9827 bei 15° (O., H.); 0,9870 bei 15° (Israel, *A.* 231, 199). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Schütteln mit konc. wässerigem Ammoniak entstehen die Verbindungen $C_8H_{15}NO_2$ und $C_6H_{11}NO_2$. Wässeriges Natron bewirkt Spaltung in Diäthylketon, CO_2 und Aethylalkohol. Mit Natriummethylat (überschüssigen Methylalkohol enthaltend) entstehen Propionsäuremethylester und wenig Propionsäureäthylester. Bei Abwesenheit von Holzgeist entstehen mit CH_3ONa dieselben 2 Ester und daneben wenig Diäthylketon. Mit Natriumpropylat und Propylalkohol erhält man Propionsäurepropylester und etwas Propionsäureäthylester. Benutzt man Natriumpropylat ohne freien Propylalkohol, so erhält man aufserdem Ketone, sowie Propionsäure und Aethylessigsäure. Beim Digeriren des Propionylpropionsäureesters mit Natriumäthylat und C_2H_5J erhält man nur die Spaltungsprodukte des offenbar zunächst gebildeten Aethylderivates, nämlich Propionsäureäthylester und Methyläthylessigsäureäthylester. Wird von Natriumamalgam zu *α*-Methyl-*β*-Oxyvaleriansäure reducirt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit 1 Mol.

$C_2H_5O.Na$ versetzte alkoholische Lösung von Propionylpropionsäureester erfolgt Spaltung in Propionsäure und α-Oximidopropionsäureester $CH_3.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$.

Brompropionylpropionsäureäthylester $C_8H_{13}BrO_3 = C_2H_5.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von (2 At.) Brom in eine Lösung von Propionylpropionsäureester in absolutem Aether (ISRAEL, *A.* 231, 207). — Röthlichgelbe, stark zu Thränen reizende Flüssigkeit. Spec. Gew.: 1,337 bei 15°. Liefert, mit Natrium, eine bei 240—260° siedende flüssige **Verbindung** $C_8H_{12}O_3$ (?). Wird bei 100° in Propionylakrylsäure $C_6H_8O_3$ umgewandelt.

Dibrompropionylpropionsäureäthylester $C_8H_{12}Br_2O_3 = C_6H_7Br_2O_3.C_2H_5$. *B.* Wie das Monobromderivat (ISRAEL, *A.* 231, 208). — Stechend riechende, stark zu Thränen reizende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,611 bei 15°. Liefert mit alkoholischem NH_3 eine Verbindung $C_8H_{15}NO_4$ (?).

Ammoniakderivate des Propionylpropionsäure-Methylesters.

Verbindung $C_7H_{13}NO_2$. *B.* Entsteht, neben einem im Wasser löslichen **Amid** $C_6H_{11}NO_2$ (?), das bei 82° schmilzt, bei eintägigem Stehen von 1 Thl. Propionylpropionsäuremethylester mit 2½ Vol. konc. wässerigem NH_3 (PINGEL, *A.* 245, 86). — Flüssig. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Ammoniakderivate des Aethylesters.

a. **Verbindung** $C_8H_{15}NO_2$. *B.* Entsteht, neben dem Amid $C_6H_{11}NO_2$, bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Propionylpropionsäureäthylester mit 2½ Thln. konc. wässerigem Ammoniak (ISRAEL, *A.* 231, 201). Man hebt die unlösliche Oelschicht ab, wäscht sie mit H_2O und stellt sie über H_2SO_4. — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 0,9774 bei 15°. Riecht nach Krauseminze. Unlöslich in Wasser. Wird durch Schütteln mit verd. HCl in NH_4Cl und Propionylpropionsäureäthylester zerlegt.

b. **Amid** $C_6H_{11}NO_2 = C_3H_5O.C_2H_4.CO.NH_2$. *B.* Siehe die Verbindung $C_8H_{15}NO_2$ (ISRAEL, *A.* 231, 203). — Krystallinisch. Schmelzp.: 75°. Löslich in Wasser.

Identisch mit dem Einwirkungsprodukte von NH_3 auf Propionylpropionsäuremethylester (?)

6. ***β-Acetylbuttersäure, 3-Methyl-4-Pentanonsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Die Säure entsteht, neben ihrem Aethylester und CO_2, beim Kochen von α-Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 206, 331). $C_2H_3O.C(CH_3)\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_6H_{10}O_3 + 2C_2H_6O + CO_2$. — Erstarrt bei −12° blätterig-krystallinisch, wird aber unter 0° wieder flüssig. Siedep.: 241—242°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr hygroskopisch; oxydirt sich an der Luft. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, CO_2, Brenzweinsäure und wenig Oxalsäure. — Die Salze sind leicht löslich und meist amorph. — $Zn(C_6H_9O_3)_2$ (bei 100°). Warzen (aus Alkohol).

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. Oelig. Siedep.: 204—206° (BISCHOFF).

7. ***β-Acetylisobuttersäure (α-Methyllävulinsäure, 2-Methyl-4-Pentanonsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Die Säure entsteht, neben ihrem Aethylester und CO_2, beim Kochen von β-Methylacetbernsteinsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 206, 319). $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\CH_3.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5.OH$. Beim Kochen von α-Methyllävulinaldoxim mit Kalilauge (ZANETTI, *G.* 21, 28). — Eigenthümlich süfslich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 247—248°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, CO_2, Brenzweinsäure und etwas Oxalsäure. — Die Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol leicht lösliche Syrupe. — Das Zinksalz wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, als ein zerfliefsliches Pulver gefällt. — Das Silbersalz scheidet, beim Erwärmen, sofort Silber ab.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 206—208° (BISCHOFF).

8. ***β-Oxy-α-Aethyltetrakrylsäure, 2,2-Pentenol-3-Methylsäure*** $CH_3.C(OH):C(C_2H_5).CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_7H_{12}O_3 = CH_3.C(CH_3O).C(C_2H_5)CO_2H$. **Methylester** $C_8H_{14}O_3 = C_7H_{11}O_3.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von überschüssigem Natrium in Holzgeist mit β-Chlor-α-Aethyltetrakrylsäuremethylester (KOLL, *A.* 249, 321). Siedep.: 188—190°.

Aethyläthersäure $C_8H_{14}O_3 = CH_3.C(C_2H_5O).C(C_2H_5)CO_2H$. **Methylester** $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von überschüssigem Natrium in Alkohol mit β-Chlor-α-Aethyltetrakrylsäuremethylester (KOLL, *A.* 249, 323). — Siedep.: 208—209°.

9. ***Dimethylacetessigsäure, 2,2-Dimethyl-3-Butanon-1-Säure*** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Siehe den Aethylester. — Sehr hygroskopische Krystalle, die, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in CO_2 und Methylisopropylketon zerfallen (CERESOLE, *B.* 15, 1874). — Das Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. Es giebt, in verdünnter Lösung, mit wenig Eisenchlorid eine braune Färbung und in koncentrirter Lösung einen braunen Niederschlag. Es reducirt, beim Kochen, Silberlösung. Mit salpetriger Säure liefert es kein Nitrosomethylisopropylketon.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methylacetessigsäureäthylesters und Methyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 328). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,9913 bei 16°. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dimethylketoximessigsäure-Aethylester $C_6H_{10}NO_3.C_2H_5$ (s. S. 496).

γ-Chlordimethylacetessigsäureäthylester $C_8H_{13}ClO_3 = CH_2Cl.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylacetessigsäureäthylester und SO_2Cl_2 (HANTZSCH, SCHIFFER, *B.* 25, 730). — Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 210—215°. Beim Erwärmen mit Thioharnstoff entsteht Amidothiazylisobuttersäureäthylester $C_9H_{14}N_2SO_2$.

10. ***Trimethylbrenztraubensäure, 2,2-Dimethyl-3-Butanon-4-Säure*** $(CH_3)_3.C.CO.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 20 g, unter Wasser befindlichem, Pinakolin $(CH_3)_3.C.CO.CH_3$ mit einer Lösung von 60 g $KMnO_4$ und 20 g NaOH in 2 l Wasser (GLÜCKSMANN, *M.* 10, 771). Man neutralisirt die vom Braunstein abfiltrirte Lösung, engt ein, übersättigt dann mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90—91°; die erstarrte Substanz schmilzt wieder bei 87—89°. Siedep.: 188,7—189,2° (kor.) bei 747,4 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether, schwerer in $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 und Benzol. Wird von Ag_2O oder Chromsäuregemisch zu Trimethylessigsäure oxydirt. — Na.Ā. Lange Platten. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Mikroskopische Schuppen.

11. ***α-Aethylen-β-Oxybuttersäure (Hydroxyäthyltrimethylencarbonsäure)*** $CH_3.CH(OH).C(C_2H_4).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Aethylenacetessigsäure mit (4 At.) Natriumamalgam, in der Kälte (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 870). — Dickflüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 175—185° bei 30 mm. Mischbar mit Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grau, krystallinisch. — Ag.Ā. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

12. ***Terelaktonsäure.*** *B.* Beim Kochen des Anhydrids dieser Säure (s. u.) mit Barytwasser (GEISLER, *A.* 208, 49). Bei längerem Erhitzen von Terebilensäure auf 250—270° entsteht eine bei 207—208° siedende Flüssigkeit $C_6H_8O_2$, die wahrscheinlich identisch ist mit dem Anhydrid der Terelaktonsäure (FROST, *A.* 226, 372) $(CH_3)_2.C.\overset{O\text{———}CO}{C(CO_2H)}:CH = C_6H_8O_2 + CO_2$. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_9O_3)_2$ (bei 80°) ist amorph, glasartig; seine wässerige Lösung scheidet, beim Erwärmen auf dem Wasserbade, fortwährend $CaCO_3$ ab.

Anhydrid (Lakton) $C_6H_8O_2$. *B.* Man übergiefst 1 Thl. Dibromisocapronsäure (aus Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom bereitet) mit 5—6 Thln. Wasser, giebt (1—1½ Mol.) trockne Soda hinzu und erhitzt eine Stunde lang im Wasserbade (GEISLER, *A.* 208, 49). Dann wird mit HCl angesäuert, aufgekocht, erkalten gelassen, wieder mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 10—12°. Siedep.: 210° (i. D.). Löslich in 4 Vol. kalten Wassers; wird aus dieser Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Verbindet sich langsam mit Brom.

6. Säuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***ω-Acetylvaleriansäure, 6-Heptanonsäure*** $CH_3.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von αω-Diacetylvaleriansäureester mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 57, 229). — Krystalle. Schmelzp.: 40—42°; Siedep.: 250—253° bei 280 mm. Reichlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Niederschlag; Blättchen (aus heifsem Wasser).

2. ***Propylacetessigsäure, 2-Hexanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.CH(C_3H_7).CO_2H$.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. *D.* Man versetzt die Lösung von 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol erst mit 152,7 g Acetessigester und dann allmählich mit 206 g Propyljodid (BURTON, *Am.* 3, 385). — Flüssig. Siedep.: 208—209°; spec. Gew. = 0,981 bei 0°/4°. Wird von schwacher oder starker Kalilauge wesentlich in CO_2, Alkohol und Propylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_7$ gespalten. Beim Behandeln mit Natriummethylat (und Holzgeist entsteht Methylpropylacetessigsäuremethylester.

Brompropylacetessigsäureäthylester $C_9H_{15}BrO_3 = CH_2Br.CH_2.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man versetzt 32 g Acetessigsäureäthylester mit der Lösung von 6 g Natrium

in 60 g absol. Alkohol und dann mit 50 g Trimethylenbromid und kocht $^1/_2$ Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt, das ausgeschiedene Oel mit verd. Kalilauge gewaschen und über K_2CO_3 entwässert (LIPP, *B.* 18, 3279). — Oel. Zersetzt sich bei der Destillation. Unlöslich in koncentrirter Kalilauge; wird von kochender Kalilauge langsam angegriffen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Trimethylenacetessigester. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in CO_2, Alkohol, Methylbrombutylketon $CH_3.CO.C_4H_8Br$, Acetobutylalkohol $CH_3.CO.C_4H_8.OH$ und HBr.

3. ***α-Butyrylpropionsäure, 3-Hexanon-2-Methylsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CO.C_3H_7$. **Aethylester** $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Man behandelt ein Gemenge gleicher Moleküle Propionylchlorid und Butyrylchlorid mit $FeCl_3$ und zerlegt die erhaltene Verbindung durch Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] 2, 346). — Flüssig. Siedep.: 207—209°; spec. Gew. = 0,9884 bei 0°.

4. ***α-Aethyl-β-Acetpropionsäure, 5-Hexanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Aethylacetbernsteinsäureester mit Kalilauge (von 5%) (THORNE, *Soc.* 39, 340), oder besser mit Salzsäure (1 Thl. koncentrirte HCl, 2 Thle. H_2O) (YOUNG, *A.* 216, 39). $\begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3KOH = C_2H_3O.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2K + 2C_2H_6O + K_2CO_3$. — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 250—252°. Bräunt sich rasch an der Luft. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Wandelt sich, bei anhaltendem Destilliren, in das Anhydrid $C_7H_{10}O_2$ um. Liefert, bei der Oxydation, Aethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$. Die Salze sind gummiartig, in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Weingeist und einigen Tropfen H_2SO_4 (THORNE). — Oel. Siedep.: 221—226°.

Anhydrid $C_7H_{10}O_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen von α-Aethyl-β-Acetopropionsäure auf 230° (THORNE, *Soc.* 39, 340). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 219°; spec. Gew. = 1,0224 bei 20°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Dieselbe ***Aethylacetopropionsäure*** (?) entsteht beim Kochen von Ketolaktonsäure mit Baryt (YOUNG, *A.* 216, 49). $C_8H_{10}O_4 + H_2O = CO_2 + C_7H_{12}O_3$. — Syrupförmig.

$Ba(C_7H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

5. ***α-Allyl-β-Oxybuttersäure, 5-Hexen-2-ol-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$. *B.* Aus Allylacetessigsäureäthylester und Natriumamalgam (ZEIDLER, *A.* 187, 45). — Syrup, mit Wasser mischbar. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Körner, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{11}O_3.Zn(OH)$. Kleine Krystallkörner, löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol.

6. ***α-Oxy-β-Propylidenbuttersäure, 3-Methyl-3-Hexen-2-ol-1-Säure*** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CH(OH).CO_2H$. *D.* Durch Kochen des entsprechenden Amids mit Kalkmilch (JOHANNY, *M.* 11, 411). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

7. ***Isopropylacetessigsäure (α-Acetylisovaleriansäure, 2-Methyl-4-Butanon-3-Methylsäure)*** $(CH_3)_2.CH.CH(C_2H_3O).CO_2H$. **Methylester** $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 78). — Siedep.: 201° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,98046 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid blass-rothviolett (DEMARÇAY, *Bl.* 27, 224).

8. ***Methyläthylacetessigsäure, 3-Methyl-4-Pentanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3, C_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Methyljodid (SAUR, *A.* 188, 257). Aus Natriummethylacetessigester und Aethyljodid (JAMES, *A.* 226, 209). — Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,947 bei 22°/17,5° (S.). Siedep.: 200—201° (i. D.) (WISLICENUS, *A.* 219, 308). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Natrium wirkt nicht ein. Beim Destilliren mit trocknem (alkoholfreiem) Natriumalkoholat (zu gleichen Molekülen) gehen Essigäther und Methyläthylessigsäureäthylester über.

9. ***Mesitonsäure (α-Dimethyllävulinsäure, 2-Methyl-4-Butanon-2-Methylsäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben der Säure $C_8H_{13}NO_3$ (s. Ketone $C_nH_{2n-2}O$) und dem Nitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$, beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit KCN und Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1072). $2C_3H_6O + CNH + H_2O = C_7H_{12}O_3 + NH_3$. Mesitylsäure (s. Ketone $C_nH_{2n-2}O$) zerfällt, bei $^1/_2$stündigem Erhitzen mit 4 Thln. Vitriolöl auf 150°, in Mesitonsäure CO und NH_3 (PINNER, *B.* 15, 585). $C_8H_{13}NO_3 = C_7H_{12}O_3 + CNH$. — *D.* Man sättigt, in der Kälte, Aceton (Siedep.: 54—56°) mit Salzsäuregas, lässt zehn bis zwölf Tage stehen, wäscht dann das Produkt mit Soda

und kocht das abgeschiedene dunkelbraune Oel mit etwas mehr als seinem halben Gewicht reinen Cyankaliums und 6—8 Thln. Alkohol (75—80%) zehn Stunden lang. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht das ungelöste Nitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$ erst mit kaltem Alkohol und dann mit Wasser. Das alkoholische Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit HCl stark angesäuert. Nach zwei Tagen filtrirt man die ausgeschiedene Säure $C_8H_{13}NO_3$ ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterlässt, beim Verdunsten, Mesitonsäure, welche man in Wasser löst und wieder in Aether aufnimmt. — Kleine Prismen (aus Wasser); grofse Platten (aus Aether). Schmelzp.: 74°; Siedep.: 138° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* 247, 103). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. Wird von Salpetersäure zu Dimethylmalonsäure oxydirt. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 210° (PINNER, *B.* 15, 579).

Anhydrid $C_7H_{10}O_2 = (CH_3)_2.\overset{CO—\,O}{C.CH:C}.CH_3$. *B.* Durch Destillation der freien Säure (PINNER, *B.* 15, 579). — Grofse, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 24°; Siedep.: 167°. Schwer löslich in Wasser. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, wieder in die Säure über. Verbindet sich sehr heftig mit Brom.

10. ***Dimethylpropionylessigsäure (Methylpropionylpropionsäure, 2,2-Dimethyl-3-Butanon-1-Säure*** $C_2H_5.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_{14}O_3 = C_7H_{11}O_3.CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril mit (1 Mol.) Holzgeist und (2 Mol.) Salzsäuregas bei 0° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 4, 638). Bei 9stündigem Erhitzen von (5 g) Propionylpropionsäuremethylester mit 0,8 g Natrium (gelöst in 8 g absol. Alkohol) und 4,9 g Methyljodid (PINGEL, *A.* 245, 90). — Flüssig. Siedep.: 193—196° (P.); 188,5° (B.).

7. Säuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***ω-Acetylcapronsäure, 7-Oktanonsäure*** $CH_3.CO(CH_2)_5.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von *αω*-Diacetylcapronsäureäthylester mit stark überschüssigem alkoholischen Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 338). $CH_3.CO.(CH_2)_4.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_8H_{13}O_3.K + C_2H_3O_2.K + C_2H_5.OH$. — Krystallinische Tafeln. Schmelzp.: 29—30°. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln.

2. ***α-Butyrylbuttersäure, 4-Heptanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH\left<\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$. **Aethylester** $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $FeCl_3$ auf Butyrylchlorid mit Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] 2, 388). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 217—219°; spec. Gew. = 0,9713 bei 0°.

3. ***γ-Aethyl-γ-Acetylbuttersäure, 3-Aethyl-2-Hexanon-6-Säure*** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von 20 g rohem *α*-Aethylacetoglutarsäureester $CH_3.CO.C(C_2H_5, CO_2.C_2H_5).C_2H_4.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Natriumäthylacetessigsäureester und *β*-Jodpropionsäureester) mit 80 g verd. HCl (1 Vol. konc. HCl, 2 Vol. H_2O) (FITTIG, CHRIST, *A.* 268, 113). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 279—281°; siedet unzersetzt bei 173—174° bei 10 mm. 1 Vol. löst sich in 10 Vol. kalten Wassers. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). Warzen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nädelchen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

4. ***Methylpropylacetessigsäure, 3-Aethyl-2-Hexanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3, C_3H_7).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Methylacetessigester mit Natriumalkoholat und Propyljodid (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 17, 918). Aus Propylacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid (JONES, *A.* 226, 287).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Propylacetessigsäureäthylester mit Natriummethylat und Holzgeist (STIASSNY, *M.* 12, 590). — Siedep.: 200—205°.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 214°; spec. Gew. = 0,9585 bei 15° (L., K.). Siedep.: 215—217°; spec. Gew. = 0,9575 bei 17°/4° (J.).

5. ***Aethylpropionylpropionsäure, 3-Methyl-4-Hexanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CO.(CH_3, C_2H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Propionylpropionsäuremethylester mit Aethyljodid und Natriumäthylat auf 100° (PINGEL, *A.* 245, 92). — Flüssig. Siedep.: 208°.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Man löst 1,4 g Natrium in einem Gemisch aus 10 g Propionylpropionsäureäthylester und 40 g Benzol, fügt 9,5 g Aethyljodid

hinzu und erwärmt $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade (ISRAEL, *A.* 231, 233). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205—207°; spec. Gew. = 0,966 bei 15°.

6. ***Isobutylacetessigsäure, 2-Methyl-5-Hexanon-4-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und Isobutyljodid (ROHN, *A.* 190, 306; vgl. MIXTER, *B.* 7, 501). — Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 0,951 bei 17,5° (R.). Zerfällt, mit Baryt, in CO_2, Alkohol, Methylisoamylketon, Isobutylessigsäure und Essigsäure.

Gebromter Isobutylacetessigsäureäthylester $C_{10}H_{17}BrO_3 = C_8H_{12}BrO_3.C_2H_5$. *D.* Man versetzt den auf —20° abgekühlten Isobutylacetessigester mit kleinen Mengen Brom (DEMARÇAY, *Bl.* 31, 513). — Uebergiefst man das Rohprodukt mit sehr koncentrirtem alkoholischem Kali und destillirt mit Wasser, so verflüchtigt sich mit dem Alkohol Methylisoamylketon $CH_3.CO.C_5H_{11}$. Die alkalische Lösung, mit H_2SO_4 angesäuert (und mit Wasser destillirt), liefert im Destillat eine ölige Schicht, gebildet aus Isobutylessigsäure und Methylisobutylglycerinsäure $C_8H_{16}O_4$, während in der wässerigen Schicht Essigsäure enthalten ist. (Man trennt die beiden Säuren $C_6H_{12}O_2$ und $C_8H_{16}O_4$ durch Behandeln mit Alkohol und H_2SO_4 und Fraktionniren der gebildeten Ester.) Im Destillationsrückstand bleiben Glykolsäure, eine Säure $C_8H_{12}O_3$, Oxyheptinsäure $C_7H_{10}O_3$ und die gröfste Menge der Methylisobutylglycerinsäure. Man schüttelt diesen Rückstand mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Das beim Erkalten Auskrystallisirende bringt man auf die Filterpumpe, wobei die ölige Methylisobutylglycerinsäure durchs Filter geht. Zurück bleiben die Säure $C_8H_{12}O_3$ und Oxyheptinsäure, die man durch $CHCl_3$ trennt, in welchem nur die Säure $C_8H_{12}O_3$ löslich ist.

7. ***Diäthylacetessigsäure, 3-Aethyl-4-Pentanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *D.* Man lässt den Aethylester dieser Säure einige Wochen lang mit 10procentiger Kalilauge (2 Mol.) stehen, schüttelt dann mit Aether aus, säuert die Lösung an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zum Theil abdestillirt und hierauf an der Luft verdunstet. Den Rückstand zerreibt man mit Wasser und $BaCO_3$, entfernt einen Rückhalt an Aethylester durch Aether und zerlegt das Baryumsalz durch HCl und Aether (CERESOLE, *B.* 16, 830). — Stark sauer reagirende, dickliche Flüssigkeit. Fängt bei 60° an sich zu zersetzen; zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Diäthylaceton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Trübung; sie reducirt, in der Wärme, Silberlösung. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung lässt sich, über H_2SO_4, unzersetzt verdunsten, beim Erwärmen erfolgt aber Abscheidung von $BaCO_3$. Die alkoholische Lösung ist beständiger.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Aethyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 211). — *D.:* JAMES, *A.* 226, 205. — Siedep.: 218° (WISLICENUS, *A.* 186, 191); spec. Gew. = 0,9738 bei 20° (F., D.). Zerfällt mit Baryt in CO_2, Alkohol und das Keton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Natrium ist ohne Wirkung. Beim Destilliren mit trockenem Natriumäthylat (gleiche Moleküle) erhält man wesentlich Diäthylessigsäureester $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$, daneben Essigäther, Natriumacetat und wenig kohlensaures und diäthylessigsaures Natrium (W.). Beim Einleiten von Chlor in Diäthylacetessigester entstehen Chlor- und Dichlordiäthylacetessigester. Giebt mit (2 Mol.) PCl_5: CH_3Cl, C_2H_5Cl und einen Körper $CCl.C(C_2H_5)_2.COCl$ (?), der mit Wasser in HCl und ein Oel $C_7H_{11}ClO_2$ (?) zerfällt, das von Alkalien nicht verändert wird, beim Behandeln mit Natriumamalgam (in schwach alkoholischer Lösung) aber in Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeht (BURTON, *Am.* 4, 28). Nach JAMES (*A.* 231, 235) entstehen bei fünfstündigem Digeriren von Diäthylacetessigester mit 2 Mol. PCl_5 bei 100°: Mono- und Dichlordiäthylacetessigester, Chloräthylcrotonsäureester, C_2H_5Cl, $POCl_3$ und PCl_3. Konc. wässeriges Ammoniak wirkt bei 120° nicht auf Diäthylacetessigester ein; bei 190—200° entstehen CO_2 und Diäthylaceton.

Bei der Einwirkung von $^1/_4$ Thl. Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Thl. Chlorameisensäureäthylester und 2 Thln. Aethyljodid wird ebenfalls Diäthylacetessigester gebildet. Daneben entstehen Kohlensäurediäthylester und zwei ölige Flüssigkeiten: 1. $C_9H_{18}O_2$ — Siedep.: 182,5° (kor.); spec. Gew. = 0,898 bei 12°, und 2. $C_{20}H_{34}O_2$ — siedet nicht unzersetzt bei 249°; spec. Gew. = 0,934 bei 12° (MATTHEY, *J. pr.* [2] 6, 160).

Chlordiäthylacetessigsäureäthylester $C_{10}H_{17}ClO_3 = CH_2ClCO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem zweifach gechlorten Ester, bei fünfstündigem, gelindem Digeriren von Diäthylacetessigester mit 2 Mol. PCl_5 (JAMES, *A.* 231, 235). Man trennt die Verbindungen durch Destillation mit Wasserdämpfen und getrenntes Auffangen der Destillate. — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 210—220°; spec. Gew. = 1,063 bei 15°. Liefert, beim Kochen mit Natriummethylat: wenig Methoxyldiäthylacetessigester CH_3O.

$CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (?) (Siedep.: 185—190°) und hauptsächlich den Ketonäther $CH_3O.CH_2.CO.CH(CH_3, C_2H_5)$ (Siedep.: 130—132°; spec. Gew. = 0,855 bei 20°; unlöslich in Wasser; verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Dichlordiäthylacetessigsäurediäthylester $C_{10}H_{16}Cl_2O_3 = CHCl_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe den Monochlorester (JAMES, *A.* 231, 239). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,155 bei 15°. Liefert, beim Kochen mit Natriummethylat, sehr wenig Dimethoxyldiäthylacetessigester $(CH_3O)_2CH.COC(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (Siedep. 190 bis 200°) und hauptsächlich Dimethoxyldiäthylaceton $(CH_3O)_2CH.CO.CH(C_2H_5)_2$ (Siedep.: 134°; spec. Gew. = 0,886 bei 15°; unlöslich in Wasser. Verbindet sich weder mit $NaHSO_3$, noch mit Essigsäureanhydrid.

8. ***Methylisopropylacetessigsäure, 2, 3-Dimethyl-4-Pentanon-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C[CH_3, CH(CH_3)_2].CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Isopropylacetessigsäureäthylester, Natriumäthylat und CH_3J (ROMBURGH, *R.* 5, 231. — Flüssig. Siedep.: 208—210° (i. D.); spec. Gew. = 0,971 bei 17°.

9. ***Oxysuberansäure (Suberylglykolsäure)*** $C_8H_{14}O_3 + \frac{1}{2}H_2O = C_7H_{12}(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Suberonhydrocyanid $C_7H_{14}O.HCN$ mit koncentrirter Salzsäure (SPIEGEL, *A.* 211, 118). — Zolllange, schmale, glasglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 50° und im wasserfreien Zustande bei 89—90°. Verliert bei 60° oder im Vakuum über Schwefelsäure das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heifsem Wasser und heifsem Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120°, Chlorsuberonsäure $C_8H_{13}ClO_2$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen zwei krystallisirte Säuren.

7. Säuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***Isoamylacetessigsäure, 2-Methyl-6-Heptanon-5-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$. **Aethylester** $C_{11}H_{20}O_3 = C_9H_{15}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 227—228° (PETERS, *B.* 20, 3322).

2. ***Propylpropionylpropionsäure, 4-Methyl-3-Heptanon-4-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CO.C(CH_3)(C_3H_7)CO_2H$. **Methylester** $C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3.CH_3$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von (5 g) Propionylpropionsäuremethylester mit (0,8 g) Natrium, gelöst in (8 g) absol. Alkohol und 5,9 g Propyljodid auf 130° (PINGEL, *A.* 245, 93). — Flüssig. Siedep.: 219—220°.

3. ***Oxyäthenylisoönanthsäure.*** *B.* Entsteht, neben Isoönanthsäure u. a. Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, *A.* 218, 77). $C_5H_{11}O.Na + CO + 2C_2H_3O_2.Na = C_9H_{14}O_3.Na_2 + H_2O + CHO_2.Na$. — *D.* Siehe Isoönanthsäure $C_7H_{14}O_2$. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; bleibt daher in der sauren Flüssigkeit, aus welcher die Isoönanthsäure abdestillirt wurde. Zur Reinigung wandelt man die rohe Säure in den Methylester um und fraktionnirt denselben. — Gelbe, zähflüssige Masse, sehr wenig löslich in Wasser. Reagirt stark sauer. — $Na_2.C_9H_{14}O_3 + 8H_2O$. — Das **Calciumsalz** ist in Wasser sehr schwer löslich.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 245—250° (POETSCH).

4. ***Campholaktonsäure*** $OH.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$, bei wiederholtem Destilliren von Camphansäure (WORINGER, *A.* 227, 10). $C_{10}H_{14}O_4 = C_9H_{14}O_2 + CO_2$. Lauronolsäure (s. d.) wandelt sich beim Sieden in Campholakton (s. u.) um (WORINGER). — Durch Erhitzen des Anhydrids mit Barytwasser erhält man campholaktonsaures Baryum. Aus der Lösung dieses Salzes fällt HCl die freie Campholaktonsäure als ein Oel, das allmählich zu Nadeln erstarrt. Schon beim Stehen im Exsiccator geht die Säure wieder in das Anhydrid über; diese Umwandlung erfolgt schnell und quantitativ beim Erwärmen der Säure mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure. — $Ba(C_9H_{15}O_3)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich etwas, beim Kochen mit Wasser, unter Abgabe von $BaCO_3$.

Anhydrid (Campholakton) $C_9H_{14}O_2$. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein Oel ab, das bei 0° erstarrt. Es krystallisirt dann aus Wasser in Nadeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 230—235° (W.). Riecht etwas penetrant, nach Campher. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Kochen mit säurehaltigem Wasser wandelt es sich, in kleiner Menge, in Lauronolsäure um. Die kalte, wässerige Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, wird aber bei stärkerem Erwärmen klar.

5. ***Säure*** $C_9H_{16}O_3$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Destilliren von Cineolsäure (WALLACH, *A.* 258, 322). $C_{10}H_{16}O_5 = C_9H_{16}O_3 + CO_2$. — $Ag.C_9H_{15}O_3$.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 125° bei 13 mm (ELKELES, *A.* 271, 26).

9. Säuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***Dipropylacetessigsäure, 4-Aethanoylheptan-4-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(C_3H_7)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Man löst 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol und giebt erst 202,2 g Propylacetessigsäureäthylester und dann allmählich 200 g Propyljodid hinzu (BURTON, *Am.* 3, 386). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,9585 bei 0°/4°. Wird von (schwacher oder starker) Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Dipropylessigsäure gespalten. Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam, selbst unter fortwährendem Abstumpfen des frei werdenden Alkalis, nur Alkohol, Essigsäure, Dipropylessigsäure und Dipropylaceton $C_9H_{18}O$.

2. ***Diäthylpropionylpropionsäure*** (?). **Aethylester** $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Propionylpropionsäureäthylester aus Propionsäureester und Natrium (ISRAEL, *A.* 231, 200). — Flüssig. Siedep.: 250—255°.

3. ***Isobutylpropionylpropionsäure, 2,4-Dimethyl-5-Heptanon-4-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CO.C(CH_3)[CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.CH_3$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von (6 g) Propionylpropionsäuremethylester mit (0,9 g) Natrium (gelöst in 9 ccm absol. Alkohol) und (7,2 gr) Isobutyljodid auf 180° (PINGEL, *A.* 245, 94). — Flüssig. Siedep.: 230—231°.

4. ***Isovalerylisovaleriansäure, 2,6-Dimethyl-4-Heptanon-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. **Aethylester** $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $FeCl_3$ auf Isovalerylchlorid mit Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] 2, 343). — Flüssig. Siedep.: 232—234°; spec. Gew. = 0,9492 bei 0°.

5. ***Oxymenthylsäure*** $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}C(OH, CO_2H)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_3H_7$. *B.* Bei der Oxydation von Menthol $C_{10}H_{20}O$ durch $KMnO_4$ (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 447). — *D.* Man löst 8 g $KMnO_4$ in 500 g H_2O, giefst 5 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Vitriolöl, 4 Vol. Wasser) hinzu und trägt 4 g Menthol ein. Das Gemisch bleibt in einem verstöpselten Gefäfse, unter häufigem Umschütteln, 1 Tag bei etwa 30° stehen. Dann fügt man 2 g Menthol hinzu, lässt wieder 24 Stunden stehen, trägt abermals 2 g ein u. s. w., bis die Lösung entfärbt ist. Dann neutralisirt man mit Soda, entfernt durch Aether freies Menthol und dampft ein. Zuerst krystallisiren Sulfate und Oxalate aus, die man entfernt. Die Mutterlauge säuert man mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden unter 15 mm Druck fraktionnirt. Der hierbei bei 175—200° übergehende Antheil wird an Natron gebunden, das Natriumsalz durch $AgNO_3$ gefällt und das Silbersalz aus Wasser umkrystallisirt. — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 280°; siedet fast unzersetzt bei 173—175° bei 15 mm. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 405. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Die Salze sind meist amorph, schwer löslich. — $Ag.C_{10}H_{17}O_3$. Glänzende Tafeln (aus heifsem Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 136—137° bei 17 mm (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 450).

Aethylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 145° bei 15 mm (ARTH). Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen, auch nicht nach dem Behandeln mit Natriumamalgam.

9. ***Brommethylpentamethylenacetessigsäure*** $C_{10}H_{17}BrO_3 = CH_2Br.[CH_2]_3.CH(CH_3).CH(C_2H_3O).CO_2H$ (?). **Aethylester** $C_{12}H_{21}BrO_3 = C_{10}H_{16}BrO_3.C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 2,3 g Natrium in 30 g absol. Alkohol mit 13 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 24,5 g 1,5-Dibromhexan und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 211). — Dickes, unangenehm riechendes Oel. Entwickelt bei 250—270° HBr.

7. ***1,5-Dimethyl-1-Acetylcapronsäure, 2,6-Dimethyl-7-Oktanon-1-Säure*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dimethylpimelinsäure und Dimethyldiacetylpentan, beim Eintröpfeln einer schwachen, alkoholischen Kalilösung in eine kochende, alkoholische Lösung von 2,6-Dimethyl-2,6-Diacetylpimelinsäureester (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 584). Man trennt beide Säuren dadurch, dass man sie mit NH_3 neutralisirt und dann, am Kühler, kocht, solange noch NH_3 entweicht. Aether zieht dann aus dem Rückstande Dimethylacetylcapronsäure aus. — Flüssig. Siedep.: 215—217° bei 45 mm; 226—228° bei 70 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 182—183° bei 70 mm (K., M.).

Oxim $C_{10}H_{19}NO_3 = CH_3.C(N.OH).CH(CH_3).C_3H_6.CH(CH_3).CO_2H$. Dickes Oel (K., M.).

10. Säuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. ***Heptylacetessigsäure, 2-Dekanon-3-Methylsäure*** $C_2H_3O.CH(C_7H_{15}).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{24}O_3 = C_{11}H_{19}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen gleicher Moleküle Natriumalkoholat (in einer achtprocentigen alkoholischen Lösung), Acetessigester und Normalheptyljodid (Jourdan, *A.* 200, 105). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 271—273°; spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in CO_2 und Methyloktylketon $CH_3.CO.C_8H_{17}$ und mit festem Kali in Essigsäure und normale Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$.

2. ***Sekundärheptylacetessigsäure*** $C_2H_3O.CH(C_7H_{15}).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{24}O_3 = C_{11}H_{19}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus Natriumacetessigester und Sekundärheptyljodid $C_5H_{11}.CHJ.CH_3$ (Venable, *B.* 13, 1651). — Flüssig. Siedep.: 250—260°.

11. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. ***Oktylacetessigsäure, 2-Undekanon-3-Methylsäure*** $C_2H_3O.CH(C_8H_{17}).CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_{12}H_{21}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Normaloktyljodid (Guthzeit, *A.* 204, 2). — Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,9354 bei 18,5°/17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in CO_2, Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und Caprinsäure.

2. ***Diisobutylacetessigsäure, 2, 6-Dimethyl-3-Aethanoylheptan-3-Methylsäure*** $C_2H_3O.C[CH.CH_2(CH_3)_2]_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_{12}H_{21}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumisobutylacetessigsäureäthylester und Isobutyljodid (Mixter, *B.* 7, 500). — Siedep.: 250—253°; spec. Gew. = 0,947 bei 10°.

3. *ω* - ***Acetyl - αω - Diäthylcapronsäure, 7 - Aethylnonan - 3 - Methylsäure*** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Diacetyldiäthylpentan $C_{13}H_{24}O_2$ (s. d.), beim Kochen von *αω*-Diacetyl-*αω*-Diäthylpimelinsäureester mit alkoholischem Kali (Kipping, Perkin, *Soc.* 57, 36). $(CO_2.C_2H_5).C(C_2H_5, C_2H_3O).C_3H_6.C(C_2H_5, C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + 4KHO = C_{12}H_{21}O_3.K + 2C_2H_5.OH + K_2CO_3 + C_2H_3O_2.K$. — Dickflüssig. Siedep.: 253—255° bei 710 mm. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Oxim $C_{12}H_{23}NO_3 = CH_3.C(N.OH).CH(C_2H_5).C_3H_6.CH(C_2H_5).CO_2H$. Mikroskopische Tafeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 102—103° (Kipping, Perkin). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

12. Säure $C_{13}H_{24}O_3$.

Convolvulinolsäure. Siehe Convolvulin (Glykosid).

13. Säure $C_{14}H_{26}O_3$.

α-***Oenanthylönanthsäure, 7-Tridekanon-6-Methylsäure*** $C_5H_{11}.CH(CO_2H).CO.C_6H_{13}$. **Aethylester** $C_{16}H_{30}O_3 = C_{14}H_{25}O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $FeCl_3$ auf Oenanthylchlorid mit Alkohol (Hamonet, *Bl.* [3] 2, 339). — Flüssig. Siedep.: 290—292°; 200—203° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,9167 bei 0°.

14. Säuren $C_{16}H_{30}O_3$.

1. ***Oxyhypogäsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ mit Silberoxyd (Schröder, *A.* 143, 36). — Weiſse Masse. Schmelzp.: 34°. Geht, beim anhaltenden Kochen mit Alkalien, in Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ über.

2. Eine ***Säure*** $C_{16}H_{30}O_3$ findet sich, an Glycerin gebunden, in alten Lycopodiumsporen (Langer, *B.* 22 [2] 341).

3. ***Jalapinolsäure.*** Siehe Jalapin.

15. Säuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***Dinormalheptylacetessigsäure, 8 - Aethanoyl - Pentadekan - 8 - Methylsäure*** $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht durch zweitägiges Kochen einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol mit Heptylacetessigsäureäthylester und Heptyljodid (Jourdan, *A.* 200, 112).

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 331 bis 333°; spec. Gew. = 0,8907 bei 17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit 20procentiger Kalilauge, in CO_2, Alkohol und Methyldiheptylcarbinketon $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. Kalilauge von 80—83% bewirkt Spaltung in Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

2. ***Ricinolsäure*** $CH_3[CH_2]_5.CH(OH).CH:CH.[CH_2]_8.CO_2H$. *V.* An Glycerin gebunden im Ricinusöl (Saalmüller, *A.* 64, 108). — *D.* Man verseift Ricinusöl mit Natronlauge und fällt die rohe Seife fraktionnirt mit $CaCl_2$. Die ersten Fraktionen (1/3 der ganzen Fällung entsprechend) werden beseitigt und die späteren zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (Claus, *B.* 9, 1916). — Oder: man zerlegt die Seife durch Salzsäure, löst die Säuren in 1/3 Vol. Weingeist und scheidet, durch Abkühlen auf —10 bis —12°, Stearin- und Palmitinsäure ab. Der Weingeist wird verjagt, der Rückstand an Bleioxyd gebunden und ricinolsaures Blei durch Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fällt man mit schwacher Salzsäure, löst die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Chlorbaryum und krystallisirt das Baryumsalz aus Weingeist um (Saalmüller). — *D.:* Krafft, *B.* 21, 2731. — Harte Krystallmasse. Schmelzp.: 16—17° (Kr.). Siedet bei 250° bei 15 mm, dabei eine ölige Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (?) liefernd. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagirt sauer. Bei der Destillation von neutralem ricinolsauren Natrium wird nur Oenanthol gebildet (Städeler, *J.* 1857, 359). Bei der Destillation mit überschüssigem Aetznatron erhält man im Destillat sekundären Oktylalkohol und Methylhexylketon; im Rückstande bleibt sebacinsaures Natrium. $C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{18}O + H_2 = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{16}O + H_4$. Bei der Destillation des Baryumsalzes im luftverdünnten Raum entstehen Ricinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und Methylhexylketon. Ricinolsäure geht durch salpetrige Säure in die isomere, feste Ricinelaïdinsäure über. Sie verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert, bei der Oxydation durch HNO_3 Azelaïnsäure, Oxalsäure und Oenanthsäure. Mit PCl_5 erhält man das Chlorid $C_{18}H_{32}ClO.Cl[= C_{18}H_{34}O_3 + 2PCl_5 - 2HCl - 2POCl_3]$. Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$. Verhalten von Vitriolöl: Juillard, *Bl.* [3] 6, 641.

Ist ein Gemenge zweier isomerer Säuren, denn bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entstehen zwei isomere Trioxystearinsäuren (Hazura, Grüssner, *M.* 9, 476).

Salze: Saalmüller. — $Mg(C_{18}H_{33}O_3)_2$. — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 80°. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinisch; löslich in Aether. Schmilzt bei 100°. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Nicht flüchtiges Oel (Saalmüller).

Acetylderivat $C_{20}H_{36}O_4 = C_{18}H_{33}(C_2H_3O)O_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von (6 g) Ricinolsäure mit (3 g) Essigsäureanhydrid (Dijew, *J. pr.* [2] 39, 339). — Syrup. Löslich in Alkohol und Aether.

Ricinelaïdinsäure. *B.* Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (Playfair, *A.* 60, 322). — *D.* Man erhitzt reine Ricinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftreten, und kühlt schnell ab. Die ausgeschiedene Säure presst man ab und krystallisirt sie aus Alkohol um (Ulrich, *Z.* 1867, 548). — Nadeln. Schmelzp.: 50° (Bouis, *A. ch.* [3] 44, 77). Verbindet sich mit (2 At.) Brom. Verhält sich gegen Natron wie Ricinolsäure (Koch, *A.* 119, 174). Liefert, bei der Oxydation durch HNO_3, Oenanthsäure. — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Pulver. — $Ag.C_{18}H_{33}O_3$. Pulver.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 16° (Playfair, *A.* 60, 324).

Ricinelaïdin $C_{39}H_{72}O_7 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl (Playfair, *A.* 60, 322). — Warzen. Schmelzp.: 43° (P.), 45° (Bouis, *J.* 1855, 523). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Oenanthol (Bertagnini, *A.* 85, 282).

Monobromricinolsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *B.* Aus dem Additionsprodukte von Brom an Ricinolsäure mit alkoholischem Kali (Ulrich, *J.* 1867, 546). — Dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali bei 80°, in HBr und Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$. Verbindet sich mit Brom zu $C_{18}H_{33}Br_3O_3$.

Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *B.* Aus Ricinelaïdinsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ und alkoholischem Kali, in der Kälte (Ulrich, *Z.* 1867, 549). — Oel. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali, bei 150°, HBr und eine in kurzen Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende, Säure.

Dibromricinolsäure $C_{28}H_{32}Br_2O_3$. *B.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (Ulrich, *Z.* 1867, 549). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, bei 150° in HBr, Ricinstearolsäure und ein Oel.

3. ***Ricinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von ricinolsaurem Baryum im Vakuum (KRAFFT, *B.* 21, 2736). *D.* Man zerlegt den Destillationsrückstand durch Salzsäure und fraktionnirt die freie Säure im Vakuum. — Glänzende Blätter (aus Weingeist). Schmilzt gegen 81°. Siedet bei 250—252° bei 15 mm unter geringer Zersetzung. Liefert mit Salpetersäure hauptsächlich Oenanthsäure und eine bei 100—107° schmelzende Säure. — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. — AgĀ.

4. ***Rapinsäure.*** *V.* Neben Erucasäure und wenig Behensäure, im Rüböl (von Brassica rapa) (REIMER, WILL, *B.* 20, 2387). — *D.* Man verseift das Oel durch alkoholisches Kali, fällt die alkoholische Lösung der freien Säuren durch Zinkacetat und wäscht das gefällte Zinksalz mit kaltem Aether. Hierbei löst sich rapinsaures Zink. — Flüssig. Wird nicht durch salpetrige Säure zum Erstarren gebracht. — Na.Ā. Gallertartige Masse. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 78°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Aether. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

5. ***Oxyölsäure.*** *B.* Aus Oelsäurebromid (Dibromstearinsäure) $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und Silberoxyd, neben Dioxystearinsäure (BURG, OVERBECK, *A.* 140, 69). Man bindet die Säure an Baryt und zieht das oxyölsaure Baryum mit Aether aus. — Oel. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Dioxystearinsäure über.

16. Säure $C_{20}H_{38}O_3$.

Dioktylacetessigsäure, 9-Aethanoyl-Heptadekan-9-Methylsäure $CH_3.CO.C(C_8H_{17})_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{22}H_{42}O_3 = C_{20}H_{37}O_3.C_2H_5$. Entsteht beim Behandeln von Oktylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumalkoholat und Oktyljodid (GUTHZEIT, *A.* 204, 9). — Flüssig. Siedep.: 340—342°; 263—265° bei 90 mm. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Dioktylaceton $C_{19}H_{38}O$ und Isostearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

17. Säuren $C_{22}H_{42}O_3$.

1. ***Oxyerucasäure.*** *B.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und feuchtem Silberoxyd, neben Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 51). Man bindet die Säure an Baryt und zieht oxyerucasaures Baryum durch Aether aus. — Oel; geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Dioxybehensäure über. — Die Salze sind amorphe, fadenziehende Massen.

2. ***Oxybrassidinsäure*** (?). *B.* Beim Erhitzen von Behenolsäure mit, bei 0° gesättigter, HCl auf 100° (HOLT, *B.* 25, 963). — Schmelzp.: 80°. — $Ag.C_{22}H_{41}O_3$.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

Unter den Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ finden sich Ketonsäuren, welche den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entsprechen. Man erhält sie durch Einführung eines Radikals C_nH_{2n-1} an die Stelle von Wasserstoff in den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. Noch leichter erfolgt diese Vertretung des Wasserstoffes, und zwar beider Wasserstoffatome in der Gruppe — $CO.CH_2$ —, wenn man ein Gemenge von Acetessigester und einem Aldehyd $C_nH_{2n}O$ mit Salzsäuregas sättigt. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CHO = CH_3.CO.C(CH.CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Mit Chloral (statt Aldehyd) gelingt die Vereinigung aber nur, sobald man das Gemenge von Acetessigester und wasserfreiem Chloral mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt. Eine Reihe isomerer Säuren entsteht, wenn man Acetessigester mit Natriumalkoholat und Alkylenbromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ versetzt. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2Na.OC_2H_5 + Br.CH_2.CH_2.Br = CH_3.CO.C\left(\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}\right).CO_2.C_2H_5 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ entstehen ferner durch Behandeln von gebromten, alkylirten Acetylessigäthern mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 433); beim Erhitzen jener Verbindungen für sich (PAWLOW, *B.* 16, 486) oder besser mit Wasser (FITTIG, *B.* 16, 1940). $C_4H_6BrO.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_5H_6O_3 + HBr + C_2H_5.OH$. Diese Säuren sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie lösen sich meist in siedendem Wasser und geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali zerfallen sie glatt in Ameisensäure und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$. Sie nehmen direkt Brom auf, werden aber von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Mit PCl_5 liefern sie die Chloride, die noch nicht in die Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ zurück verwandelt werden konnten. Es sind kräftige Säuren, die Carbonate zerlegen.

I. Säuren $C_4H_4O_3$.

1. ***2-Butenalsäure*** $COH.CH:CH.CO_2H$. Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276).

Siehe den Aldehyd $C_4H_4O_3$.

Mucochlorsäure (**Dichlormaleïnsäure - Halbaldehyd**) $C_4H_2Cl_2O_3 = COH.CCl:CCl.CO_2H = \begin{matrix} CCl.CH(OH) \\ CCl.CO - - \end{matrix} \rangle O$ (?). *B.* Beim anhaltenden Behandeln einer wässerigen Lösung von Brenzschleimssäure mit Chlor (BEILSTEIN, SCHMELZ). Beim Versetzen von $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure mit überschüssigem Bromwasser (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). — *D.* Man übergiefst 1 Thl. Brenzschleimsäure mit 14,5 Thln. roher Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) und trägt, unter Abkühlen, etwas mehr als 4 Mol. fein pulverisirtes MnO_2 ein. Zuletzt lässt man das Gemisch sich erhitzen und kocht gelinde 20 Minuten lang. Die auskrystallisirte Mucochlorsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (HILL, *Am.* 9, 160; vgl. BENNETT, HILL, *Am.* 3, 166). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol; fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Wird von überschüssigen, wässerigen Alkalien, in der Kälte, glatt in Ameisensäure und α-Dichlorakrylsäure zerlegt. Verwendet man nur $1\frac{1}{2}$ Mol. Aetzbaryt, so entsteht Mucooxychlorsäure $C_4H_3ClO_4$.

Mucobromsäure (**Dibrommaleïnsäure-Halbaldehyd**) $C_4H_2Br_2O_3 = COH.CBr:CBr.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von (8 At.) Brom auf wässerige Brenzschleimsäure, in der Wärme (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276). — *D.* Man lässt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fliefsen, erhält die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 41). — Glänzende Blättchen; Schmelzp.: 120°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung; bei langsamem Destilliren (unter Zusatz von Sand) werden HBr, CO_2 und Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$ gebildet (HILL, *Am.* 3, 105). Leicht löslich in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und CS_2, reichlich in der Wärme; schwer löslich in heifsem Chloroform. Wird von ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Barytwasser, in der Kälte, in HBr und Mucooxybromsäure $C_4H_3BrO_4$ zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, gebromtes Acetylen, Malonsäure und Ameisensäure (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289). $C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2HBr$. Wird aber Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat eingetragen, so scheidet sich β-dibromakrylsaures Baryum aus, während Brompropiolsäure C_3HBrO_2 in Lösung bleibt. Geht, beim Behandeln mit Bromwasser, verdünnter Salpetersäure oder Ag_2O, in Dibrommaleïnsäure über. Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120—130° entstehen Dibrommaleïnsäure, Tetrabrombuttersäure, Penta- und Perbromäthan (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Mucobromsäure mit (1 Mol.) Brom auf 140—150° entstehen Dibrommaleïnsäure, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (HILL, *Am.* 3, 47). Liefert, mit einer Lösung von Phenol in Kali, Phenoxymucobromsäure $C_6H_5O.C_4H_2BrO_3$.

Die Salze (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 42) sind sehr unbeständig. — $Ba(C_4HBr_2O_3)_2$ (im Vakuum getrocknet). Rhombische Täfelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_4HBr_2O_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_6H_6Br_2O_3 = C_4HBr_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4(J.,H.). — Grofse monokline Krystalle. Schmelzp.: 50—51°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 255—260°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Acetylmucobromsäureanhydrid $C_6H_4Br_2O_4 = CHO.C_2Br_2.CO.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Mucobromsäure und $C_2H_3O.Cl$ bei 120° (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 46). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibrommaleïnsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$ mit Bromwasser (TÖNNIES, *B.* 12, 1203; HILL, SANGER, *A.* 232, 89). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und in siedendem Wasser. Geht, durch Chromsäure oder durch Kochen mit Bromwasser, in Mucobromsäure über.

Mucobromsäurebromid $C_4HBr_3O_2$. *B.* Mucobromsäure wird mit überschüssigem PBr_5 auf 110—115° erwärmt und das Produkt mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 45). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Chloroform (Unterschied von Dibrombernsteinsäure). Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung des Bromids in verdünntes Barytwasser entsteht eine indigoblaue Lösung, die rasch in Grün und endlich in Rothgelb übergeht. Zugleich entsteht ein braunrother, flockiger Niederschlag. Geht, beim Kochen mit Wasser, langsam in Mucobromsäure über. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht allmählich Mucobromsäureäthylester.

Stickstoffhaltige Umwandlungsprodukte der Mucobromsäure (HILL, SANGER, *B.* 15, 1906).

a. **Säure** $C_3H_3N_3O_7$. *B.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von KNO_2 in eine alkoholische Lösung von Mucobromsäure scheidet sich das Kaliumsalz $K_2.C_3HN_3O_7$ aus. — Das Salz $K_2.C_3HN_3O_7$ krystallisirt in kleinen, flachen, röthlichgelben Nadeln. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. Es verpufft beim Uebergiefsen mit Vitriolöl oder konc. HCl. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung in CO_2, HCN, HNO_2 und das Salz $K.C_3H_2NO_4$ ein. Beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge werden braunrothe Tafeln erhalten. Mit Brom entsteht die Verbindung $C_3HBr_3N_2O_5$.

Verbindung $C_3HBr_3N_2O_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in das mit CS_2 angerührte Salz $K_2.C_3HN_3O_7$ (H., S.). — Kleine, salmiakähnliche Krystalle (aus $CHCl_3$). Löslich in Alkohol, leicht in CS_2, schwer in $CHCl_3$.

b. **Säure** $C_3H_3NO_4$. *B.* Beim Erwärmen von Mucobromsäure mit einer Lösung von Alkalinitrit auf 40—60° entstehen die Alkalisalze dieser Säure (H., S.).

$Na.C_3H_2NO_4 + H_2O$. Feine, verfilzte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, dicke, glänzende Prismen. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, zugespitzte Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, rhombische Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

c. **Säure** $C_6H_7NO_6$. *B.* Beim Behandeln von Mucobromsäureäthylester mit KNO_2 scheidet sich das Salz $K.C_6H_6NO_7$ aus. Dasselbe bildet kleine Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

Chlormucobromsäure $C_4H_2ClBrO_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Chlorbrenzschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 122—123°

2. ***Säure*** $C_4H_4O_3$. **Gebromte Säure** $C_4H_3BrO_3 + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von (2—3 Mol.) Brom auf Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$ (OST, *J. pr.* [2] 23, 441). — Prismen. Schmilzt und sublimirt bei 109°. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive, kirschrothe Färbung.

3. ***Säure*** $\begin{matrix}CO\,.\,CO\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von Gallussäure mit Natronlauge und Kupfervitriol (BÖTTINGER, *A.* 260, 345). — Zähe Masse. Mischbar mit Wasser. Bei der trocknen Destillation entweichen Ameisenaldehyd und Brenztraubensäure. — $Ca(C_4H_3O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so fällt das Salz $Ca(C_4H_3O_3)_2 + 2H_2O$ unlöslich aus. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag gröfstentheils. — $Ba(C_4H_3O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Niederschlag.

2. Säuren $C_5H_6O_3$.

1. ***2-Pentenalsäure*** $CHO.CH_2.CH:CH.CO_2H$. **Anhydrid (Cumalin)** $C_5H_4O_2 = CH\!<\!\begin{matrix}CH:CH\\ CH.CO\end{matrix}\!>\!O$. *B.* Beim Destilliren von cumalinsaurem Quecksilberoxydul im Wasserstoffstrome (PECHMANN, *A.* 264, 305). $C_6H_4O_4 = CO_2 + C_5H_4O_2$. Man entzieht dem Destillate, durch Aether, das Cumalin. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +5°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 206—209°; 120° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,20006 bei 19,5°/4°. Mit Wasser mischbar und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Riecht cumarinartig. Löst sich in Alkalien unter Bildung der Säure $C_5H_6O_3$.

2. ***Tetrinsäure*** $CH_3.CH\!<\!\begin{matrix}CO.O\\ CO.\dot{C}H_2\end{matrix} = CH_2:C(OH).C(CH_3)\!<\!\begin{matrix}O.CO\\ CO.O\end{matrix}\!>\!C(CH_3).C(OH):CH_2$ (?)
B. Aus gebromtem Methylacetessigsäureäthylester und Kali (DEMARÇAY). — *D.* Man übergiefst 72 g Methylacetessigester mit 10 g Wasser und setzt, unter Abkühlen, allmählich 80 Thle. Brom hinzu. Nach zehn bis elf Stunden fügt man das drei- bis vierfache Volumen Wasser hinzu und zerlegt das gefällte Oel durch festes Kali und etwas Alkohol. Vom Produkt wird der Alkohol durch Wasserdampf abdestillirt und der Rückstand mit HCl zerlegt. Die abgeschiedene Tetrinsäure krystallisirt man zunächst aus Wasser und dann aus, mit Alkohol versetztem, Chloroform um (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 451; vgl. *Bl.* 33, 518). Wird in gröfserer Menge erhalten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von gereinigtem und entwässertem Brommethylacetessigester, im Rohr, auf 100° (PAWLOW, *B.* 16, 486). — Lange Nadeln oder trikline Prismen. Schmelzp.: 189°. Siedet unter Zersetzung bei 268—280°. 1 Thl. löst sich bei 13,5° in 65,7 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich löslich

in kochendem, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform. Lösungswärme in Wasser $= -3,9$ Cal.; Neutralisationswärme (durch Natron) = 12,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 199). Verharzt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 150°, glatt in Ameisensäure und Propionsäure. Beim Glühen mit Kalk wird Methyläthylketon gebildet (W. PAWLOW, *Ж.* 17 [2], 35). Rauchende Salpetersäure bildet, in der Kälte, krystallisirte Nitroverbindungen; in der Wärme findet totale Verbrennung statt. $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. Natriumamalgam, sowie Zink mit HCl sind ohne Wirkung. Tetrinsäure bildet mit Brom ein sehr unbeständiges öliges Additionsprodukt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein flüssiges Acetylderivat $C_5H_5O_3.C_2H_3O$ (Siedep.: 178—179° bei 58 mm) (FREER, *Am.* 13, 314). Tetrinsäure ist eine kräftige Säure.

Salze: DEMARÇAY. — $NH_4.C_5H_5O_3$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — $Na.C_5H_5O_3 + 3H_2O$. Kleine Tafeln. — $K.C_5H_5O_3$. Sehr feine Blättchen. — $Mg(C_5H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_5H_5O_3)_2 + H_2O$. Sphärische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_5O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Seideglänzende, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Entsteht beim Sättigen von Tetrinsäure mit Baryt in der Hitze und Verdampfen der Lösung in der Kälte. Krystallisirt bei 80—100° mit $1H_2O$. Neutralisirt man die Säure mit Baryt in der Kälte, so erhält man das in Wasser wenig lösliche Salz $C_5H_5O_3.Ba(OH)$, welches, bei längerem Abdampfen mit Wasser, in Baryt und das Salz $Ba(C_5H_5O_3)_2$ zerfällt. — $Zn(C_5H_5O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Krusten. — $Cu.C_5H_4O_3$ Pulver; entsteht beim Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ in der Hitze. — $Ag.C_5H_5O_3$. Lange Krystallnadeln, wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_{10}O_3 = C_5H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 180° bei 70 mm (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2604; vgl. WEDEL, *A.* 219, 114; FREER, *Am.* 13, 313). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Löst sich in Natronlauge, bei längerem Kochen, und wird daraus, durch Säuren, unverändert ausgefällt.

Chlorid $C_4H_4O.Cl_2$ (?). *B.* Durch Behandeln von Tetrinsäure mit PCl_5 (DEMARÇAY). — Flüssig. Siedep.: 172°; spec. Gew. = 1,471 bei 10,5°. Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien kaum angegriffen. Giebt mit Chlor und Brom krystallisirte Additionsprodukte. Zerfällt, bei längerem Aufbewahren, unter Bildung einer flüchtigen bei 98—99° schmelzenden Säure.

Verbindung $C_4H_4O.Cl_4$. Tafeln; Schmelzp.: 49° (D.). Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen.

Verbindung $C_4H_4O.Cl_2.Br_2$. Krystalle; schmilzt unter Zersetzung bei 66° (D.).

Nach W. PAWLOW (*Ж.* 17 [2], 36) entstehen aus Tetrinsäure und PCl_5 verschiedene Chloride; die Hauptmasse besteht wahrscheinlich aus dem Chloride $C_5H_5OCl_3$, das bei 0° zwei Atome Chlor aufnimmt. Aus den höher siedenden Antheilen des Chlorides scheiden sich, beim Stehen an der Luft, Krystalle einer zweibasischen Säure $C_5H_3ClO_3$ aus.

Bromtetrinsäure $C_5H_5BrO_3$. *B.* Aus Tetrinsäure und Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$ (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2608). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

3. ***Acetylakrylsäure, 2-Penten-4-on-1-Säure*** $CH_3.CO.CH:CH.CO_2H$ = $CH.C(CH_3.OH)$ / $CH.CO$ >O (?). *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. β-Bromlävulinsäure mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und $1^1/_2$ Thl. Eisessig (WOLFF, *A.* 264, 246). $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H = C_5H_6O_3 + HBr$. Man giefst in Wasser, verjagt die Essigsäure, säuert den Rückstand mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Aus (1 Mol.) Methylbrenzschleimsäure mit (2 Mol.) wässerigem Brom (HILL, HENDRIXSON, *B.* 23, 452). Aus Dijodacetylakrylsäure und HJ, schon in der Kälte (ANGELI, CHIUSSI, *B.* 25, 2206). — Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125° (W.). Löslich in 15 Thln. kalten Wassers, fast unlöslich in kaltem Benzol, CS_2 und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$. Sublimirbar. Natriumamalgam erzeugt Lävulinsäure und γ-Oxyvaleriansäure. Nimmt direkt HBr auf. — $Ca.A_2$ (über H_2SO_4). Leicht lösliche Wärzchen. — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Nädelchen (aus Wasser).

Aethylester $C_7H_{10}O_3 = C_5H_5O_3.C_2H_5$. Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206 bis 207°; spec. Gew. = 1,057 bei 0° (WOLFF).

5-Trichloracetylakrylsäure (**Trichlorphenomalsäure**) $C_5H_3Cl_3O_3 = CCl_3.CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von ClO_2 auf Benzol (CARIUS, *A.* 142, 131; KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 175) oder auf Chinon (K., ST.). — *D.* Man vertheilt in drei Kolben ein vorher erkaltetes Gemisch aus 1200 g reinem Schwefelsäurehydrat H_2SO_4, 600 g

H_2O und 70—80 g Benzol und trägt, in Portionen von $^1/_2$ g und unter zeitweiligem Umschwenken, am ersten Tage 30 g fein gepulvertes, reines Kaliumchlorat ein, am zweiten Tage 40 g, am dritten und vierten Tage je 30 g und am fünften Tage 20 g. Dann erwärmt man langsam bis auf 60—70°, bis alles Salz gelöst ist, giebt 600 ccm Wasser hinzu und hebt die Benzolschicht ab. Die Benzollösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, aus der wässerigen Lösung durch $BaCl_2$ die gelöste Schwefelsäure entfernt und dieselbe dann mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt alle ätherischen Lösungen, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Kleine glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Chloroform und Maleïnsäure. Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf. Liefert ein Acetylderivat. Zerlegt Carbonate; die gebildeten Salze (der Alkalien und Erden) zersetzen sich bald unter Bildung von Chloriden.

Acetylderivat $C_7H_5Cl_3O_4 = C_5H_2Cl_3(C_2H_3O)O_3$. *B.* Bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf 100° von Trichloracetylakrylsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 153). Man destillirt das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab. — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zerlegt, wohl aber durch Kochen mit Barytwasser.

Perchloracetylakrylsäure $C_5HCl_5O_3 + 1^1/_2 H_2O = CCl_3.CO.CCl:CCl.CO_2H + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° von Tetrachlordiketo-R-penten mit (1 Mol.) MnO_2 und (4 Mol.) HCl (ZINCKE, *B.* 25, 2228). $\begin{matrix} CCl.CO.CCl_2 \\ \ddot{C}Cl \quad \dot{C}O \end{matrix} + Cl_2 + H_2O = C_5HCl_5O_3 + HCl$. Man schüttelt mit Aether aus. — Glänzende Schuppen oder Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 50—56°. Die wasserfreie Säure krystallisirt (aus Ligroïn) in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 83—84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Natronlage sofort in $CHCl_3$ und Dichlormaleïnsäure zerlegt.

Chlorid $C_5Cl_6O_2$. *B.* Beim Ueberleiten von trocknem Chlor über, auf 200° erhitztes, Tetrachlordiketo-R-penten (ZINCKE, *B.* 25, 2227). — Campherartig riechendes Oel. Siedep.: 149—150° bei 17—20 mm; spec. Gew. = 1,781 bei 17°. Wird durch verd. HCl bei 130° in die Säure übergeführt. PCl_5 erzeugt die Verbindung C_5Cl_8O (s. das Diketon $C_5Cl_4O_2$ Liefert mit Anilin (+ Eisessig), in der Kälte, das Anilid $C_5Cl_5O_2.NH(C_6H_5)$; beim Erhitzen entstehen aber die Verbindungen $C_{23}H_{17}N_3O_3$ und $C_{29}H_{22}N_4O_2$. Natronlauge spaltet in $CHCl_3$, HCl und Dichlormaleïnsäure.

Acetyldibromakrylsäure $C_5H_4Br_2O_3 = CH_3.CO.CBr:CBr.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) Tribrom-α-methylthiophen in (10 Thle.) auf —18° gekühlte Salpetersäure (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* 24, 77). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Trimetrische (NEGRI, *G.* 21, 127) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 78—79°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, *G.* 22 [2] 26. Liefert, bei der Reduktion mit Natriumamalgam, einen Körper, aus dem, durch Bromiren, Dibromlävulinsäure entsteht.

Dijodacetylakrylsäure $C_5H_4J_2O_3$. *B.* Beim Eintragen von 9 g Lävulinsäure in eine siedende Lösung von 7 g HJO_3 in 30 ccm Wasser (ANGELI, CHIUSSI, *B.* 25, 2205). — Grofse, gelbe Schuppen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 150—160°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von HJ in Acetylakrylsäure umgewandelt. Liefert mit NH_3O das Oxim $C_5H_6JNO_3$.

Oxim (**β-Ketoximakrylsäure**) $C_5H_7NO_3 = CH_3.C(N.OH).CH:CH.CO_2H$. a. ***Stabile Form.*** *B.* Bei eintägigem Stehen der Säure mit Hydroxylaminlösung (WOLFF, *A.* 264, 249). — Blumenkohlartige Aggregate (aus Wasser). Schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen: CO_2, Aceton, Oxalsäure und eine zweibasische Säure $C_9H_8O_5$ (Schmelzp.: 207°). — $Ba.\bar{A}_2$ Täfelchen.

Das **Acetat** schmilzt bei 155° (ANGELI, CHIUSSI, *B.* 25, 2207).

b. ***Labile Form.*** *B.* Beim Eintragen des Oxims der Jodacetylakrylsäure (s. u.) in eine siedende, wässerige Lösung von $NH_3O.HCl$ (ANGELI, CHIUSSI, *B.* 25, 2206). — Schmilzt unter Zersetzung bei 189°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol. Geht, durch Kochen mit Wasser, in die stabile Form über.

Acetat $C_7H_9NO_4 = C_5H_6NO_3.C_2H_3O$. Schmelzp.: 143° (A., CH.).

Jodacetylakrylsäureoxim $C_5H_6JNO_3$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (1 Thl.) Dijodacetylakrylsäure mit (2 Thln.) $NH_3O.HCl$ (ANGELI, CHIUSSI, *B.*

25, 2206). — Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. Liefert, beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$, labiles Acetylakrylsäureoxim.

3. ***Hydropyromekonsäure*** $C_5H_6O_3$. **Nitrosohydropyromekonsäure** $C_5H_5NO_4 = C_5H_5(NO)O_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitrosopyromekonsäure $C_5H_3(NO)O_3$ mit schwefliger Säure entsteht eine schön krystallisirende Doppelverbindung von Nitrosohydropyromekonsäure mit Pyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3.C_5H_4O_3$, welcher, durch Kochen mit $CHCl_3$, die Pyromekonsäure entzogen werden kann (OST, *J. pr.* [2] 19, 35). — Sehr leicht oxydirbar. Bildet neutrale und saure Salze. — $C_5H_5NO_4.HCl$. Krystalle, durch Wasser sofort zersetzbar.

3. Säuren $C_6H_8O_3$.

1. ***Oxysorbinsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Pikolinsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, *B.* 12, 2001). $C_6H_5NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$. — Aeufserst zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 85°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Aether, fast gar nicht in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Salze sind amorph. — $Ca(C_6H_7O_3)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Cd.\bar{A}_2$.

2. ***Aethylenacetessigsäure (Acetyltrimethylencarbonsäure)*** $CH_3.CO.C\left(\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\right).CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Versetzen einer Lösung von 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol erst mit 26 g Acetessigester und dann mit 20 g Aethylenbromid (W. PERKIN JR., *Soc.* 47, 829; 51, 825). Man kocht acht Stunden lang, filtrirt dann und destillirt das Filtrat ab. Den erhaltenen Ester verseift man durch 5stündiges Kochen mit (2 Mol.) alkoholischer Kalilauge. Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, verdunstet die Lösung im Wasserbade, säuert den Rückstand mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt zehnmal mit Aether aus. Die freie Säure löst man in überschüssigem K_2CO_3 und giebt so lange einprozentige Chamäleonlösung bei 15° hinzu, als noch rasch Entfärbung eintritt (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 804). — Flüssig. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert mit NaClO Chloroform. Zersetzt sich, beim Erhitzen für sich oder mit verd. H_2SO_4, in CO_2, Acetyltrimethylen $CH_3.CO.C_3H_5$ und kleine Mengen des Anhydrids C_5H_8O des Acetopropylalkohols $C_5H_{10}O_2$. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetopropylalkohol. Wird durch alkalische Chamäleonlösung, in der Kälte, nicht sofort angegriffen. Wird von Natriumamalgam erst in Aethylen-β-Oxybuttersäure und dann in Aethyloxybuttersäure umgewandelt. — $Ag.C_6H_7O_3$. Warzen; ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. Man verdunstet die alkoholische Lösung des Esters, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert (PERKIN, *Soc.* 47, 829). — Flüssig. Siedep.: 195—196,5°; spec. Gew. = 1,04753 bei 15° (P.) Magnetische Cirkularpolarisation: PERKIN, *Soc.* 51, 825. Brechungsvermögen für A = 1,4383; für D = 1,4441; für H = 1,4629 (GLADSTONE, *B.* 19, 2563). Verbindet sich mit Phenylhydrazin; verbindet sich sehr leicht mit HBr zu ω-Bromäthylacetessigsäureäthylester. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_8H_{12}Cl_2O_2$ (s. u.).

Chlorid (Chloräthylchlorcrotonsäure-Aethylester (?) $C_8H_{12}Cl_2O_2 = CH_3CCl:C(CH_2.CH_2Cl).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 67 g PCl_5 in die Lösung von 50 g (1 Vol.) Aethylenacetessigester in (2 Vol.) $CHCl_3$ (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 841). $CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_8H_{12}Cl_2O_2 + POCl_3$. Man lässt 24 Stunden stehen, gießt dann in Eiswasser und schüttelt mit Aether aus. Die über K_2CO_3 entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Flüssig. Siedep.: 135—140° bei 35 mm. Die reine Substanz siedet unter geringer Zersetzung an der Luft. Riecht heftig. Wird von Zinkstaub und HCl zu α-Aethylchlorcrotonsäure $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H$ reducirt (?). Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Diäthylessigsäure (?). Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen mit HJ (und rothem Phosphor) auf 200°.

Oxim $C_6H_9NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_4).CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Stehen, unter 30°, von (1 Mol.) Aethylenacetessigsäure, gelöst in (4 Mol.) KOH, mit (1½ Mol.) $NH_3O.HCl$ (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 868). Man säuert mit HCl an, sättigt mit festem NaCl und schüttelt mit Aether aus. — Tafeln. Schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

3. ***Methyldehydropentoncarbonsäure*** $O\langle\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2H\\ CH_2 - - - CH_2\end{matrix}$. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Aethylenbromid auf Acetessigsäureester (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 878). — Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 150°, dabei in CO_2 und Methyldehydropenton zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol,

Aether und Benzol. Entfärbt sofort alkalische Chamäleonlösung. Verbindet sich nicht mit NH_3O.

4. ***Aethylidenacetessigsäure, 2-Penten-4-on-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht bei 12—24stündigem Stehen eines, unter starker Kühlung, mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches gleicher Moleküle Aldehyd und Acetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 172). Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und das gefällte Oel destillirt. — Aetherartig und stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 1,0225 bei 15°. Unlöslich in Wasser; mit rauchender Salzsäure mischbar. Wird von Kalilauge allmählich gelöst, unter Zersetzung. Bildet mit Brom ein öliges, nicht flüchtiges Additionsprodukt $C_6H_7Br_2O_3.C_2H_5$.

Trichloräthylidenacetessigsäureäthylester $C_8H_9Cl_3O_3 = CH_3.CO.C(CH.CCl_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Acetessigester, wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 175). — Dickflüssiges Oel. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Spec. Gew. = 1,3420 bei 15°.

5. ***Pentinsäure (Aethylsuccinylbernsteinsäure)*** $\begin{matrix} C_2H_5.C.CO \\ OH.\ddot{C}.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O = CH_2:C(OH).C(C_2H_5)\!<\!\begin{matrix} O-CO \\ CO-O \end{matrix}\!>\!C(C_2H_5).C(OH):CH_2$ (?). *B.* Beim Behandeln von einfach-gebromtem Aethylacetessigester mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 465) oder beim Erhitzen dieses Esters auf 100° (WEDEL, *A.* 219, 104). $C_8H_{13}BrO_3 = C_2H_5Br + C_6H_8O_3$. — Sehr feine, filzige Nadeln (aus heifsem Wasser); trimetrische Tafeln (bei langsamem Krystallisiren aus Wasser oder Aether). Schmelzp.: 126.5° (W.); 128° (D.). Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, unzersetzt in sehr feinen Nadeln. Beträchtlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Ziemlich löslich in Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Barytwasser oder mit konc. Salzsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr auf 120—130°, in CO_2, C_2H_5Cl (und Succinylbernsteinsäure?). Beim Kochen der Säure mit Wasser und $CuCO_3$ wird Cu_2O abgeschieden. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Ameisensäure und Buttersäure. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT (am Aethylester ausgeführt) führt zur Formel $C_6H_8O_3$ (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 22, 243).

Salze: WEDEL. — $Na_2.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Kleinkrystallinisch, zerfliefslich. — $K_2.C_{12}H_{15}O_6 + H_2O$. Kleinkrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 5H_2O$. Krystallpulver. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Kleine Krystalle. — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O + 4H_2O$. Blassrosafarbene Krystalle.

Aethylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (WEDEL). — Flüssig.

Chlorid $C_5H_6O.Cl_2$ (?). Flüssig. Siedep.: 189—191° (DEMARÇAY). Wandelt sich allmählich in eine Säure um. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

6. ***Säure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H:CH \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$.

Säuren $C_6H_2Cl_6O_3$. a. ***βγ-Hexachlor-α-Oxy-γ-Pentensäure*** $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ \dot{C}Cl:CCl \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Hexachlordiketohexen $\begin{matrix} CCl.CCl_2.CO \\ \ddot{C}Cl.CCl_2.CO \end{matrix}$ in Soda oder in Natriumacetat (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2725). Man fällt die Lösung durch HCl. — Kleine Prismen (aus Essigsäure oder Ligroïn). Schmelzp.: 111°. Sehr unbeständig. Wandelt sich bei 120—140° in eine isomere Säure um. Dieselbe Umwandlung erfolgt, beim Erhitzen mit trocknem Brom, schon bei 100°. Wässeriges Brom erzeugt das Keton C_5Cl_5BrO (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 830). Mit PCl_5 entsteht das Chlorid eines Phosphates. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Hexachlorketopenten C_5Cl_6O oxydirt. — $Ba(C_6HCl_6O_3)_2 + 2C_2H_5(OH)$. Nadeln, erhalten durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit festem Barythydrat.

Methylester $C_7H_4Cl_6O_3 = C_6HCl_6O_3.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und Vitriolöl; entsteht leichter durch Kochen von Hexachlordiketohexan mit Holzgeist (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2727). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°. Sehr leicht löslich in Holzgeist.

Aethylester $C_8H_6Cl_6O_3 = C_6HCl_6O_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (Z., K.).

Phosphat $C_6H_3Cl_6PO_6 = C_5Cl_6[O.PO(OH)_2].CO_2H$. *B.* Man erwärmt die Säure $C_6H_2Cl_6O_3$ mit PCl_5, zerlegt das Produkt durch Wasser und fällt die Lösung durch HCl (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 829). — Lange Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 150°.

b. *γγ-Hexachlor-α-Oxy-r-Pentensäure* $\frac{CCl.CCl_2}{CCl.CCl_2}>C(OH).CO_2H$. *B.* Bei 1/2-1stündigem Erhitzen von je 10 g der isomeren *ββ*-Säure auf 120—140° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 824). Man wäscht das Produkt mit kaltem Ligroïn und krystallisirt es aus Benzol + Ligroïn um. — Krystallisirt (aus Benzol + Ligroïn) in grofsen, benzolhaltigen Krystallen, die rasch verwittern; aus einer heifsen Benzollösung krystallisiren benzolfreie Nadeln. Schmilzt bei 186° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Essigsäure. Nimmt direkt kein Chlor auf, wässeriges Chlor erzeugt das Keton C_5Cl_6O und ebenso Brom das Keton C_5Cl_5BrO. Auch mit CrO_3 entsteht, neben einem Körper $C_{10}H_2ClO_3$, das Keton C_5Cl_6O. PCl_5 erzeugt das Keton C_5Cl_6O und das Chlorid eines Phosphorsäureesters. ClONa erzeugt das Keton C_5Cl_6O; mit BrONa entsteht Pentachlorbromketopenten C_5Cl_5BrO. Liefert ein Acetylderivat. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

Phosphat $C_6H_3Cl_6PO_6 + 2^1/_2H_2O = C_5Cl_6[O.PO(OH)_2].CO_2H + 2^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht, neben dem Keton C_5Cl_6O, bei raschem Erhitzen auf 120° von 4 Thln. der Säure $C_6H_2Cl_6O_3$ mit 3 Thln. PCl_5 (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 828). Man erhitzt langsam auf 180°, lässt dann erkalten, zerstört die Chloride durch wenig Eis und behandelt das Produkt wiederholt mit kaltem Wasser. Man fällt die wässerigen Auszüge durch konc. HCl. — Silberglänzende Schuppen. Schmilzt, lufttrocken, bei 170°, die im Vakuum entwässerte Substanz aber erst bei 215° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in salzsäurehaltigem. Wird durch kaltes Wasser langsam verseift.

Acetylderivat $C_8H_4Cl_6O_4 = C_5Cl_6(O.C_2H_3O).CO_2H$. Dicke Krystalle (aus Aether und Ligroïn) (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 827). Die aus Aether und Ligroïn erhaltenen Krystalle schmelzen bei 65°; die im Vakuum getrockneten Krystalle schmelzen bei 130°. — $Ba.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Glänzende Flitter. Ziemlich löslich in Wasser.

Der **Methylester** schmilzt bei 119° (Z., K.).

7. ***2-Hexen-5-on-1-Säure.***

Dichloracetyltrichlorcrotonsäure $C_6H_3Cl_5O_3 = CHCl_2.CO.CCl_2.CH:CCl.CO_2H$. *B.* Beim Stehen von Pentachlor-m-diketo-R-hexen $C_6HCl_5O_2$ mit Wasser oder besser einer 10procentigen Natriumacetatlösung (ZINCKE, *B.* 23, 3779). Man fällt durch HCl. — Feine Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 122—123°. Leicht Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich n i c h t mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon $C_5H_3Cl_3O_2$.

Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure $C_6H_2Cl_6O_3 = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$. *B.* Durch Eingiefsen von 1 Thl. Hexachlor-m-diketo-R-Hexen (gelöst in 5 Thln. Eisessig) in das vierfache Natriumacetatlösung (1 Thl. Salz, 10 Thle. H_2O) (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2690). Man fällt, nach einigen Minuten, durch HCl. $CO<\frac{CCl:CCl}{CCl_2.CO}>CCl_2 + H_2O = C_6H_2Cl_6O_3$. — Lange Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2 und das Keton $C_5H_2Cl_6O$. Anilin erzeugt das Anilid $C_5H_2Cl_5O.NH(C_6H_5)$; mit o-Phenylendiamin entsteht $C_5H_2Cl_5.N_2H.C_6H_4$.

Methylester $C_7H_4Cl_6O_3 = C_6HCl_6O_3.CH_3$. Täfelchen. Schmelzp.: 93° (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure $C_6HCl_7O_3 = CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Thl. Hexachlor-m-diketo-R-Hexen in 3 Thln. Essigsäure mit 15 Thln Chlorkalklösung (1,2% HClO enthaltend) (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2694). Man fällt durch HCl. — Säulen oder dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2 und das Keton C_5HCl_7O. Beim Erhitzen, für sich, entsteht das Keton C_5Cl_6O. Kalilauge spaltet in $CHCl_3$ und Tetrachlorglutakonsäure $C_5H_2Cl_4O_4$. Anilin erzeugt den Körper $C_5HCl_6O.NH(C_6H_5)$.

Methylester $C_7H_3Cl_7O_3 = C_6Cl_7O_3.CH_3$. Säulen. Schmelzp.: 90° (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

8. ***α-Propionylakrylsäure*** $C_2H_5.CO.C:CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Brompropionylpropionsäureester $C_2H_5.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ auf 100° (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* 20, 1322). — Tafeln. Schmelzp.: 106—108°.

4. Säuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***Allylacetessigsäure, 5-Hexen-2-on-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und

Allyljodid (ZEIDLER, *A.* 187, 33). Entsteht, neben Diallylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — *D.* Man löst (1 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol, giebt (1 Mol.) Acetessigester hinzu und dann allmählich (1 Mol.) Allylbromid (WOLFF, *A.* 201, 46). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,982 bei 20°/17,5°. Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$. Beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 150—160° erhält man Essigäther und Allylessigsäureäthylester $C_5H_7O_2.C_2H_5$. Natriumamalgam bildet α-Allyl-β-Oxybuttersäure.

2. ***Oxymesitencarbonsäure*** $CH_3.C(OH):CH.C(CH_3):CH.CO_2H$ (?). *B.* Das Anhydrid $C_7H_8O_2$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Anhydrids der Oxymesitendicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$ auf 200—245° oder mit 2 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (HANTZSCH, *A.* 222, 16). $C_8H_8O_4 = CO_2 + C_7H_8O_2$. — *D.* Man löst das Anhydrid $C_7H_8O_2$ in Barytwasser, unter gelindem Erwärmen, übersättigt sofort mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Dickes Oel. Geht, schon beim Stehen über H_2SO_4, theilweise in das Anhydrid über. Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser, zerfallen aber in wässeriger Lösung sehr leicht in Carbonat und Mesityloxyd. $C_7H_{10}O_3 = CO_2 + C_6H_{10}O$. — $Ca(C_7H_9O_3)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Zäher Syrup, der im Vakuum, über H_2SO_4, langsam zu einer spröden Masse eintrocknet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid (Mesitenlakton) $C_7H_8O_2 = C_6H_8\langle{}^{O}_{CO}$. *B.* Siehe die Säure (HANTZSCH). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. des Anhydrides der Säure $C_8H_{10}O_5$ mit 2 Thln. H_2SO_4 auf 160—170°, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Lange, glänzende Blätter (aus Aether). Schmelzpunkt: 51,5°. Siedep.: 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in CS_2. Geht mit Wasser in Berührung theilweise in Oxymesitencarbonsäure über. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser, viel schwerer durch ätzende oder kohlensaure Alkalien. Brom wirkt substituirend. Ammoniakgas erzeugt bei 160° Pseudolutidostyril C_7H_9NO; mit alkoholischem NH_3 entsteht daneben viel carbaminsaures Ammonium.

Bromderivat $C_7H_7BrO_2 = C_6H_7Br\langle{}^{O}_{CO}$. *B.* Man versetzt eine Lösung des Anhydrids in CS_2 mit Brom (HANTZSCH, *A.* 222, 18). — Federartige Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

3. ***Trimethylenacetessigsäure (Acetotetramethylencarbonsäure, Methyldehydrohexoncarbonsäure)*** $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle{}^{CO.CH_3}_{CO_2H}$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Digeriren von Acetessigsäureester mit (2 Mol.) Natriumäthylat und Trimethylenbromid (W. H. PERKIN JR., *Soc.* 51, 709). Entsteht auch, neben Methyldehydrohexondicarbonsäureester, aus Natriumacetondicarbonsäurester und Trimethylenbromid (PERKIN, *Soc.* 51, 740). Methyldehydrohexondicarbonsäure-Monoäthylester zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methyldehydrohexoncarbonsäureester (PERKIN). — *D.* Die erkaltete Lösung von 23 g Natrium in 250 g absol. Alkohol wird, unter Abkühlen, allmählich mit 130 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 202—205 g Trimethylenbromid versetzt und $1^1/_2$ Stunden lang gekocht. Man fügt nun abermals 23 g Natrium, gelöst in 250 g absol. Alkohol, hinzu und kocht 1 Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 331). Der in den Aether übergegangene Antheil wird fraktionnirt. Man verseift den erhaltenen Ester durch 6-stündiges Kochen mit (2 Mol.) alkoholischem Kali. — Nadeln (aus Benzol oder Ligroïn). Schmilzt bei 119° und zerfällt, wenig höher erhitzt, in CO_2 und Methyldehydrohexon $C_6H_{10}O$. Kleine Mengen lassen sich, bei raschem Erhitzen, destilliren. Leicht löslich, bei Siedehitze, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetobutylalkohol $CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.OH$. Wird durch Kochen mit konc. Kalilauge nicht verändert. Mit überschüssigem Brom (8 At.) entweichen (4 Mol.) HBr. — $Cu(C_7H_9O_3)_2 + H_2O$. Hellgrüner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Blättchen.

Aethylester $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 226—227° bei 760 mm. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei 9°. Spec. Gew. = 1,0744 bei 9°; 1,0696 bei 15°; 1,0660 bei 20°; 1,0626 bei 25°. Magnet. Drehungsvermögen bei 23,7° = 10,069. Beim Versetzen einer Lösung des Esters in $CHCl_3$ mit PCl_5 und Zerlegen des Produktes mit Wasser ent-

steht ein bei 212—215° bei 200 mm siedendes Oel $C_9H_{13}ClO_2$. Konc. Bromwasserstoffsäure bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in CO_2 und das Keton $CH_3.CO.C_4H_8Br$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

4. ***Propylenacetessigsäure (Methylacetyltrimethylencarbonsäure)*** $C(CH_3) — C.CO_2H$ / $O.CH_2.CH_2.CH_2$ (?). *B.* Man erhitzt eine Lösung von 4,6 g Natrium in 60 g absol. Alkohol mit 26 g Acetessigäther und 21 g Propylenbromid 10 Stunden lang, im Rohr, auf 100°. Dann versetzt man das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird, nach dem Entwässern über $CaCl_2$, aus dem Wasserbade destillirt und der Rückstand nochmals mit 2,3 g Natrium, gelöst in 35 g absol. Alkohol und 12 g Propylenbromid, 10 Stunden lang auf 100° erhitzt (PERKIN, *Soc.* 47, 850; 61, 68). Der gebildete Aethylester wird durch Fraktionniren gereinigt und durch alkoholisches Kali, in der Kälte, verseift. — Dickes Oel. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim Destilliren der Säure für sich erfolgt Spaltung in CO_2 und das Anhydrid $C_6H_{10}O$ des Acetylisobutylalkohols. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetisobutylalkohol $CH_3.CO.C_4H_8.OH$. Beständig gegen Alkalien. — Ag.Ā. Amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 215—217° bei 720 mm (PERKIN, *Soc.* 47, 851). Wird von koncentrirter, kalter Bromwasserstoffsäure zerlegt in Methylbrombutylketon $CH_3.CO.C_4H_8Br$, CO_2 und Alkohol.

Oxim $C_7H_{11}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_3H_6).CO_2H$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 1 Mol. Propylenacetessigsäure mit (5 Mol.) Kalilauge und (2 Mol.) NH_3O (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 71). Man übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 153—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

5. ***Hexinsäure.*** *B.* Durch Behandeln von Propylacetessigester erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 468). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Löst sich viel schwerer in H_2O, aber viel leichter in $CHCl_3$ als die niederen Homologen. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Ameisensäure und Valeriansäure.

6. ***Isohexinsäure.*** *B.* Aus Isopropylacetessigester mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 469). — Grofse, orthorhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Zerfällt leicht in Ameisensäure und Isovaleriansäure. — $Ba(C_7H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das **Chlorid** $C_6H_8O.Cl_2$ (?) ist flüssig und nicht destillirbar (D.). Es bildet mit Brom eine gut krystallisirende Verbindung, die bei 96° schmilzt.

7. ***Ketohexahydrobenzoësäure.*** Siehe Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ (Bd. II).

5. Säuren $C_8H_{12}O_3$.

1. ***Diallyloxalsäure, Oxydiallylessigsäure, 1,6-Heptadiën-4-ol-4-Methylsäure*** $OH.C(CH_2.CH:CH_2)_2.CO_2H$. *B.* Man erhält den Aethylester dieser Säure beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Zink und Allyljodid (SAYTZEW, *A.* 185, 183; vgl. PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 344). Man erhitzt das Gemenge einige Zeit am Kühler, giefst dann Wasser hinzu, säuert das Gemisch mit H_2SO_4 an und destillirt (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 34, 485). — Die freie Diallyloxalsäure krystallisirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 48,5° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Molekulardrehungsvermögen = 69,7: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349. Verbindet sich direkt mit vier Atomen Brom. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine kalte, wässerige Lösung von Diallyloxalsäure entsteht Dichlordipropyloxalsäure $C_8H_{14}Cl_2O_3$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und die Säuren $C_8H_{16}O_7$ und $C_7H_{12}O_7$. Mit verd. Salpetersäure wird Pentaoxydipropylessigsäure $C_8H_{16}O_7$ gebildet. Lässt man Diallyloxalsäure mit Vitriolöl bei 0° stehen und giebt dann Wasser hinzu, so entsteht Trioxydipropylessigsäure $C_8H_{16}O_5$.

Salze: SCHATZKY. — $Li.C_8H_{11}O_3 + H_2O$. Dünne Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 23° 61,3 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 17,5° 8,51 Thle. wasserfreies Salz. — $Na.C_8H_{11}O_3 + 2H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Mg(C_8H_{11}O_3)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 23,3 Thle. und bei 22° 24,1 Thle. Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $Ca(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 22,5° 5,64 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 19° 14,9 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der

wässerigen Lösung halten bei 17° 7,51 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 19° 16,78 Thle. Salz. — $Zn(C_8H_{11}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,28 Thle. wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol. Aus sehr verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes scheidet sich, auf Zusatz von $ZnSO_4$, das Zinksalz wasserfrei ab. 100 Thle. der Lösung desselben in Alkohol (von 90%) lösen bei 20° 0,43 Thle. dieses wasserfreien Salzes. — $Cd(C_8H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 25° 16,73 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 21° 21,12 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. Schmilzt bei 93—94°. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 21° 3,56 Thle. und bei 23° 3,67 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 22° 10,54 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu(C_8H_{11}O_3)_2$. Schmutziggrüne, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 21° 1,59 Thle. und bei 23,5° 2,21 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 22° 12,05 Thle. wasserfreies Salz.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 213,6° (kor.); spec. Gew. = 0,9873 bei 0°; = 0,9718 bei 18°/0° (SAYTZEW, *A.* 185, 185). Giebt mit PCl_3 keinen Ester der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$.

Methyläthersäure $C_9H_{14}O_3 = CH_3O.C(C_3H_5)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Diallyloxalsäureester, Natrium und CH_3J (SCHATZKY, *Ж.* 17, 84). — Syrup. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Methoxycarballylsäure $C_7H_{10}O_7$.

Salze: BARATAJEW, *J. pr.* [2] 35, 2. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Verliert über H_2SO_4 ein Mol. Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 6^1/_2 H_2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung bei 10° in grofsen, triklinen Prismen aus. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaugrüne, mikroskopische Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Dünne Fäden. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 217—219° (SCHATZKY). Spec. Gew. = 0,96228 bei 20° (BARATAJEW, *J. pr.* [2] 35, 2). Molekularbrechungsvermögen = 89,52 (BARATAJEW).

2. ***β-Methylallylacetessigsäure, 3-Methyl-5-Hexen-2-on-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3, C_3H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Methylacetessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Allyljodid oder aus Allylacetessigester, Natriumäthylat und Methyljodid (JAMES, *A.* 226, 207). — Flüssig. Siedep.: 210°.

3. ***Heptinsäure.*** *B.* Aus Isobutylacetessigsäureäthylester mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 472). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150 bis 151°. Wird von Kali in Ameisensäure und Capronsäure zerlegt. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

4. ***Isobutylidenacetessigsäure, 2-Methyl-3-Hexen-5-on-4-Methylsäure*** $CH_3.CO.C[CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen eines abgekühlten Gemisches von Isobutyraldehyd und Acetessigester mit Salzsäuregas (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 174). — Flüssig. Siedep.: 219—222°. Riecht pfefferminzartig.

6. Säuren $C_9H_{14}O_3$.

1. ***Isoamylidenacetessigsäure, 2-Methyl-4-Hepten-6-on-5-Methylsäure*** $CH_3.CO.C[CH.CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Isovaleraldehyd, Acetessigester und HCl (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 174). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 237—241°; spec. Gew. = 0,9612 bei 15°.

2. ***Methylacetylpentamethylencarbonsäure*** $CH_2\langle{}^{CH_2.CH.CH_3}_{CH_2.C(C_2H_3O).CO_2H}$. **Aethylester** $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Natrium in 100 g absol. Alkohol erst mit 50 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 46 g 1,4-Dibrompentan $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 197). Man kocht zwölf Stunden lang, destillirt dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Siedep.: 237—238°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Methylpentamethylencarbonsäure $C_7H_{12}O_2$, Essigsäure, Alkohol und das Keton $CH_3.CO.C_6H_{11}$.

7. Säuren $C_{10}H_{16}O_3$.

1. ***Oxycamphinsäure.*** *B.* Bei der Oxydation der Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 74). — Flüssig. Löslich in Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Camphersäure oxydirt. — Die Metallsalze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2. ***Methylacethexamethylencarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_3 \\ CH_2.CH_2.C(CO.CH_3).CO_2H \end{matrix}$. **Aethylester** $C_{12}H_{20}O_3 = C_{10}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol mit 26 g Acetessigsäureäthylester und 1,5-Dibromhexan $CH_3.CHBr(CH_2)_3.CH_2Br$ und kocht 20 Stunden lang (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 212). — Dickflüssig. Siedep.: 255—257°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, CO_2, Essigsäure, Methylhexamethylencarbonsäure $C_8H_{14}O_2$, Methylhexamethylenketon $C_9H_{16}O$ und Alkohol.

3. ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Durch Oxydation von (60 ccm) Fenchen $C_{10}H_{16}$ mit (120 g) $KMnO_4$, gelöst in (1600 g) Wasser (WALLACH, *A.* 263, 152). — Schmelzp.: 137—138°. — $Ag.C_{10}H_{15}O_3$. Niederschlag.

8. Säuren $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***Acetyloktenylcarbonsäure*** $CH_3.CO.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben CO_2, Malonsäure und Camphersäure, beim Kochen von Campherylmalonsäureester mit konc. Barytwasser (WINZER, *A.* 257, 311). $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{:}C(CO_2.C_2H_5)_2 \\ CO.O \end{matrix}\right. + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_3 + 2CO_2 + 2C_2H_5.OH$. In gröfserer Menge entsteht der Aethylester bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von Campherylmalonsäureester mit alkoholischem Natriumäthylat (W.). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn); Schmelzp.: 95°. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure krystallisirt in (wasserhaltigen ?) Blättern und schmilzt bei 68—69°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heifsem. — Das Baryumsalz ist in Wasser äufserst leicht löslich. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{22}O_3 = C_{11}H_{17}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 270—271° (WINZER). Mischbar mit Alkohol und Aether.

Oxim $C_{11}H_{19}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C_8H_{14}.CO_2H$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 166° (WINZER, *A.* 257, 317). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. ***Rangiformsäure.*** *V.* Neben Atronorsäure in der Flechte Cladonia rangiformis Schaer (PATERNÒ, *G.* 12, 259). — *D.* Man extrahirt die getrocknete Flechte mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und kocht den Rückstand mit Alkohol, der Rangiformsäure aufnimmt. — Undeutliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 104—106°. — $Ag.C_{11}H_{17}O_3$. Flockiger Niederschlag.

9. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$ oder $C_{43}H_{76}O_{13}$ (HILGER, BUCHNER, *B.* 23, 463).

V. Im isländischen Moose (Cetraria islandica), neben Cetrarsäure (SCHNEDERMANN, KNOP, *A.* 55, 150). Im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius) (?) (BOLLEY, *A.* 86, 50). — *D.* Man extrahirt isländisches Moos mit Ligroïn, verdunstet die Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser und so viel Natriumdicarbonat, dass nur ein kleiner Theil des Rückstandes ungelöst bleibt. Man filtrirt siedend heifs, versetzt das Filtrat mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Ligroïn und dann aus siedendem Alkohol um (HILGER, BUCHNER, *B.* 23, 462). — Kleine, vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Chromsäuregemisch erzeugt Caprinsäure. — $Ba(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Grauweifser Niederschlag, ballt sich in siedendem Wasser zusammen. — $Pb(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Flockiger Niederschlag, wird bei 100° halbflüssig. — $Ag.C_{14}H_{23}O_3$. Grauweifser Niederschlag.

Chlorid $C_{43}H_{74}Cl_2O_{11} = C_{41}H_{74}O_9.(COCl)_2$. Dickes Oel (HILGER, BUCHNER).

10. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$.

B. Beim Erhitzen von Ricinolsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ oder Monobromricinolsäure mit alkoholischem Kali (ULRICH, *Z.* 1867, 547). — Krystallisirt, aus Alkohol, in Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 51°. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom. Verhält sich gegen koncentrirte Salpetersäure wie Ricinolsäure (liefert Azelaïnsäure u. s. w.). Geht, beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100°, in Ricinstearoxylsäure $C_{10}H_{32}O_4$ über. — $Ba(C_{18}H_{31}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 135°. Unlöslich in Aether. — $Ag.C_{18}H_{31}O_3$. Körniger Niederschlag. Unlöslich in Aether.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

I. Pyromekonsäure $C_5H_4O_3 = \frac{CH.O.CO}{CH.CO.CH_2}$ (?). *B.* Bei der Destillation von Mekonsäure (ROBIQUET, *A.* 5, 102). $C_7H_4O_7 = 2CO_2 + C_5H_4O_3$. Die überdestillirte Säure enthält etwas Komensäure $C_6H_4O_5$ beigemengt (OST, *J. pr.* [2] 19, 181) und wird deshalb durch Rektifikation gereinigt (IHLÉE, *A.* 188, 31). — Lange vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117° (OST); Siedep.: 227—228° (i. D.) (I.). In heifsem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Aether, leichter in $CHCl_3$. Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei 100°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 399. Färbt Lackmus weinroth. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Salpetersäure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen CO_2 und Ameisensäure. Liefert mit Brom erst Brompyromekonsäure und dann eine Säure $C_4H_3BrO_3$ (OST). Mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosoderivat. Salpetersäure erzeugt, in der Kälte, Nitropyromekonsäure. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* 17, 2087). — Die Salze sind sehr unbeständig sie zersetzen sich beim Kochen mit Wasser und bräunen sich im trocknen Zustande meist schon bei 100°. Die sauren Salze geben an Aether grofse Mengen freier Pyromekonsäure ab (OST). — Es gelingt nicht, einen Ester der Pyromekonsäure darzustellen (IHLÉE). — Die Verbindungen der Pyromekonsäure mit Säuren zerfallen durch Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile (OST).

Salze: BROWN, *A.* 84, 32; OST. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehen an der Luft das meiste Ammoniak (O.). — $Na.C_5H_3O_3 + C_5H_4O_3$ (O.). — $K.C_5H_3O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wenig beständige Krystalle (IHLÉE). — $Mg(C_5H_3O_3)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. *B.* Aus dem NH_3-Salz und Calciumacetat. — Kleine Nadeln, löslich in 315 Thln. Wasser bei 15,5°, etwas leichter in kochendem Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$. *B.* Beim Neutralisiren einer warmen wässerigen Lösung von Pyromekonsäure mit $CaCO_3$. — Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (IHLÉE). — $Sr(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Thln. Wasser; hält $3H_2O$ (OST). — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$. *D.* wie das analoge Ca-Salz. Leichter löslich als dieses in Wasser. — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. Krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Fe(C_5H_3O_3)_3$. *B.* Aus Pyromekonsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenchlorid, BROWN). — Kleine, scharlachrothe Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser (STENHOUSE, *A.* 49, 18). — $Cu(C_5H_3O_3)_2$. Grüne Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (STENHOUSE).

$C_5H_4O_3.HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure. — Kleine Nadeln, unlöslich in Aether. — $(C_5H_4O_3)_2.H_2SO_4$. Prismen. — $C_5H_4O_3.H_2SO_4$. Nadeln.

Acetylpyromekonsäure $C_7H_6O_4 = C_5H_3(C_2H_3O)O_3$. *B.* Beim Kochen von Pyromekonsäure mit Acetylchlorid (OST). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Pyromekonsäurelösung mit 1 Mol. Brom (BROWN, *A.* 84, 41). — Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Zersetzt sich bei der Destillation. — $Pb(C_5H_2BrO_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Jodpyromekonsäure $C_5H_3JO_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorjod oder Bromjod auf eine kalte, wässerige Pyromekonsäurelösung (BROWN, *A.* 92, 321). Durch überschüssiges Chlorjod entsteht Jodoform (von BROWN für Jodomekon $C_5H_4JO_3$ gehalten). Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Nicht flüchtig. — $Ba(C_5H_2JO_3)_2 + H_2O$. Feine Krystalle, in Wasser oder Alkohol wenig löslich. — $Pb(C_5H_2JO_3)_2$. Amorpher Niederschlag.

Nitrosodipyromekonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_5H_3(NO)O_3.C_5H_4O_3$. *D.* In absoluten Aether wird, unter Abkühlung, sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine kleine Menge sehr fein pulverisirter Pyromekonsäure eingetragen. Das Gemenge wird geschüttelt und der Aether klar abgegossen. Aus demselben krystallisirt die Nitrososäure aus. Leitet man salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure, so ist dem Produkte stets Nitropyromekonsäure beigemengt (OST). — Citronengelbe Krystalle, sehr unbeständig; löst sich unter Zersetzung in warmem Wasser oder Alkohol. Dampft

man die wässerige Lösung ab, so hinterbleibt eine Verbindung des Tetraoxypyridins $C_5H_5NO_4$. Wandelt sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren in eine isomere Verbindung $C_{10}H_7NO_7 + 2H_2O$ um, die aus heifsem Wasser in haarfeinen, farblosen Nädelchen krystallisirt. Diese Verbindung wird bei 100° wasserfrei. Sie löst sich schwer in heifsem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkle, schmutzige Färbung. Scheidet aus Silberlösung sofort Silber ab. Aus der Verbindung, die ziemlich beständig ist, lässt sich keine Pyromekonsäure abspalten (OST, *J. pr.* [2] 27, 272).

Nitropyromekonsäure $C_5H_3NO_5 = C_5H_3(NO_2)O_3$. *B.* Eine Lösung von 2 Thln. Pyromekonsäure in 6 Thln. Eisessig wird, unter Abkühlen, mit 1—1½ Thln. Salpetersäure versetzt. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (OST, *J. pr.* [2] 29, 190). — Kleine, hellgelbe Prismen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether, C_6H_6, Chloroform. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — $Na.C_5H_2NO_5$. Goldgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt beim Erhitzen sehr heftig; wird durch überschüssiges Alkali, selbst Soda, schon in der Kälte, rasch zerstört. — Ag.Ā. Orangegelbe Krystallwärzchen, unlöslich in kaltem Wasser.

Amidopyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = C_5H_3(NH_2)O_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 19, 193). — Lange Nadeln (aus Wasser), leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Reagirt neutral; giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in grün und schliefslich in blutroth übergeht. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. — $C_5H_5NO_3.HCl + H_2O$. Grofse rhombische Säulen, sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser nicht zersetzt; giebt ein Platindoppelsalz.

2. Säure $C_8H_{10}O_3$. *B.* Entsteht, neben einer Säure $C_{10}H_{12}O_4$, beim Versetzen von (5 g) Isodehydracetsäureäthylester $C_8H_7O_4.C_2H_5$ mit einer auf 100° erhitzten Lösung von (13 g) KOH in (4,5 ccm) Wasser (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* 259, 158). Man verjagt den Alkohol, löst den erkalteten Rückstand in wenig angesäuertem Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether zehnmal aus. Die wässerige Lösung übersättigt man stark mit Salzsäure. Der entstandene Niederschlag enthält wesentlich die Säure $C_{10}H_{12}O_4$. Das Filtrat vom Niederschlage schüttelt man mit Aether, verdampft die ätherische Lösung und dampft den erhaltenen Syrup wiederholt mit Wasser ein. Man fügt zum Rückstand viel Aether, wobei noch eine geringe Menge der Säure $C_{10}H_{12}O_4$ ungelöst bleibt, dampft die ätherische Lösung ein, saugt den erstarrten Rückstand auf Thonplatten ab und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um. — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. — $Ba(C_8H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen beim Kochen 0,1834 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

3. Diallylacetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3$. ***4-Aethanoyl-1,6-Heptadiën-4-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_2.CH:CH_2)_2.CO_2H$.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Allylacetessigsäureäthylester mit Natriumalkoholat und Allylbromid (WOLFF, *A.* 201, 47). Entsteht, neben Allylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 0,948 bei 25°/17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter wässeriger Kalilauge, in Alkohol, CO_2, Diallylaceton, essigsaures und diallylessigsaures Kalium.

4. Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3 = C_3H_7.C\begin{cases}CH_2 - CH_2 \\ CH(CO_2H).CO\end{cases}C.CH_3$. *B.* In ein Gemisch aus 46 g haarfeinem Natrium und 1½ l absolutem Aether (oder Ligroïn) trägt man 228 g Campher ein und leitet sofort trockne CO_2 hindurch. Man lässt im CO_2-Strome erkalten und fügt 1 kg gestofsenes Eis hinzu. Die abgehobene wässerige Lösung scheidet, beim Stehen, Borneol ab. Sie wird, nach dem Filtriren, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 482; BRÜHL, *B.* 24, 3385). $3C_{10}H_{16}O + 4Na + 4CO_2 = C_{12}H_{14}O_5.Na_2 + 2C_{11}H_{17}O_3.Na$. — $C_{12}H_{14}O_5.Na_2 + H_2O = C_{11}H_{15}O_3.Na + NaHCO_3$. — $C_{11}H_{17}O_3.Na + H_2O = C_{10}H_{18}O$ (Borneol) $+ NaHCO_3$. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus heifsem (nicht kochendem) Wasser (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 237). Entsteht auch aus Dibromcampher mit CO_2 und Natrium (K., S.). Der Aethylester entsteht beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyancampher (HALLER, *J.* 1886, 540). — Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1879, 565), schmilzt bei 128—129° unter Kohlensäureentwickelung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig

in Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 404. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ dunkelblau, durch mehr $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt (CLAISEN). Spaltet sich beim Erhitzen völlig in CO_2 und Campher. Wird von rauchender Salpetersäure heftig, aber ziemlich glatt, in CO_2 und Camphersäure zerlegt. Mit P_2O_5 entsteht ein Anhydrid $C_{22}H_{30}O_5$ und mit Acetylchlorid ein Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$. PCl_5 liefert das Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$.

Salze: KACHLER, SPITZER. — $Na.C_{22}H_{31}O_6$. Scheidet sich in mikroskopischen Nadeln ab, beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Camphocarbonsäure in absolutem Aether. Leicht löslich in Wasser. — $Na.C_{11}H_{15}O_3$ (über H_2SO_4). Krystallpulver (BRÜHL, *B.* 24, 3390). — $Ca(C_{11}H_{15}O_3)_2$. Schwer lösliche Nadeln (BRÜHL). — $Ba.C_{22}H_{30}O_6$. Wird, durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Fällen des freien Baryts mit CO_2, in flachen Nadeln erhalten. — $Pb.C_{22}H_{30}O_6$. Unlöslich in Wasser und Essigsäure (BAUBIGNY).

Methylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 155—160° bei 15 mm; $[\alpha]_D = +61,90°$ (MINGUIN, *Bl.* [3] 7, 75).

Aethylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (ROSER, *B.* 18, 3113). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 276°; spec. Gew. = 1,052 bei 15° (R.). Siedep.: 166,8—167,8° bei 21 mm (BRÜHL, *B.* 24, 3391). Spec. Gew. = 1,0563 bei 20°/4°; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3708.

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_5$. *D.* Man versetzt eine Chloroformlösung von Camphocarbonsäure mit viel P_2O_5, lässt einige Wochen stehen, destillirt dann das Chloroform ab, behandelt den Rückstand mit warmer, verdünnter Kalilauge, säuert die Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen und aus Aetheralkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 243). — Seideglänzende Nädelchen. Schmilzt unter geringer Bräunung bei 265°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Acetylchlorid in das Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$ übergeführt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge auf 170°; es tritt nur theilweise Lösung ein, und Säuren scheiden aus der Lösung wieder den Körper $C_{22}H_{30}O_5$ ab. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt erfolgt Lösung; die mit CO_2 behandelte Lösung liefert, beim Verdunsten, Krusten des in Wasser schwer löslichen Salzes $Ba.C_{22}H_{28}O_5$.

Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$. *B.* Beim Kochen von Camphocarbonsäure oder des Anhydrides $C_{22}H_{30}O_5$ mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 245). Man destillirt das überschüssige Acetylchlorid ab, giefst den Rückstand in Wasser, löst den gefällten Niederschlag in Aether, schüttelt die Lösung mit Wasser, entwässert sie dann mit $CaCl_2$, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Drusenförmig vereinigte, feine Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Kalilauge erst bei 100—120° völlig und wird aus der Lösung, durch Säuren, unverändert ausgefällt. PCl_5 wirkt nicht ein. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Camphersäure.

Chlorid $C_{11}H_{14}Cl_4$ oder $C_{22}H_{28}Cl_8$. *B.* Bei längerem Behandeln von Camphocarbonsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, in der Kälte (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 250). — Lange, trikline Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 45—45,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Sehr beständig, aber nicht destillirbar; verliert schon unterhalb 100° Salzsäure. Wird von Natrium angegriffen, aber nicht von Natriumamalgam. Rauchende Salzsäure ist bei 110° ohne Wirkung. Wasser spaltet bei 100—110° Salzsäure ab und liefert ein Oel, das sich aber wieder mit HCl zu dem Chloride $C_{11}H_{14}Cl_4$ vereinigen lässt.

Verbindung $C_{16}H_{24}O_5 = C_3H_7.C\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\C(CO_2.C_2H_5):C(O.CO_2.C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Man erwärmt 10 Stunden lang 26 g Camphocarbonsäureäthylester mit der Lösung von 3,4 g Natrium in 80 ccm absol. Alkohol und erhitzt dann noch 10 Stunden lang mit 13,5 g $ClCO_2.C_2H_5$ (BRÜHL, *B.* 24, 3392). — Zähflüssig. Siedep.: 179,5—181,5° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,0759 bei 20°/4°. Brechungsvermögen u. s. w.: *B.* 24, 3709. Alkoholisches Kali regenerirt Camphocarbonsäure.

Chlorcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}ClO_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Camphocarbonsäure in (1 Mol.) verdünnter Kalilauge (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 887). — Krystallinische Flocken. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Chlorcampher.

Bromcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}BrO_3$. *B.* Camphocarbonsäure wird lebhaft von Brom angegriffen (SILVA, *B.* 6, 1092). — Krystallpulver; Schmelzp.: 109—110°. Sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Zerfällt, schon beim Kochen mit Alkohol, in CO_2 und Bromcampher. Auch die Salze sind sehr wenig beständig. — $Ba(C_{11}H_{14}BrO_3)_2$ und $Ag.C_{11}H_{14}BrO_3$ sind krystallinische Niederschläge.

5. Methylcamphocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).CO_2H\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$. **Methylester** $C_{13}H_{20}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.CH_3$. *B.* Aus Camphocarbonsäuremethylester, C_2H_5ONa und CH_3J (MINGUIN, *Bl.* [3] 7, 75). — Schmelzp.: 85°; $[\alpha]_D = 17,25°$.

Aethylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 60—61°; $[\alpha]_D = 13,8°$ (M.).

6. Säuren $C_{20}H_{34}O_3$.

1. ***Divalerylendivaleriansäure*** (?). *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäthylester, neben Isovalerylvaleriansäureester u. s. w. (GREINER, *Z.* 1866, 462). $4C_5H_9O_2.C_2H_5 + 6Na = C_{20}H_{33}NaO_3 + 4C_2H_5.ONa + NaOH + H_2$. (Ist wahrscheinlich ein zusammengesetzter Aether.) — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125,5—128,5°. Siedep.: 295°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. — Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es wird durch CO_2 zerlegt. Mit Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen giebt es flockige Niederschläge.

Nach WOHLBRÜCK (*B.* 20, 2339) entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Aethylisovalerat u. a. eine Säure $C_{10}H_{20}O_3$, aber keine Säure $C_{20}H_{34}O_3$.

2. ***Pyrolithofellinsäure.*** *B.* Bei der trockenen Destillation der Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$ (MALAGUTI, SARZEAU, *A.* 44, 289).

3. ***Dichromatinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von Chlorophyllan mit Aetzkali auf 200—250° (HOPPE, *H.* 4, 194). — *D.* Das Reaktionsprodukt wird durch Salzsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure verdampft man mit Alkohol und Soda zur Trockene, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockene und fällt den in Wasser gelösten Rückstand mit $BaCl_2$. — Die freie Säure ist purpurroth und sehr leicht zersetzbar. Ihre ätherische Lösung zeigt charakteristische Absorptionstreifen und ein zweifarbiges Fluoreszenzlicht. Sehr unbeständig; schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein violettschwarzer, in Aether schwer löslicher Körper ab. Derselbe löst sich in Soda und liefert ein Natriumsalz, dessen alkoholische Lösung roth fluorescirt. Beim Schütteln von dichromatinsaurem Baryum mit Aether und verdünnter Salzsäure wird Phylloporphyrin gebildet, ein in verdünnter Salzsäure löslicher und daraus durch Baryt als bräunlich-flockiger Niederschlag fällbarer Körper, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknet. — $Ba(C_{20}H_{33}O_3)_2$. Hellpurpurrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und noch weniger in Alkohol.

XI. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und aufserdem zwei Hydroxyle. Sie entstehen durch Behandeln der zweifach-halogensubstituirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit feuchtem Silberoxyd. $C_nH_{2n-2}Br_2O_2 + Ag_2O + H_2O = C_nH_{2n}O_4 + 2AgBr$. Man erhält sie auch durch Oxydation der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ mit $KMnO_4$, in der Kälte und in 1-procentiger alkalischer Lösung (FITTIG, *B.* 21, 920). $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H + O + H_2O = CH_3.CH(OH).C(OH)(C_2H_5).CO_2H$.

Da in diesen Säuren drei Hydroxyle vorkommen, so verlieren sie, in der Wärme, sehr leicht Wasser. — Die $\beta\gamma$- (und $\gamma\delta$-) Säuren zerfallen, schon in der Kälte und sogar in wässeriger Lösung, in Wasser und ihr Anhydrid. Durch Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser erfolgt diese Spaltung sofort und quantitativ. Die gebildeten Anhydride $C_nH_{2n-2}O_3$ gehen, durch Kochen mit Wasser, nur zum kleinen Theile in die Säuren über; beim Kochen mit Alkalien ist die Umwandlung aber eine vollständige. Die Anhydride werden aus ihrer wässerigen Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Selbst einer alkalischen Lösung werden sie durch Aether entzogen.

Die $\alpha\beta$-Dioxysäuren sind beständig und gehen, durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, nicht in Anhydride über.

1. Glyoxylsäure (Aethandiolsäure) $C_2H_4O_4 = (OH)_2.CH.CO_2H$. *V.* In unreifem Obste (Stachelbeeren) (BRUNNER, CHUARD, *B.* 19, 595). — *B.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 100, 1), Glykol (DEBUS, *A.* 110, 316) oder Glycerin (HEINTZ, *A.* 152, 325)

mit Salpetersäure. Beim Erhitzen von Dichloressigsäureäthylester mit Wasser auf 120° (FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 316); beim Kochen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser (DEBUS, *Z.* 1866, 188; PERKIN und DUPPA, *A.* 112, 24 und *Z.* 1868, 424); ebenso aus dichloressigsaurem Silber (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 581). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromessigsäure mit 10 Thln. Wasser 24 Stunden lang auf 135—140° (GRIMAUX, *Bl.* 26, 483). — Darstellung aus Alkohol: BÖTTINGER, *A.* 198, 206.

Zäher Syrup; krystallisirt, bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in schiefen rhombischen Prismen von der Formel $C_2H_4O_4$ (PERKIN, *B.* 8, 188). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 188. Neutralisationswärme: FORCRAND, *J.* 1885, 175. In Wasser sehr leicht löslich. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Beim Behandeln mit PBr_5 entsteht Dibromessigsäurebromid. Geht beim Behandeln mit Zink, in wässeriger Lösung, in Glykolsäure über. Mit Zinkstaub und verd. Essigsäure entsteht aber Traubensäure. Verhält sich wie eine Säure und ein Aldehyd zugleich: das Calciumsalz reducirt, bei Siedehitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. Es verbindet sich direkt mit NH_3, H_2S und Disulfiten. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Oximidoessigsäure $C_2H_3NO_3$. Die wässerige Lösung des Calciumsalzes giebt mit überschüssigem Kalkwasser einen Niederschlag von basischem Salz $Ca_3(C_4H_5O_8)_2$ (charakteristisch). Derselbe zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Glykolsäure und Oxalsäure (DEBUS). $Ca_3(C_4H_5O_8)_2 = Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2CaC_2O_4 + 2H_2O$. Dieselbe Zerlegung tritt ein beim Kochen von Glyoxylsäure mit Kali (BÖTTINGER, *B.* 13, 1932) oder beim Stehen von Glyoxylsäure mit Blausäure und konc. Salzsäure, in der Kälte (BÖTTINGER, *A.* 198, 209). Uebergiefst man aber trockenes Cyankalium mit Glyoxylsäure und kocht das Produkt mit Baryt, so entsteht Tartronsäure $C_3H_4O_5$. Wird eine Lösung von Calciumglyoxylat mit Anilinoxalat gefällt, so erhält man, nach dem Abfiltriren von CaC_2O_4, eine farblose Flüssigkeit, die beim Kochen oder mehrstündigem Stehen einen hellorangegelben Niederschlag absetzt (PERKIN, DUPPA). In einer wässerigen Lösung von Glyoxylsäure erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylhydrazinglyoxylsäure $C_6H_5.N_2H:CH.CO_2H$ (charakteristisch). Bei der Gährung einer wässerigen Lösung von glycerinsaurem Calcium durch den Bacillus ethaceticus entstehen Aethylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und rechtsdrehende Glycerinsäure, deren Calciumsalz $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$ linksdrehend ist (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 59, 103).

Das krystallisirte Kaliumsalz zerfällt mit Dichloracetylchlorid in KCl, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure; das Wasser ist daher in diesem Salze als Krystallwasser enthalten, und der Glyoxylsäure kommt nicht die Formel $C_2H_4O_4$ zu (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1619). $COH.CO_2K + H_2O + C_2HCl_2O.Cl = KCl + COH.CO.O.CO.CHCl_2 + H_2O = KCl + CHO.CO_2H + CHCl_2.CO_2H$. In der Glyoxylsäure sind zwei Hydroxyle mit einem Kohlenstoffatome verbunden. Es ist daher nicht zu verwundern, dass in vielen Verbindungen dieser Säure eine Abspaltung von H_2O aus dem Moleküle $C_2H_4O_4$ der Säure erfolgt. Mehrere Salze der Glyoxylsäure leiten sich von der Formel $C_2H_2O_3$ ab, die früher allgemein für diese Säure angenommen war. Bei den krystallwasserhaltigen Salzen bleibt es unentschieden, ob alles Wasser blos Krystallwasser ist, z. B. $Ba(C_2HO_3)_2 + 4H_2O = Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$. Die Alkylderivate der Glyoxylsäure lassen die Formel $C_2H_4O_4$ als unzweifelhaft erscheinen.

Salze: DEBUS, *A.* 110, 324. — $NH_4.C_2HO_3$. Krystallkrusten, leicht löslich in Wasser (DEBUS; PERKIN, *B.* 8, 188). — $K.C_2HO_3$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein Oel gefällt, das nach einiger Zeit zu kleinen, undeutlichen Krystallen erstarrt. Luftbeständig; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (Trennung von dichloressigsaurem Kalium) (BECKURTS, OTTO). — $Ca(C_2H_3O_4)_2$. Prismen, löslich in 177 Thln. Wasser bei 8°; in 139,6 Thln. bei 18° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1866, 188). — $Ca(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol als gallertartiger Niederschlag erhalten. Wandelt sich mit der Zeit in das wasserfreie Salz um. Zersetzt sich bei 100° (BECKURTS, OTTO). — $Ca_3(C_4H_5O_8)_2$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 208). — $3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von glyoxylsaurem Ammoniak mit Calciumacetat und NH_3 erhalten. Durch Versetzen einer Lösung von Calciumglyoxylat mit NH_3 bei 50—60° wird dasselbe Salz, wasserfrei, erhalten. — $Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$. — $Zn.C_2H_2O_4 + H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4$. *D.* Durch Fällen des Calciumsalzes mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4 + Pb(C_2HO_3)_2 + NH_3$ (?) — $Cu.C_2H_2O_4 + H_2O$ (FISCHER, GEUTHER). — $Ag.C_2H_3O_4$. — $Ag.C_2HO_3.NH_3$ (?).

$Na.C_2HO_3 + NaHSO_3$. *B.* Aus konc. $NaHSO_3$-Lösung und syrupdicker Glyoxylsäure. — Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 + 3H_2O$ (DEBUS, *A.* 126, 130). — Glyoxylsaures und glykolsaures Calcium $2Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$ (DEBUS, *A.* 100, 9). — Glyoxylsaures und milchsaures Calcium $Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 185,5 Thln. Wasser bei 18,5° (DEBUS, *A.* 126, 133).

Anhydrid der Glyoxylsäure (oder **Polyglyoxylsäure?**) $C_2H_2O_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von bromglykolsaurem Silber mit Aether im zugeschmolzenen Rohr oder von bromglykolsaurem Natrium auf 120—130° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 425). $C_2H_2BrAgO_3 = C_2H_2O_3 + AgBr$. — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, dabei in Glyoxylsäure übergehend; ebenso beim Uebergiefsen mit Ammoniak.

Dichloressigglyoxylsäureanhydrid $C_4H_2Cl_2O_4 = CHCl_2.CO.\overset{-O-}{}CO.CHO$. *B.* Beim Erhitzen von trockenem dichloressigsauren Silber auf 80° (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 586). $2Ag.C_2HCl_2O_2 = 2AgCl + C_4H_2Cl_2O_4$. — Oel; zerfällt bei der Destillation in Dichloressigsäure, CO_2 und Kohle. Wird von Wasser augenblicklich in Glyoxylsäure und Dichloressigsäure gespalten. Liefert mit Alkohol Dichloressigsäureester.

Diäthylätherglyoxylsäure $C_6H_{12}O_4 = (C_2H_5O)_2.CH.CO_2H$. *B.* Aus Perchloräthylen und Natriumäthylat entsteht bei 100—120° diäthylätherglyoxylsaures Natrium, indem zunächst Dichloressigsäureäthylester $CHCl_2.CO_2.C_2H_5$ gebildet wird, welcher durch überschüssiges Natriumäthylat in Diäthylglyoxylat übergeht (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absolutem Alkohol auf 120° bildet sich Diäthylätherglyoxylsäureäthylester (PERKIN, *B.* 8, 188). Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). $2CNH + 4C_2H_6O + 4HCl = C_6H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$. — *D.* des Natriumsalzes: Man löst 10 Thle. Na in 90 Thln. absolutem Alkohol, giefst allmählich 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade und destillirt den Alkohol im Wasserstoffstrome ab. Den Rückstand löst man in H_2O, säuert mit HCl an, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockene und zieht mit kochendem, absolutem Alkohol aus (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167). — Die freie Säure ist ölartig, leicht zersetzbar. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol und Glyoxylsäure. Die Salze sind alle löslich. — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Amorph, zerfliefslich. — $Ag.C_6H_{11}O_4$. In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser (PINNER, KLEIN).

Aethylester $C_8H_{16}O_4 = C_6H_{11}O_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5J bei 100—130° (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167). — Siedep.: 199,2° (korr.); spec. Gew. = 0,994 bei 18°.

Diisobutylätherglyoxylsäure $C_{10}H_{20}O_4 = (C_4H_9O)_2.CH.CO_2H$. *B.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478). — $Ag.C_{10}H_{19}O_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutylester $C_{14}H_{28}O_4 = C_{10}H_{19}O_4.C_4H_9$. Oel. Siedep.: 250—252° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478).

2. Propandiolsäuren $C_3H_6O_4$.

1. ***αβ-(gewöhnliche) Glycerinsäure, 2,3-Propandiolsäure*** $C_3H_6O_4 = OH.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von wässerigem Glycerin mit Salpetersäure (DEBUS, *A.* 106, 79; SOKOLOW, *A.* 106, 95), daher auch bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 109, 122). Beim Erhitzen von 1 Vol. Glycerin und 20 Vol. Wasser mit (vier Atomen) Brom auf 100° (BARTH, *A.* 124, 341). Beim Erwärmen von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit Wasser (MELIKOW, *B.* 13, 273). Beim Behandeln von α-Chlormilchsäure (S. 559) mit Ag_2O (MELIKOW, *B.* 13, 272) und ebenso aus β-Chlormilchsäure (FRANK, *A.* 206, 348). Beim Erwärmen von αβ-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ mit überschüssigem Silberoxyd (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 238). — *D.* Man mischt (in einer Röhre oder einem Cylinder) 50 g Glycerin mit 50 g Wasser und lässt durch eine Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure darunter fliefsen. Das Gemenge bleibt 3—4 Tage in der Kälte stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90 g verdunstet. Den erhaltenen Syrup lässt man längere Zeit stehen, wobei noch langsam Gasentwickelung stattfindet. Dann giebt man (auf jede Röhre) $^2/_3$ Liter Wasser und 133,3 g Bleiweifs hinzu, lässt 1 Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man filtrirt und benutzt die von dem ausgeschiedenen Bleisalz abfiltrirte Lauge zum wiederholten Ausziehen des Rückstandes (MULDER, *B.* 9, 1902). Das Bleisalz wird in heifsem Wasser gelöst und durch H_2S zerlegt. Um rasch kleine Mengen Glycerinsäure darzustellen, erwärmt man Glycerin mit überschüssigem Barythydrat nnd trägt HgO ein (BÖRNSTEIN, *B.* 18, 3357).

Dicker Syrup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 192. Neutralisationswärme (durch Natron) = 12,127 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 163). Bei zehnstündigem Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid $C_3H_4O_3$, eine zähe, weiche Masse, die, beim Behandeln mit Basen, wieder in Glycerinsäure übergeht (DEBUS). Bei der trockenen Destillation von Glycerinsäure gehen zunächst Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure

über, dann folgen Brenzweinsäure, neben CO_2 (MOLDENHAUER, *A.* 131, 323), und einer syrupförmigen Säure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 196, 92). Beim Destilliren der Säure mit $KHSO_4$ entsteht hauptsächlich Brenztraubensäure (ERLENMEYER, *B.* 14, 321). Beim Kochen von Glycerinsäure mit sehr koncentrirter Kalilauge werden Oxalsäure und Milchsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Aetzkali erhält man Ameisensäure und Essigsäure (DEBUS, *A.* 109, 228). Beim Behandeln von Glycerinsäure mit PJ_2 oder mit konc. wässeriger Jodwasserstoffsäure entsteht β-Jodpropionsäure (BEILSTEIN, *A.* 120, 226). PCl_5 erzeugt das Chlorid $CH_2Cl.CHCl.COCl$. Anhaltend mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, entsteht Chlormilchsäure und dann αβ-Dichlorpropionsäure. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des glycerinsauren Kalks wird entweder wesentlich Essigsäure und daneben wenig Weingeist und Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 12, 474; 16, 844), oder Ameisensäure, neben wenig Essigsäure und etwas Alkohol (FITZ, *B.* 13, 1312) gebildet.

Glycerinsäure ist optisch-inaktiv. Bleibt aber glycerinsaures Ammoniak mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen) einige Wochen lang stehen, so wird linksdrehende Glycerinsäure gebildet (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 2720). Bei der Gährung von glycerinsaurem Kalk durch den Bacillus ethaceticus entsteht Rechtsglycerinsäure (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 59, 96). Ihr Salz $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ ist linksdrehend und krystallisirt in monoklinen (TUTTON, *Soc.* 59, 234) Prismen.

$NH_4.C_3H_5O_4$. Strahlige Krystalle, zerfließlich (DEBUS). — $K.C_3H_5O_4 + C_3H_6O_4$. Kleine Krystalle (D.). — $Mg(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (GARZAROLLI, *A.* 182, 193). — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Krusten, ähnlich dem milchsauren Calcium, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (D.; SOKOLOW). — $Sr(C_3H_5O_4)_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt (G.). — $Ba(C_3H_5O_4)_2$. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, nicht in Alkohol (S.). — $Zn(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (D.). — $Cd(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen (BARTH). — $Pb(C_3H_5O_4)_2$. Harte Krystallkrusten, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D.). — $Mn(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (G.). — $Cu(C_3H_5O_4)_2$. Blaue, mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, nicht in Alkohol (HUPPERT, *Chem. Centralbl.* 1863, 835; GARZAROLLI). — $Ag.C_3H_5O_4$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser); unlöslich in Alkohol (MELIKOW, *Ж.* 13, 220).

Aethylester $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol auf 170—190° (HENRY, *B.* 4, 706). — Siedep.: 230—240°. Spec. Gew. = 1,193 bei 6°. Salpeterschwefelsäure verwandelt den Ester in ein Dinitrat $C_2H_5(C_3H_3O_2)(NO_3)_2$, das ein in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

Glycerinsäureanhydrid $C_3H_4O_3$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure (SOKOLOW, *B.* 11, 679). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Alkohol und kochendem Aether. Löslich in 646,8 Thln. kochenden Wassers. Geht durch Wasser sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über.

Die **Oxyakrylsäure** (s. S. 584) ist gleichfalls ein Anhydrid der Glycerinsäure.

2. ***Isoglycerinsäure.*** *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Kochen von Peroxyprotsäure (Oxydationsprodukt des Eiweißes durch $KMnO_4$) mit Barytwasser (MALY, *M.* 9, 274). — $Ba(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Verliert, bei 100° das Krystallwasser; bei 200° hinterbleibt das Salz $Ba(C_3H_3O_3)_2$.

3. ***αα-Glycerinsäure, 2, 2-Propandiolsäure*** $CH_3.C(OH)_2.CO_2H$. **Trichlor-αα-Glycerinsäure** $C_3H_3Cl_3O_4 = CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben Tricarballylsäure (SCHREDER, *A.* 177, 282). Beim Behandeln von Trichloracetylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1938). $CCl_3.CO.CN + 3H_2O = C_3H_3Cl_3O_4 + NH_3$. — *D.* Man löst 1 Thl. Gallussäure und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. Wasser von 90° in einer Schale und trägt allmählich 14 Thle. käufliche Salzsäure ein. Durch Schütteln mit Aether wird die Trichlorglycerinsäure ausgezogen (Ausbeute $^1/_{20}$ Thl.), zurück bleibt die Tricarballylsäure. — Man erhitzt das Amid der Trichlorglycerinsäure mit dem 6—8fachen Gewicht an Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf 100°, im Rohr, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die freie Säure wird aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (CLAISEN, ANTWEILER). — Lange, flache Nadeln, Schmelzp.: 102°. Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; löst sich in CS_2, Benzol und $CHCl_3$ nur bei Siedehitze; unlöslich in Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Chloroform und Oxalsäure. $C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4$. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure gebildet. — $Na.C_3H_2Cl_3O_4 + H_2O$ (?). Prismen (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 198. — $Ca(C_3H_2Cl_3O_4)_2$ und $Ba(C_3H_2Cl_3O_4)_2$ krystallisiren in Nadeln, lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser (S.). Das im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Baryumsalz ist wasserfrei.

3. Säuren $C_4H_8O_4$.

1. ***Buttersäurederivat.*** *B.* Aus zweifach-gebromter Buttersäure und Silberoxyd (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 179). — Dickes Oel, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird, beim Erwärmen mit Silberoxyd, zu Oxalsäure oxydirt.

$Ca(C_4H_7O_4)_2$. Blättchen, unlöslich in Alkohol. — $Zn(C_4H_7O_4)_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser.

2. ***αβ-Dioxybuttersäure (β-Methylglycerinsäure, 2,3-Butandiolsäure)*** CH_3.CH(OH).CH(OH).$CO_2H + H_2O$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von αβ-Dibrombuttersäure mit Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 390). Bei 5—8stündigem Erhitzen von β-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ (S. 590) mit Wasser, im Rohr, auf 100° (MELIKOW, *A.* 234, 208). Man verdunstet die Lösung und wäscht die nach langem Stehen krystallisirende Säure mit Aether. Bei der Oxydation einer alkalischen (1 procentigen) Lösung von Crotonsäure bei 0° durch $Ba(MnO_4)_2$ (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 8). — Lange, dünne Prismen, die über H_2SO_4 verwittern (F., K.). Die entwässerte Säure schmilzt bei 74—75°. Die im Vakuum bei 35° entwässerte Säure verliert bei 100° langsam 1½ Mol. H_2O. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Salze: MELIKOW. — $Ca(C_4H_7O_4)_2$ (bei 120°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle (F., K.). Unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. Scheidet sich aus warmer, wässeriger Lösung in Warzen ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 1,45 Thle. Salz (F., K.).

Aethylester $C_6H_{12}O_4 = C_4H_7O_4.C_2H_5$. Siedet unter partieller Zersetzung bei 225 bis 230° (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2055).

Anhydrid $C_4H_6O_3$ s. β-Methylglycidsäure S. 590.

3. ***β-Methylisoglycerinsäure*** CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H. *B.* Durch Erhitzen von β-Methylisoglycidsäure mit Wasser, im Rohr, auf 100° (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 266, 376). — Prismen. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — $K.\bar{A} + H_2O$. Krystallkörner (aus Weingeist). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallkörner. Schmilzt nicht bei 150°. — $Ag.\bar{A}$. Prismen (aus heißem Wasser). Sehr beständig.

Anhydrid $C_4H_6O_3$ s. β-Methylisoglycidsäure S. 590.

4. ***Butylglycerinsäure (βγ-Dioxybuttersäure, 3,4-Butandiolsäure)*** CH_2(OH).CH(OH).$CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl in eine 50° warme Lösung von 1 Thl. KCN in 3 Thln. Wasser bildet sich Cyanhydrin $C_3H_5(OH)_2$.CN. Die Lösung wird 6 Stunden lang mit verdünnter HNO_3 (1 Thl. Säure, 5—6 Thle. Wasser) gekocht und dann im Wasserbade verdunstet. Durch Alkohol wird dann Dioxybuttersäure ausgezogen (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 104). Bei der Oxydation von Isocrotonsäure durch $Ba(MnO_4)_2$ (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 16). — Dickes Oel; geht schon bei 100° in ein Anhydrid $C_8H_{10}O_5$ über. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aceton; unlöslich in Aether. Die Salze krystallisiren schwer. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Glasartig. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $Ba(C_4H_7O_4)_2$ (bei 120°). Gummiartig; wird durch Alkohol gefällt. — Die Säure wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 5,1 Thle. Salz. Beim Kochen mit Wasser bildet sich ein Silberspiegel. Unlöslich in Alkohol.

5. ***Dioxyisobuttersäure (α-Methylglycerinsäure, 2-Methyl-2,3-Propandiol-1-Säure)*** $CH_2(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ (S. 590) mit Wasser auf 100° (MELIKOW, *A.* 234, 218). Man verdunstet die wässerige Lösung und befördert die Krystallisation des hinterbleibenden Syrups durch Zusatz von wenig Aether. Auch die Salze der Methylglycidsäure gehen, beim Erwärmen mit Wasser, in Salze der Dioxyisobuttersäure über. — Langsam krystallisirender Syrup. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, dünne Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt.

Anhydrid $C_4H_6O_3$ s. α-Methylglycidsäure S. 590.

4. Säuren $C_5H_{10}O_4$.

1. ***γδ-Dioxyvaleriansäure, 4,5-Pentandiolsäure*** OH.CH_2.CH(OH).$CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer einprocentigen, alkalischen Lösung von Allylessigsäure bei 0° mit (1 Mol.) $KMnO_4$ (FITTIG, URBAN, *A.* 268, 33). Bei 20stündigem Kochen von γδ-Dibromvaleriansäure mit 20 Thln. Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 103; FITTIG, URBAN,

A. 268, 61). — Zerfällt rasch, namentlich in Gegenwart von etwas HCl, in Wasser und das Anhydrid. — Ca.$\bar{A}_2$. Krusten. Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$. Amorph. — Ag.$\bar{A}$. Glänzende Blättchen.

Anhydrid $C_5H_8O_3$. Bleibt bei -10^0 flüssig. Siedep.: 300—301° (FITTIG, URBAN). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether.

2. ***Dimethylglycerinsäure, 2-Methyl-2, 3-Butandiol-1-Säure*** $CH_3.CH(OH).C(CH_3, OH).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_5H_8O_3$ (s. u.) dieser Säure entsteht beim Versetzen von α-Methyl-α- oder β-Chloroxybuttersäure $C_5H_9ClO_3$ mit alkoholischem Kali (MELIKOW, *A.* 234, 228). Das Anhydrid erhitzt man 8—10 Stunden lang mit Wasser auf 99°. Das Anhydrid entsteht auch beim Versetzen von α-Chlor-β-Oxyvaleriansäure (Schmelzp.: 103°) (dargestellt aus Angelikasäure und HClO) mit alkoholischem Kali (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 257, 127; 266, 378). — Prismen. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_5H_9O_4$. Entsteht bei 14—15 stündigem Erhitzen des Kaliumsalzes des Anhydrides mit Wasser. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. — Ag.$\bar{A}$. Amorph. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

Anhydrid (**αβ-Dimethylglycidsäure, Oxytiglinsäure**) $C_5H_8O_3 = CH_3.\overset{-O-}{CH.C}(CH_3).CO_2H$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von α- oder β-Methylchloroxybuttersäure mit alkoholischem Kali, bis zu alkalischer Reaktion, filtrirt die noch warme Lösung und fällt das Filtrat mit Aether. Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (MELIKOW). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Dimethylglycerinsäure und mit HCl zu α-Methyl-β-Chlor-α-Oxybuttersäure. — $K.C_5H_7O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 16° 2,03 Thle. (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 257, 128). — Mg.$\bar{A}_2$ (bei 120°). — Ca.$\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafelförmige Prismen (M., P.). — Ba.$\bar{A}_2$. Amorph. — Ag.$\bar{A}$. Kleine Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 177—178°; spec. Gew. = 1,0377 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient = $0,0_3827$ (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2054).

5. Säuren $C_6H_{12}O_4$.

1. ***Dioxycapronsäure, 2-Methyl-2, 3-Pentandiol-1-Säure*** $CH_3.CH_2.CH(OH).C(OH, CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ durch Sauerstoff, Ag_2O oder Chromsäuregemisch; beim Kochen von Dibrommethylpropylessigsäure $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$ mit 30 Thln. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 65, 82). — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schmelzp.: 150,7—152,5° (kor.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Krystallinische, krümelige Masse. — Das Zn-, Cd-, Pb- und Cu-Salz sind amorph, firnissartig.

2. ***Dioxycapronsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Behandeln einer einprocentigen alkalischen Lösung von Hydrosorbinsäure, bei 0°, mit (1 Mol.) $KMnO_4$ entstehen 2 Säuren $C_6H_{12}O_4$ (FITTIG, HILLERT, *A.* 268, 39). Man bindet die erhaltenen Säuren an Baryt und trennt die Baryumsalze durch Alkohol. Hierbei löst sich das Salz der Isodioxycapronsäure. — Die freie Säure zerfällt rasch in H_2O und das Anhydrid. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkalien, theilweise in Isodioxycapronsäure um. — Ca.$\bar{A}_2$. Warzen. — Ba.$\bar{A}_2$. Glänzende Krystalle. — Ag.$\bar{A}$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Anhydrid $C_6H_{10}O_3$. Bleibt bei -18^0 flüssig; destillirt nicht unzersetzt (FITTIG, HILLERT). Mit Wasser mischbar.

3. ***Isodioxycapronsäure.*** *B.* Siehe Dioxycapronsäure Nr. 2 (FITTIG, HILLERT, *A.* 268, 42). Entsteht auch bei langem Kochen von Dibromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit viel Wasser (FITTIG, HILLERT, *A.* 268, 68). — Die freie Säure zerfällt, beim Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser, völlig in Wasser und das Anhydrid. — Ca.$\bar{A}_2$ (bei 120°). Amorph. Leicht löslich in Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 120°). Amorph.

Anhydrid $C_6H_8O_3$. Dickflüssig. Mit Wasser mischbar.

4. ***Hexerinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Dibromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{10}Br_2O_2$ (aus Aethylcrotonsäure und Brom) mit (5 Thln.) Wasser auf 100°, im Rohr (FITTIG, *A.* 200, 38). Das Reaktionsprodukt wird vom gebildeten Oele C_5H_9Br abgegossen, durch Destillation etwas Aethylcrotonsäure entfernt und der Rückstand anhaltend mit Aether geschüttelt. — Kleine Nadeln oder sehr kurze, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, fast un-

löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn. — Das Calciumsalz ist äufserst leicht löslich in Wasser und trocknet zum dicken Gummi ein. — Das Baryumsalz ist ein dicker Syrup. — $Cu(C_6H_{11}O_4)_2 + xH_2O$. Feine, hellblaue Nadeln. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in ein hellblaues, in Wasser ganz unlösliches, basisches Salz.

5. ***Isohexerinsäure, 3,4-Pentandiol-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).C(OH)(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer einprocentigen, alkalischen Lösung von α-Aethylcrotonsäure, bei 0°, durch 1 Mol. $KMnO_4$ (FITTIG, RÜR, *A.* 268, 22). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Amorph. Ungemein löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinisch.

6. Säuren $C_7H_{14}O_4$.

1. ***2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-Säure*** $OH.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3,OH).CO_2H$.
Trimethyloxybutylaktid $C_7H_{12}O_3$ (s. Anhydrid der Amidotrimethyloxybuttersäure) ist als das Anhydrid einer Säure $C_7H_{14}O_4$ aufzufassen.'

2. ***Acetonoxyisobuttersäure.*** Siehe Aceton.

7. Säuren $C_8H_{16}O_4$.

1. ***Dioxypropylessigsäure, 2,6-Heptandiol-4-Methylsäure*** $[CH_3.CH(OH).CH_2]_2CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von dioxypropylmalonsaurem Baryum (HJELT, *A.* 216, 70). $Ba.C_9H_{14}O_6 + H_2O = BaCO_3 + C_8H_{16}O_4$. — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen, sofort in Wasser und das Anhydrid $C_8H_{14}O_3$. — $Ba(C_8H_{15}O_4)_2$ (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid $C_8H_{14}O_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH\left\langle\begin{matrix}CO.O\\ CH_2.\dot{C}H.CH_3\end{matrix}\right.$. Dicke Flüssigkeit, die bei —13° nicht erstarrt (HJELT). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig.

2. ***Methylisobutylglycerinsäure, 2-Methyl-4,5-Hexandiol-4-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH, CO_2H).CH(OH).CH_3$. *B.* Entsteht, neben Heptinsäure $C_7H_{10}O_2$ und andern Körpern, durch Behandeln von gebromtem Isobutylacetessigsäureäthylester $C_8H_{12}BrO_3.C_2H_5$ (S. 609) mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 445). — Flüssig. Giebt beim Erhitzen gummiartige Anhydride. Ziemlich löslich in Wasser, namentlich in heifsem. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

8. Dioxyundekylsäure $C_{11}H_{22}O_4$.

B. Bei 10 Minuten langem Behandeln einer alkalischen Lösung von Undekylensäure mit Chamäleonlösung (von 1,5%) (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 950). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und in kaltem Benzol.

9. Säuren $C_{16}H_{32}O_4$.

1. ***Dioxypalmitinsäure.*** *B.* Bei anhaltendem Kochen von Dibrompalmitinsäure $C_{23}H_{30}Br_2O_2$ (Hypogäsäurebromid) mit Silberoxyd und Wasser oder bei 24 stündigem Kochen von Oxyhypogäsäure (erstes Produkt der Einwirkung von Ag_2O auf Dibrompalmitinsäure) mit Kalilauge (SCHRÖDER, *A.* 143, 36). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{16}H_{31}O_4)_2$. Kleine Körner, schwer löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

2. Eine bei 57° schmelzende ***Säure*** $C_{16}H_{32}O_4$ entsteht, neben vielen anderen Säuren, beim Behandeln von Palmitinsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (GRÖGER, *M.* 8, 497).

3. ***Turpetholsäure.*** Siehe Turpethin (Glykoside).

10. Säuren $C_{18}H_{36}O_4$.

1. ***Dioxystearinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ mit Kalilauge (OVERBECK, *A.* 140, 72). Bei der Oxydation von 168 g Oelsäure, gelöst in 50 g KOH und 4 l Wasser durch 168 g $KMnO_4$ (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 304; GRÖGER, *B.* 18, 1268; 22, 620). — Krystallblätter, aus rhombischen Tafeln bestehend. Schmelzp.: 136,5° (SAYTZEW); 125—125,5° (GRÖGER). Es enthalten 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 19° 0,59 Thle., in absol. Aether bei 18° 0,19 Thle. (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] 40, 244). Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung einer Säure $C_{18}H_{34}O_3$ (?) (S.).

Liefert, beim Erhitzen mit PJ_3 und Wasser, Jodstearinsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entstehen Caprylsäure, Korksäure und Azelaïnsäure (SP.).

Salze: SAYTZEW. — $Na.C_{18}H_{35}O_4$. — K.Ā. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ fällt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in grofsen Blättern (rhombische Tafeln), aus koncentrirten Lösungen in Körnern aus (O.). — $Ba.\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol (O.). — $Zn.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Methylester $C_{19}H_{38}O_4 = C_{18}H_{35}O_4.CH_3$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 105 bis 106,5° (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] 40, 245). Es enthalten 100 Thle. der Lösung: in absol. Alkohol bei 18,5° 3,34 Thle., in absol. Aether bei 19° 1,03 Thle.

Aethylester $C_{20}H_{40}O_4 = C_{18}H_{35}O_4.C_2H_5$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 98,8° bis 100° (SPIRIDONOW). Es enthalten 100 Thle. der Lösung: in absol. Alkohol bei 18° 4,72 Thle., n absol. Aether bei 18° 1,75 Thle.

Diacetyldioxystearinsäure $C_{22}H_{40}O_6 = C_{18}H_{34}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 10 stündigem Kochen von Dioxystearinsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] 40, 240). — Syrup. Löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Dioxystearidinsäure.*** *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Elaïdinsäure mit $KMnO_4$ (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 315). Schmelzp.: 99—100°. — Na.Ā. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

3. ***Paradioxystearinsäure.*** *B.* Aus dem Bromid $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ der Isoölsäure und Ag_2O, in der Wärme (M., K., A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 37, 276). Beim allmählichen Eingiefsen von 40 g $KMnO_4$, gelöst in 1500 g Wasser, in die Lösung von 40 g Isoölsäure (Schmelzp.: 44°) in 1000 g H_2O und 20 g KHO (M., K., A. S.). — Krystallpulver. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von KJ in eine Jodstearinsäure übergeführt, welche von Sn + HCl zu Stearinsäure reducirt wird. — Na.Ā. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag.

II. Säuren $C_{22}H_{44}O_4$.

1. ***Dioxybehensäure.*** *B.* Beim Kochen von Oxyerucasäure $C_{22}H_{42}O_3$ mit Kalilauge (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 53). Bei 10 Minuten langem Stehen einer Lösung von 30 g Erucasäure in 36 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) mit 2 l Wasser und 2 l Chamäleonlösung (von 1,5%) (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 948; URWANZOW, *J. pr.* [2] 39, 336). — Kleine Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (H.); 132—133° (H., GR.). Molek. Verbrennungswärme = 3230,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 382). In kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heifsem. Unlöslich in kaltem Aether.

Salze: URWANZOW. — $Na.C_{22}H_{43}O_4$. Krystallkörner, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 205°. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ba(C_{22}H_{43}O_4)_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). — Ag.Ā.

2. ***Isodioxybehensäure.*** *B.* Beim Behandeln von Brassidinsäure mit Chamäleonlösung bei 80° (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* 10, 196). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die meisten Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind zweibasisch und nach der Formel $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ zusammengesetzt. Doch giebt es auch einbasisch-dreiatomige (Dialdansäure $C_8H_{14}O_4$), einbasisch-zweiatomige und einbasisch-einatomige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ entstehen: 1. aus den Bromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ durch Behandeln mit Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Cyanids (Nitrils) mit Säuren oder Alkalien. $C_nH_{2n}(CN)_2 + 4H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + 2NH_3$. — 2. Aus den Cyanfettsäuren beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. $C_nH_{2n-1}(CN)O_2 + 2H_2O = C_nH_{2n-1}O_2(CO_2H) + NH_3$. — 3. Aus den jodirten (oder bromirten) Fettsäuren beim Erhitzen mit Silberpulver. $2C_3H_5JO_2 + 2Ag = C_6H_{10}O_4 + 2AgJ$. — 4. Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit rauchender Salpetersäure. — 5. Bei der Oxydation von Fetten oder höheren Fettsäuren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), und zwar geben die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ als höchstes Oxydationsprodukt Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die andern Säuren (Ricinolsäure, Oelsäure, Leinölsäure u. s. w.) Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$. Daneben entsteht ein wesentlich aus Nitrocaprinsäure bestehendes Oel (ARPPE, Z. 1865, 295). — 6. Bei der Oxydation der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ durch verdünnte Salpetersäure. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$

$+ O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$. — 7. Beim Zerlegen der zweibasischen Ketonsäureester $C_nH_{2n-4}O_5$ durch sehr koncentrirte Kalilauge. $C_2H_3O.CH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ / $CO_2.C_2H_5$ $+ 3KHO = CO_2K.CH_2.CH(CH_3).CO_2K + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$. — 8. Durch Erhitzen von drei- und vieratomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, $C_nH_{2n-2}O_6$ mit Jodwasserstoffsäure. $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + 2HJ = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O + J_2$. — 9. Durch Anlagern von Wasserstoff (Behandeln mit Natriumamalgam) an die ungesättigten, zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. — 10. Durch Einführung von (1 oder 2) Alkoholradikalen C_nH_{2n+1} in Malonsäure. Die Ester dieser Säure entwickeln mit Natrium Wasserstoff und liefern ein Natriumderivat, in welchem, durch Behandeln mit Alkyljodiden, das Natrium gegen 1 Alkyl ausgewechselt werden kann.

1. $CH_2.(CO_2.C_2H_5)_2 + Na = H + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$.
2. $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5J = CH(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2 + NaJ$.

Aus dem Monoalkylmalonsäureester kann, durch erneute Behandlung mit Natrium und Alkyljodid, ein Dialkylmalonsäureester [z. B. $C(CH_3)(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$] gebildet werden. Dasselbe geschieht beim Erhitzen der Baryumsalze jener Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ mit Natriummethylat oder $C_2H_5O.Na$ (Mai, *B.* 22, 2136).

Bei der Darstellung von alkylirten Malonsäureestern wendet man nicht freies Natrium, sondern eine Lösung (der theoretischen Menge) dieses Metalls in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols an. Der Malonsäureester wird mit diesem Natriumäthylat vermischt, das Alkyljodid hinzugegeben (bei der Darstellung von Dialkylmalonsäureestern wendet man 2 Mol. C_2H_5ONa an und giebt beide Moleküle des Alkyljodids sofort hinzu), das Gemisch digerirt, bis die alkalische Reaktion desselben verschwunden ist, und dann der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande setzt man Wasser, hebt den alkylirten Malonsäureester ab und schüttelt die wässerige Schicht mit Aether. Der alkylirte Malonsäureester wird durch koncentrirte Kalilauge verseift (die Monoalkylmalonsäureester verseifen sich leichter wie die Dialkylmalonsäureester), die Lösung mit HCl neutralisirt, dann mit $CaCl_2$ gefällt und das Calciumsalz durch HCl zerlegt. Die freie Säure zieht man durch Aether aus (Conrad, *A.* 204, 129). Die Ester der monoalkylirten Malonsäuren liefern mit Chlor leicht Monochlorderivate $R.CCl(CO_2.R)_2$, welche durch Basen in Salzsäure und alkylirte Tartronsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ zerfallen; mit alkoholischem Ammoniak geben sie Amide der gechlorten Alkylmalonsäuren (Conrad, *B.* 14, 619).

11. Durch Elektrolyse der Kalisalze der Monoäthylester entstehen aus den niederen Gliedern der Säurereihe $C_nH_{2n-2}O_4$ die höheren Homologen (Brown, Walker, *A.* 261, 110). $2(CO_2.C_2H_5).R''.CO_2.K = (CO_2.C_2H_5).R''.R''.CO_2.C_2H_5 + 2CO_2 + K_2$. So entsteht aus dem Salze des Malonsäureesters $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2K$ — Bernsteinsäureester und aus dem Kalisalze des Bernsteinsäuremonoäthylesters — Adipinsäureester.

Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind fest, krystallinisch und meist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen gehen sie entweder unter Abgabe von Wasser in ein Anhydrid über, oder — und zwar diejenigen, welche die beiden Carboxyle an demselben Kohlenstoffatome haben — sie zerfallen in CO_2 und eine Fettsäure. $C_nH_{2n}(CO_2H)_2 = CO_2 + C_nH_{2n+1}.CO_2H$.

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CO\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O. \qquad \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H(CO_2H)_2\end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix}$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid — Isobernsteinsäure — Propionsäure.

In gleicher Weise werden Malonsäure und die Säuren $R.CH(CO_2H)_2$ durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55) zerlegt. Sie entwickeln damit, schon in der Kälte, 2 Mol. CO_2, während Säuren $RR_1C(CO_2H)_2$ davon nicht angegriffen werden (Franchimont, *R.* 4, 394).

Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen, wie es scheint, alle zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, in wässeriger Lösung, in CO_2 und eine Fettsäure (Seekamp, *A.* 122, 113; 133, 253).

Beim Glühen mit Baryt BaO zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. $C_6H_{12}(CO_2H)_2 = 2CO_2 + C_6H_{14}$.

Die Derivate zweibasischer Säuren sind im Allgemeinen gleicher Art, wie jene der einbasischen. Die Eigenthümlichkeiten der ersteren werden nur bedingt durch die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen. So erhält man die Säurechloride nur bei Anwendung von 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. der Säure. $C_2H_4.(CO.OH)_2 + 2PCl_5 = C_2H_4.(COCl)_2 + 2POCl_3 + 2HCl$. Wendet man blos 1 Mol. PCl_5 an, so entsteht das Säureanhydrid: $C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4.(CO)_2O + POCl_3 + 2HCl$. Das PCl_5 wirkt dann blos wasserentziehend.

Die Säureanhydride entstehen auch (nicht immer — siehe oben) beim Erhitzen der Säure für sich oder beim Behandeln derselben mit P_2O_5. Ferner bei der Einwirkung von Acetylchlorid (Benzoylchlorid u. s. w.) auf die Säuren oder deren Salze (GERHARDT, CHIOZZA; HEINTZ). $C_2H_4(CO_2)_2Ba + 2C_2H_3O.Cl + C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_3O)_2O + BaCl_2$ (vgl. ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326 u. 1883). Oder auch: $C_2H_4(COCl)_2 + 2Na.C_2H_3O_2 = C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_3O)_2O + 2NaCl$. Als sehr geeignet zur Darstellung von Säureanhydriden zweibasischer Säuren überhaupt, erweist sich die Behandlung der Säuren mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 7) oder noch besser das Behandeln der Chloride der zweibasischen Säuren mit entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 17). $C_4H_4O_2.Cl_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4O_3 + 2HCl + CO + CO_2$. Diese Reaktionen beruhen offenbar auf dem Umstande, dass zweibasische Säuren keine gemischten Anhydride bilden, oder dass diese äufserst unbeständig sind und sofort in ihre Komponenten zerfallen. Um Anhydride zweibasischer Säuren von einem Gehalte an Säurehydrat zu befreien, behandelt man sie mit Chloroform, welches nur die Anhydride löst. Die Chloroformlösung wird in einem Paraffin enthaltenden Exsiccator verdunstet (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 9).

Die Säureanhydride gehen, durch Verreiben mit rauchender Salzsäure, in die entsprechenden Säuren über (VOLHARD, *A.* 267, 51) $\begin{matrix}CH_2.CO\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>O + HCl + H_2O = \begin{matrix}CH_2.COCl\\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix} + HCl$. Ebenso wirkt KCN-Lösung: $C_4H_4O_3 + KCN + H_2O = C_4H_5KO_4 + HCN$. Anhydride von Alkoholsäuren (z. B. $CH_3.\overline{CH.CO}$ mit $-O-$) werden weder durch rauchende Salzsäure, noch durch KCN-Lösung verändert.

Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ durch rauchende Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ erhalten, die man als Halbaldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachtet hat. Durch Bromwasser gehen sie, in der That, in Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Merkwürdigerweise werden sie aber von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, was nicht für ihre Aldehydnatur spricht.

$\alpha\beta$-Ketonsäuren verbinden sich mit den Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Essigsäureanhydrid) unter Wasseraustritt. $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CO_2H.C_6H_6O.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$. In Gegenwart von Essigsäureanhydrid verbinden sich bernsteinsaures oder brenzweinsaures Natrium mit Aldehyden zu γ-Oxysäuren (mit 5 Atomen Sauerstoff).

Die Aetherifikation der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ geht genau in der gleichen Weise vor sich, wie jene der einbasischen Säuren, obgleich hier die Verhältnisse scheinbar komplicirter liegen, da die zweibasischen Säuren mit Alkoholen nicht nur Säureester, sondern auch Estersäuren liefern. Betrachtet man aber nur die, innerhalb einer gewissen Zeit, mit einem Alkohol in Verbindung getretene Säuremenge, so ergiebt sich z. B. bei der Vereinigung von Isobutylalkohol mit

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
Bernsteinsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$	42,94	70,18
Normale Brenzweinsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	50,21	73,91
Gewöhnliche Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$	42,85	73,52.

Der Grenzwerth für die beiden isomeren Brenzweinsäuren ist also derselbe, die Anfangsgeschwindigkeit ist aber bei der normalen Brenzweinsäure gröfser, als bei der gewöhnlichen, weil diese ein Carboxyl an sekundär gebundenem Kohlenstoff enthält, in der normalen Pyroweinsäure aber beide Carboxyle an primär gebundenem Kohlenstoff hängen (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 522).

Die Kaliumsalze der Monoalkylester entstehen durch Erwärmen der Dialkylester mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. Kaliumacetat (CLAISEN, *B.* 24, 127). $C_2O_4(C_2H_5)_2 + K.C_2H_3O_2 = K.C_2O_4(C_2H_5) + C_2H_3O_2.C_2H_5$.

Schmelzpunkte der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$: BAEYER, *B.* 10, 1286; HENRY, *Bl.* 43, 616.

Löslichkeit der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in Wasser: HENRY, *Bl.* 43, 615.

Elektrische Leitfähigkeit der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$: BISCHOFF, WALDEN, *B.* 23, 1950; WALKER, *Soc.* 61, 700.

1. Oxalsäure (Aethandisäure) $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.CO_2H + 2H_2O$.

V. Selten im freien Zustande (in Boletus sulfureus), meist an Basen gebunden in vielen Pflanzen. Als Ammoniaksalz im Guano. Als Natriumsalz in Salsola- und Salicorniaarten. An Kali gebunden (als Kleesalz) in Oxalis acetosella, Rumex acetosa u. a. Calciumoxalat finden sich in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrübe, Iris florentina...), in Lichenarten u. s. w.; ferner in einigen Blasen- und Nierensteinen

(„Maulbeersteine"), in Harnsedimenten, im Harne der Carnivoren, im Menschenharn, besonders nach dem Genuss von Sauerampfer und moussirenden Getränken; in den Exkrementen der Raupen u. s. w. und als Mineral (WHEWELLIT). Oxalsaures Eisenoxydul (Humboldtin) ist in Braunkohlenlagern aufgefunden worden. — *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, besonders Zuckerarten, Kohlenhydrate (z. B. Cellulose), Pflanzensäuren. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Citronen-, Ameisen-, Weinsäure) von Holz und von Glykol mit Aetzkali. Bei raschem Erhitzen von Natriumformiat, unter Luftabschluss, auf über 400° entsteht sehr viel Oxalat, neben etwas Carbonat (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1513). Aus C_2Cl_6 und (8 Mol.) festem Kali bei 210—220° (GEUTHER, *A.* 111, 174). Beim Erhitzen von Natrium- (oder Kalium-) Amalgam im CO_2-Strome auf 360° (DRECHSEL, *A.* 146, 140). $2CO_2 + 2Na = Na_2.C_2O_4$. Beim Stehen einer wässerigen Cyanlösung entsteht oxalsaures Ammoniak. $(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$. Cyan, mit wässeriger Aldehydlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246) oder mit koncentrirter Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 66) in Berührung, geht in Oxamid über. Cyangas in, mit HCl gesättigten, absoluten Alkohol geleitet, erzeugt Oxalsäurediäthylester (VOLHARD, *A.* 158, 118). — *D.* Man erhitzt gleiche Theile Holzspäne (die holzigen Abfälle der Braunkohlen oder Sägespäne), Aetzkali und Aetznatron auf 240—250°, laugt mit Wasser aus und verdampft bis zum spec. Gew. 1,35. Beim Erkalten krystallisirt Natriumoxalat, während alles Kali als Pottasche in Lösung bleibt. Das Natriumsalz wird mit Aetzkalk gekocht und das Calciumoxalat durch Schwefelsäure zerlegt. Mit Aetznatron allein, ohne Kali, erhält man viel weniger Oxalsäure (POSSOZ, *J.* 1858, 242; THORN, *J. pr.* [2] 8, 182). Eine Lösung von Cellulose in Vitriolöl, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und dann mit etwas konc. HNO_3 versetzt, scheidet viel Oxalsäure aus (LIFSCHÜTZ, *B.* 24, 1191). — Für die Darstellung im Kleinen erhitzt man 1 Thl. Zucker (oder Glykose, Stärke) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,245) und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge, welche Zuckersäure u. a. K. enthält, wird unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure weiter eingedampft (THOMPSON, *J.* 1847/48, 498). — *Reinigung.* Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali (Kali) an. Man krystallisirt sie deshalb aus siedender (10—15procentiger) Salzsäure um. Die Krystalle werden abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (STOLBA, *J.* 1874, 571). — Nach SIEBOLD (*J.* 1875, 519) digerirt man 1 Thl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Thln. Wasser, bei 38°, lässt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und dampft das Filtrat auf $^2/_3$ ein. Die ausgeschiedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,630 (HUSEMANN); 1,531 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); 1,653 bei 18,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Dissociation der wasserhaltigen Oxalsäure (LESCOEUR, *A. ch.* [6] 11, 431. Molekularbrechungsvermögen der wasserhaltigen Säure = 37,62 und der wasserfreien Säure = 25,6 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Lösungswärme für 1 Mol. krystallisirter Oxalsäure = 8,560 Cal. (THOMSEN, *B.* 6, 713). Verbrennungs- und Lösungswärme der Oxalsäure: THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 2, 292; Molekularverbrennungswärme = 60,2 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 5, 305). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 281. Elektrolyse der Oxalsäure: BUNGE, *B.* 9, 78; RENARD, *J.* 1879, 482; Elektrolyse des Kaliumsalzes: JAHN, *P.* [2] 37, 435. Verliert das Krystallwasser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure. Schmelzp.: 98° (GAY-LUSSAC, *A.* 1, 20). Beginnt bereits einige Grade unter 100° zu sublimiren (SIEGFRIED, *J. pr.* [2] 31, 543). Sublimirt bei 150—160° unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein in H_2O, CO, CO_2 und Ameisensäure; zerfällt, bei hoher Temperatur, glatt in CO und CO_2 (LORIN). Verdünnte wässerige Lösungen der Oxalsäure zersetzen sich mit der Zeit (BIZIO, *Z.* 1870, 52), unter Pilzvegetation und Bildung von CO_2 (BIZIO, *G.* 13, 381). Erhitzt man (z. B. $^1/_{10}$ Normallösung) $^1/_2$ Stunde lang auf 60—70°, so wird die Zersetzung völlig verhindert (NEUBAUER, *Fr.* 9, 392). Wird durch eine koncentrirte wässerige Lösung bei 100° ein indifferentes Gas geleitet, so tritt Zerlegung und Abspaltung von CO_2 ein (CARLES, *Z.* 1870, 576). Eine fünfprocentige Oxalsäurelösung, der 1% salpetersaures Uranoxyd zugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei 100°. An der Sonne tritt aber sofort lebhafte Zersetzung in CO, CO_2 und Ameisensäure ein (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100° werden CO_2 und Ameisensäure gebildet; in höherer Temperatur wird aber auch das Glycerin zersetzt, und man erhält CO_2 und Allylalkohol. — Wasserentziehende Mittel (koncentrirte H_2SO_4 u. a.) zerlegen die Oxalsäure in CO und CO_2. Aehnlich wirkt koncentrirte Ameisensäure bei 105°, wobei jedoch auch die Ameisensäure in CO und H_2O zerfällt (LORIN, *B.* 9, 638). Das stete Zerfallen der Oxalsäure in CO_2 und Ameisensäure (resp. CO) macht es begreiflich, dafs dieselbe ein kräftiges Reduktionsmittel ist. Beim Zusammenreiben von 4 Thln. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Thln. trocknem Bleisuperoxyd kommt die Masse ins Glühen (BÖTTGER, *J. pr.* 8, 477). Oxalsäure mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 erwärmt, geht völlig in CO_2 über (Analyse des Braunsteins). Uebermangansaures

Kalium oxydirt bei 35—40° sofort zu CO_2 (HEMPEL) (Titerstellung der Chamäleonlösung). In Gegenwart von viel KOH wird die Oxalsäure, selbst bei Siedehitze, nicht durch $KMnO_4$ verändert (BENEDIKT, ZSIGMONDY, *Fr.* 25, 588). Die Oxalsäure reducirt Goldlösungen, HJO_3, CrO_3 u. s. w. Verhalten von Oxalsäure beim Erhitzen mit festem $K_2Cr_2O_7$: WERNER, *Soc.* 53, 609. Bei Siedehitze reducirt Oxalsäure Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen (LEMOINE, *Bl.* 46, 289). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird sie zu Glykolsäure reducirt; ebenso durch elektrolytischen Wasserstoff (BALBIANO, ALESSI, *G.* 12, 190). Die entwässerte Oxalsäure vermag Kondensationen zu bewirken analog dem $ZnCl_2$ oder H_2SO_4. So entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und entwässerter Oxalsäure auf 110° glatt Leukomalachitgrün (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 1078). Durch entwässerte Oxalsäure kann in Säurechloriden und in Halogenderivaten $C_nH_m.CHCl_2$ und $C_nH_m.CCl_3$ das Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt werden (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 15). I. $2C_7H_5O.Cl + C_2H_2O_4 = (C_7H_5O)_2O + 2HCl + CO + CO_2$. — II. $C_4H_4O_2.Cl_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4O_2.O + 2HCl + CO + CO_2$. — III. $C_6H_5.CHCl_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2HCl + CO + CO_2$. — IV. $2C_6H_5.CCl_3 + 3C_2H_2O_4 = (C_6H_5.CO)_2O + 6HCl + 3CO + 3CO_2$. Verhalten der Oxalsäure gegen Königswasser: LONGI, *G.* 11, 506. — Ueber Reaktionen der Oxalsäure s. auch Oxaläther. — Die Oxalsäure ist giftig.

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirte Säure löst sich bei 14,5° in 10,46 Thln. Wasser (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Sie löst sich in 2,5 Thln. kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, dabei aber zum Theil in Oxaläther übergehend. 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90% halten 12,816 Thle. und in absolutem Alkohol 19,18 Säure gelöst bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). 100 Thle. reiner Aether lösen bei 15° 1,266 Thle. Säure. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreier Oxalsäure $C_2H_2O_4$: 1. ALLUARD, *A.* 133, 292; 2. MICZYNSKI, *M.* 7, 258.

	1.	2.		1.	2.
Bei 0° . . .	3,6 Thle.	3,46 Thle.	Bei 50° . . .	32,1 Thle.	31,53 Thle.
„ 10° . . .	5,3 „	5,55 „	„ 60° . . .	44,5 „	45,55 „
„ 20° . . .	10,2 „	8,78 „	„ 70° . . .	63,5 „	63,82 „
„ 30° . . .	15,9 „	13,77 „	„ 80° . . .	97,8 „	
„ 40° . . .	22,8 „	21,15 „	„ 90° . . .	120,0 „	

Allgemein: 100 Thle. H_2O lösen bei $t^0 = 3{,}543 + 0{,}175\,901\,6.(t - 0{,}5) + 0{,}002\,721\,258.(t - 0{,}5)^2 + 0{,}0_3\,103\,989\,9.(t - 0{,}5)$ Thle. wasserfreier Oxalsäure (MICZYNSKI).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 17,5°: 1. FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 301; 2. GERLACH, *Fr.* 27, 305.

Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Spec. Gew. 1	Spec. Gew. 2	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Spec. Gew. 1	Spec. Gew. 2
2 %	1,0064	1,007	10 %	1,0271	1,035
4 %	1,0128	1,014	12 %	1,0309	1,042
6 %	1,0182	1,021	12,6 %	1,0320	—
8 %	1,0226	1,028	13 %	—	1,045

Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 465.

Bestimmung der Oxalsäure (in Pflanzentheilen): BERTHELOT, ANDRÉ, *Fr.* 27, 403.

Wasserfreie Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Wird in rhombischen Oktaëdern erhalten, beim Behandeln der wasserhaltigen Säure mit koncentrirter Schwefelsäure (REICHARDT, *J.* 1864, 371; LESCOEUR, *A. ch.* [6] 19, 58). Auf 1 Thl. Oxalsäure wendet man 12 Thle. H_2SO_4 an (VILLIERS, *Bl.* 33, 415). Die wasserfreie Säure kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man die entwässerte Säure in 2½ Thle. heifsen Eisessigs löst (PÉTER, *Bl.* 38, 406). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 189,5° (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1901), bei 184,3° (HESS, *P.* [2] 35, 419). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 186—187° (STAUB, SCHMIDT, *B.* 17, 1742). Specifische Wärme der wasserfreien Säure = 0,2941 + 0,00167.t (HESS, *P.* [2] 35, 425). Zieht rasch Wasser an.

Oxalsaure Salze: LENSSEN, SOUCHAY, *A.* 99, 31; 100, 308; 102, 35; 103, 308; 105, 245; — RAMMELSBERG, *J.* 1854, 387; 1855, 463; — SCHABUS, *J.* 1854, 392; — NICHOLS, *Z.* 1870, 532. — Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer reagirt. Beim Erhitzen von trocknem Kochsalz mit krystallisirter Oxalsäure entweicht alle Salzsäure. Aus einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Kochsalz oder Chilisalpeter krystallisirt (saures) Natriumoxalat (DÖBEREINER, *J. pr.* 15, 317). — Verhalten der Oxalsäure gegen verschiedene Salze: SLATER, *J.* 1856, 445.

Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Die neutralen Salze der Alkalien reagiren neutral (Anwendung der Oxalsäure in der Alkalimetrie). Alle übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und lösen sich in Mineralsäuren. Sie werden beim Glühen zersetzt; das Silbersalz explodirt hierbei heftig.

Brechungsvermögen der neutralen oxalsauren Alkalien: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350.

$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$. Lange, rhombische Säulen (RAMMELSBERG; PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 4, 453); rhombisch-hemiëdrische Krystalle: ANSCHÜTZ, HINTZE, *B.* 18, 1395. Spec. Gew. = 1,475 (SCHIFF, *A.* 112, 88); 1,501 (SCHRÖDER, *J.* 1879, 34). Löslich in 23,69 Thln. Wasser bei 15° (NICHOLS, *J.* 1870, 645). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,215 Thle. Salz (ENGEL, *Bl.* 45, 315). Ammoniaksalze (NH_4Cl, $NH_4.C_2H_3O_2$) vermindern die Löslichkeit in Wasser (HEINTZ, *J.* 1862, 276); ebenso Oxalsäure (ENGEL). Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, NH_3, Cyan, Blausäure und Oxamid. — $(NH_4).HC_2O_4 + H_2O$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,556 (SCHIFF). Löslich bei 11,5° in 15,97 Thln. Wasser (NICHOLS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 371. Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3, Blausäure, Ameisensäure und lässt einen Rückstand von Oxaminsäure (BALARD). — $(NH_4)H.C_2 + O_4C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Löslich in 39,68 Thln. Wasser von 7,8° (N.). — $(NH_4)HSO_4 + C_2H_2O_4$. *B.* Beim Eintragen von Diammoniumoxalat in koncentrirte Schwefelsäure und nicht allzu langes Kochen (MARIGNAC, *J.* 1857, 135). — Monokline Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Wasser schiefst zuerst Oxalsäure an. — $NH_4.C_2HO_4 + HVdO_3 + 1^1/_2H_2O$. Hellgelbe Prismen (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 265).

Oxalsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_2H_2O_4$. Trikline flache Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 232). — $4NH_3O.PtC_2O_4$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und organischen Säuren (ALEXANDER, *A.* 246, 247).

$Li_2.C_2O_4$. Warzen, löslich in 13,1 Thln. Wasser von 19,5°; unlöslich in Alkohol (S., L.). Spec. Gew. = 2,1213 bei 17,5° (STOLBA, *J.* 1880, 283). — $LiH.C_2O_4 + H_2O$. Tafeln, löslich in 14,8 Thln. Wasser bei 10° (RAMMELSBERG); in 12,8 Thln. bei 17° (S., L.).

$Na_2.C_2O_4$. Krystallpulver. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 106. Löslich in 31,1 Thln. Wasser bei 15,5°; in 15,8 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 31,6 Thln. bei 13° (N.). — $NaH.C_2O_4 + H_2O$. Kleine monokline Krystalle (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 374), löslich in 60,3 Thln. Wasser von 15,5°; in 4,7 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 67,57 Thln. bei 10° (N.).

$K_2.C_2O_4 + H_2O$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,080 (SCHIFF). Löslich in 3,03 Thln. Wasser bei 16° (N.). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 25,24 Thle. wasserfreies Salz (ENGEL, *Bl.* 45, 318). Spec. Gew. der wässerigen Lösung: FRANZ, *Fr.* 27, 315. — $KH.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. Das getrocknete Salz liefert beim Erhitzen CO, neben etwas CO_2 (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1512). — $KH.C_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 463; RAMMELSBERG; NICHOLS). Löslich in 26,21 Thln. Wasser von 8° (N.). Krystallisirt auch leicht wasserfrei in monoklinen Krystallen (MARIGNAC; STÄDELER, *A.* 151, 13). — $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Spec. Gew. = 1,765 (SCHIFF). Löslich in 55,25 Thln. Wasser bei 13° (N.). Wird durch Digeriren mit absolutem Alkohol völlig zerlegt in Oxalsäure und $KH.C_2O_4$ (BISCHOFF, *B.* 16, 1347). — Sauerkleesalz ist oft $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (NICHOLS), meist aber ein Gemenge dieses Salzes mit dem Salze $KH.C_2O_4$ (FRANZ).

Spec. Gewicht der Lösungen bei 17,5° (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 302).

Procente	$K_2C_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$
1			1,0047
2		1,0110	1,0093
5	1,0337	1,0271	—
10	1,0656	—	—
15	1,0977	—	—
20	1,1306	—	—
25	1,1638	—	—

$Rb_2.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125; GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $RbH.C_2O_4$. Monokline Krystalle. — $RbH.C_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1246 (bei 18°). Löslich in 47 Thln. Wasser von 21° (STOLBA, *J.* 1877, 242).

$Be.C_2O_4 + Be(OH)_2 + H_2O$ (ATTERBERG, *J.* 1873, 258). — $Be.C_2O_4 + 6Be(OH)_2 + 6H_2O$ (ATTERBERG). — $Be.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$. Monokline Krystalle (SHADWELL, *J.* 1881, 681; vgl. DEBRAY, *J.* 1855, 360; 1857, 295). — $Be.C_2O_4 + K_2C_2O_4$. In kaltem Wasser wenig löslich. — $K_2C_2O_4 + Be.C_2O_4 + Be(HO)_2 + 2H_2O$. Grofse glasglänzende Krystalle

(PHILIPP, *B.* 16, 752). — $Mg.C_2O_4 + 2H_2O$. Sandiges Pulver; löslich in 1500 Thln. Wasser von 16°, in 1300 Thln. siedendem Wasser (S., L.). — $Mg.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $5Mg.C_2O_4 + 13(NH_4)_2.C_2O_4 + 24H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 5(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 7(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$. — $Mg.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 6H_2O$ (S., L.).

$Ca.C_2O_4 + H_2O$. Krystallpulver, aus monoklinen Tafeln bestehend, unter dem Mikroskop briefkouvert-ähnliche Tafeln (SCHMID, *A.* 97, 225). Spec. Gew. = 2,200 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Dieses Salz bildet sich stets aus koncentrirten oder warmen Lösungen. Beim Fällen verdünnter Lösungen, in der Kälte, erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit $CaC_2O_4 + 3H_2O$. Letzteres wird rein erhalten durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in, auf 100° erwärmter, Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und Stehenlassen in der Kälte. Es krystallisirt in Quadratoktaëdern und ist (von SCHMID) im Safte einiger Cacteen beobachtet worden. — Calciumoxalat ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Chloralkalien und $CaCl_2$, $BaCl_2$. Es löst sich in Mineralsäuren, sowie in heifsen Lösungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$, indem dabei MgC_2O_4, resp. ZnC_2O_4, neben $CaCl_2$, entstehen. Durch überschüssiges Ammoniumoxalat wird aus diesen Lösungen Calciumoxalat gefällt (S., L., *A.* 100, 311). (Trennung des Ca von Mg). Das Krystallwasser entweicht erst bei 205°. In höherer Temperatur zerfällt CaC_2O_4 glatt in weifses $CaCO_3$ und CO. Erhitzt man das wasserhaltige Salz sofort auf Rothgluth, so ist der Rückstand grau. — $Ca.C_2O_4 + CaCl_2 + 7H_2O$. *B.* Durch Auflösen von 1 Thl. CaC_2O_4 in 15 Thln. warmer HCl (spec. Gew. = 1,14) (FRITZSCHE, *J.* 1864, 372 u. *P.* 28, 121). Beim Uebergiefsen von feuchtem CaC_2O_4 mit koncentrirter $CaCl_2$-Lösung (RAINEY, *J.* 1865, 377). — Dünne Tafeln oder Blätter. — $3CaC_2O_4 + CaCl_2 + 8H_2O$ (F.). — $2CaC_2O_4 + CaCl_2 + 24H_2O$ (S., L., — (?) F.).

$Sr.C_2O_4 + 2^1/_2H_2O$ (kalt gefällt). — $Sr.C_2O_4 + H_2O$ (heifs gefällt). Löslich in 12000 Theilen kalten Wassers. — $Sr(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$ (S., L.). — $Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 6H_2O$; — $3Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 16H_2O$ (RAINEY, *J.* 1865, 377). — $Ba.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 2590 Theilen kalten und in 2500 Thln. heifsen Wassers. Bei Siedehitze wird das Salz $BaC_2O_4 + {}^1/_2H_2O$ gefällt. Löst sich leicht in koncentrirter heifser Oxalsäurelösung. Aus der Lösung krystallisirt (in monoklinen Prismen (LOSCHMIDT)): $Ba(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$; löslich in 392 Thln. Wasser von 17° (S., L.).

$Zn.C_2O_4 + 2H_2O$ (MARCHAND); spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2,582 bei 17,5°; = 2,562 bei 24,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Zn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 3H_2O$ (KAYSER); — $Zn.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$ (KAYSER). — $Cd.C_2O_4$ (heifs gefällt); spec. Gew. = 3,310 bei 17°/4° (CLARKE). — $Cd.C_2O_4 + 3H_2O$ (kalt gefällt). Löslich in 13000 Thln. kalten Wassers. — $Cd.C_2O_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Cd.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 8(NH_4)_2C_2O_4 + 11H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$ (S., L.). — $Cd.C_2O_4 + Na_2.C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.). — $Cd.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.). — $(Hg_2)C_2O_4$. Ganz unlöslich in siedendem Wasser (S., L.). — $2Hg_2.C_2O_4 + Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). — $Hg.C_2O_4$. Ganz unlöslich in kaltem Wasser. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 354. Explodirt heftig durch Stofs und Schlag. Zerfällt bei 162° glatt in CO_2 und $Hg_2.C_2O_4$ (S., L.). $2Hg.C_2O_4 = Hg_2C_2O_4 + 2CO_2$. — $Hg.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $Hg.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.).

$Al_2O_3.2C_2O_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.C_2O_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 5H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + Na_2.C_2O_4 + 5H_2O$ (LENSSEN, LÖWENTHAL, *J.* 1862, 276). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2Na_2.C_2O_4 + 7H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3Na_2.C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + K_2.C_2O_4 + 3H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. — $Al_2O_3.2C_2O_3 + Mg.C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3BaC_2O_4 + 9H_2O$ (COLLIN, *B.* 3, 315). — $Sc_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1447). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BUNSEN, BAHR, *A.* 137, 25; DELAFONTAINE, *Bl.* 5, 167; CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 294). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 4K_2.C_2O_4 + 12H_2O$; — $Yt_2(C_2O_4)_3 + K_2.C_2O_4 + H_2O$ (CL., H.). — $In_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (WINKLER, *J.* 1867, 266). — $La_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Yb_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1437). — $Tl.C_2O_4$ (KUHLMANN, *A.* 126, 76). Löslich in 69,27 Thln. Wasser bei 15°; in 11,07 Thln. bei 100° (CROOKES, *J.* 1864, 254 u. 256). — $TlH.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 18,73 Thln. Wasser von 15° (CROOKES). — $Tl_2(C_2O_4)_3$ (?) (WILLM, *Z.* 1865, 491); — $Tl_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$ (STRECKER, *A.* 135, 212).

$Ti(C_2O_4)_2 + 12TiO_2 + 12H_2O$ (ROSE; vgl. HERMANN, *Z.* 1866, 404). — $Dp.C_2O_4 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). — $Zr.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 3$ oder $4H_2O$ (PAYKULL, *J.* 1879, 241). — $Sn.C_2O_4$ (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 104); spec. Gew. = 3,558 bei 18°; = 3,584 bei 23,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Sn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Kann auch mit $3H_2O$ erhalten werden (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 465). — $Sn.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Trikline Krystalle (R.). — $6SnO_2.C_2O_3 + 6H_2O$ (H., L.). — $Ce_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$. Löslich in 8175 Thln. Wasser (JOLIN, *Bl.* 21, 540; vgl. ERK, *Z.* 1871, 111). — $Pb.C_2O_4$. Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, Pb_2O (vgl. MAUMENÉ, *Bl.* 13, 194). — $Pb.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 2^1/_2H_2O$ (REIS, *B.* 14, 1174). — $PbC_2O_4.2PbO$ (PELOUZE, *A.* 42, 206). — $PbC_2O_4 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ (P.); — PbC_2O_4

$+ 3Pb(NO_3)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (P.). — $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197; CLÈVE, *Bl.* 21, 122); — $Th(C_2O_4)_2 + 2K_2.C_2O_4 + 4H_2O$ (CLÈVE).

$As.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (S., L., *A.* 105, 255). — $Sb_2O_3.(C_2O_3)_2 + H_2O$ (S., L; SVENSSEN, *B.* 3, 314). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 10H_2O$ (Sv.); — $2Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 16H_2O$ (Sv.); — $HSb(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$ (S., L.). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 + 9H_2O$ (Sv.). Krystallisirt mit $10H_2O$ (S., L.). Monokline Krystalle? (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 463). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2.C_2O_4 + H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (Sv.); hält $12H_2O$, von denen es $6H_2O$ beim Trocknen verliert (S., L.); hält $8H_2O$ (WAGNER, *B.* 22 [2] 288). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2.C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 3H_2O$ (Sv.). — $KSb(C_2O_4)_2 + 1^1/_2H_2O$ (KAY, *B.* 21 [2] 546). — Verbindung $C_2O_4Sb_2Cl_8 = C_2O_2(O.SbCl_4)_2$. *B.* Beim Eintragen von 10,6 g entwässerter Oxalsäure in eine eiskalte Lösung von 35,5 g $SbCl_5$ in 83,3 g $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, EVANS, *A.* 239, 293). Sowie die Entwickelung von HCl aufhört, erwärmt man gelinde und verdunstet die filtrirte Lösung über H_2SO_4 und Paraffin. — Tafeln. Schmelzp.: 148,5 bis 149°. Wird von warmem Wasser zerlegt, unter Abscheidung von Oxalsäure. — $Bi_2(C_2O_4)_3 + 7^1/_2H_2O$ (S., L.). Hält $6H_2O$ (MUIR, *J.* 1878, 293) und bei 100° $4H_2O$ (SCHWARZENBERG, *A.* 64, 127). — $Bi(OH)C_2O_4 + ^1/_4H_2O$ (HEINTZ, *A.* 111, 205). Ist wasserfrei (MUIR). — $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); — $BiK.(C_2O_4)_2 + H_2O$ (Sv.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 3K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 5K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.). — $Di_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $Di_2(C_2O_4)_3 + K_2.C_2O_4 + 4H_2O$ (?) (CLÈVE). — $Di_2(C_2O_4)_3(NO_3)_2H_2 + 11H_2O$. Grofse Krystalle, erhalten durch Lösen von Didymoxalat in Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 43, 364). — $Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BAHR, BUNSEN). Unlöslich in Wasser (CLÈVE, HOEGLUND). Hält $9H_2O$ und bildet ein rothes Krystallpulver (CLÈVE, *J.* 1880, 305); — $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2.C_2O_4 + H_2O$; — $Er_2(C_2O_4)_3 + 4K_2.C_2O_4 + 12H_2O$ (CL., H.). — $Sm_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$. Gelblichweifser, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° $6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 171); — $KSm(C_2O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag (CLÈVE).

$Cr(NH_4)_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue, monokline Blättchen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG); löslich in $1^1/_3$ Thln. Wasser von 15° (BERLIN). — $Cr(NH_4)(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe Krystalle (BERLIN). — $CrH(C_2O_4)_2 + 3NH_3 + 3H_2O$. Wird durch Fällen von $NH_4.Cr(C_2O_4)_2$ mit NH_3 und Alkohol erhalten (WERNER, *Soc.* 53, 409). — $10NH_3.Cr_2Cl_2(C_2O_4)_2$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 143). — Luteochromoxalat $(12NH_3.Cr_2)(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 28). — Saures Rhodosochromoxalat $[(OH)_3Cr_2.6NH_3]_2H_4(C_2O_4)_5 + 2H_2O$. Carmoisinrothe Prismen und Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 45, 272). — $CrNa_3(C_2O_4)_3 + 4^1/_2H_2O$. Blaue, monokline Tafeln (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS, *J.* 1854, 393). — $CrK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. *D.* Man kocht 19 Thle. $K_2Cr_2O_7$ mit 23 Thln. krystallisirtem, neutralem Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure (CROFT, *Berzl. J.* 23, 235). — Blaue, monokline Säulen (M.; R.; B.; SCH.); löslich in 5 Thln. Wasser von 15° (B.). Atommagnetismus: WIEDEMANN, *P.* [2] 32, 459. — $CrK(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. *D.* Durch Kochen von 19 Thln. $K_2Cr_2O_7$ mit 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure (CROFT). Rothe, monokline Krystalle. Hält $5H_2O$ (WERNER, *Soc.* 53, 405). — $K_2Cr(OH)(C_2O_4)_2$ (bei 110°). Dunkelgrün-rothes Pulver erhalten durch Versetzen des Salzes $KCr(C_2O_4)_2$ mit 2 Mol. KOH und mit Alkohol (W., *Soc.* 53, 407, 609). — $K(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_4 + 10H_2O$. Kleine, purpurrothe, monokline Prismen, erhalten durch Behandeln von $K(NH_4)Cr_2O_7$ mit Oxalsäure (W., *Soc.* 53, 406). — $NH_4.K_5.Cr(C_2O_4)_6 + 6H_2O$. Tiefblaue, rhombische Prismen (WERNER, *Soc.* 51, 384). — $Na_2.KCr(Cr_2O_4)_3 + 4H_2O$. Krystallisirt schwer; äufserst löslich in Wasser (WERNER). — $K.Cr(C_2O_4)_2 + 3NH_3 + 3H_2O$. Rothes Krystallpulver, erhalten durch Fällen einer Lösung des Salzes $KCr(C_2O_4)_2$ in konc. wässerigem NH_3 mit Alkohol (W., *Soc.* 53, 409). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3CaC_2O_4 + 18H_2O$. Rosenrothe Blättchen (BERLIN); krystallisirt auch mit $36H_2O$ in dunkelvioletten Nadeln (REECE, *C. r.* 21, 1116). — $K.Ca.Cr(Cr_2O_4)_3 + 4H_2O$. Pleochroïtische Prismen mit grünem Flächenschimmer (HARTLEY, *B.* 6, 1425). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in schwarzen, prismatischen Nadeln, die im durchfallenden Lichte blau sind (WERNER). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (R.). Krystallisirt auch mit $12H_2O$ und mit $6H_2O$ (?) (CLARKE, *B.* 14, 1640). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 2SrC_2O_4 + 12H_2O$. Schwarzgrüne Krystallkrusten; spec. Gew. = 2,155 bei 12,8° (CLARKE). — $Ba_3Cr_2(C_2O_4)_6 + 8H_2O$. Feine, lange, grünliche, seideglänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (WERNER). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 18H_2O$. Dunkelviolette Nadeln, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser (REECE). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,570 (bei 6,8°) (CLARKE, *B.* 14, 1640). Krystallisirt auch mit $12H_2O$ (R.); spec. Gew. = 2,372 bei 27° (CLARKE, KEBLER, *B.* 14, 36) und mit $6H_2O$; spec. Gew. = 2,454 bei 23,9° (CLARKE). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + K_2CrO_4 + 2BaC_2O_4 + 6H_2O$. Blassblaugrüne Nadeln (CLARKE). — $Mo_3(C_2O_4).Br_4 + 4H_2O$ (ATTERBERG, *J.* 1872, 262). — $Na_2.C_2O_4.MoO_3 + 5H_2O$; — $BaC_2O_4.MoO_3$; — $Ur(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Grünes Pulver (PELIGOT, *A.* 43, 275) aus quadratischen Säulen bestehend (SEEKAMP, *A.* 122, 115). In Wasser fast

unlöslich. $Ur(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4$ (RAMMELSBERG). — $(UrO_2).C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe Krystallkörner (P.). — $(UrO_2).C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Säulen (P.). — $UrO_2.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe Säulen (EBELMEN, *A.* 43, 296).

$Mn.C_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (S., L.). Nach GORGEU (*J.* 1858, 245) krystallisirt das in der Kälte gefällte Salz mit $3H_2O$ in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heifsen Lösungen farblose Oktaëder mit $2H_2O$ erhält. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hält es $2H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 113, 78). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,422—2,457 bei 21,7°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1398). Löslich in 2460 Thln. kaltem Wasser und in 1250 Thln. siedendem Wasser. Hinterlässt beim Glühen im CO_2-Strome reines MnO (LIEBIG, *A.* 95, 117). — $MnC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (S., L.); — $MnC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $MnC_2O_4 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$; — $Mn.C_2O_4 + 5(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$; — $MnC_2O_4 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$ (S., L.). — $MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.). — $MnK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (?S., L., *A.* 105, 254). Atommagnetismus: WIEDEMANN, *P.* [2] 32, 459. — $K_3Mn'''(C_2O_4)_2 + 3H_2O$. Fast schwarze Krystalle, erhalten durch Vermischen von Mangansuperoxydhydrat. bei 0°, mit der theoretischen Menge Oxalsäure und KHC_2O_4 (KEHRMANN, *B.* 20, 1595). Zersetzt sich rasch am Lichte und beim Erwärmen, unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von MnC_2O_4.

Eisenoxalate: EDER, VALENTA, *M.* 1, 763. — $Fe.C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL, *J.* 1855, 465). Citronengelbes Pulver, löslich in 4500 Thln. kalten und in 3800 Thln. heifsen Wassers (S., L.). Leicht löslich in einer Lösung von Eisenoxydoxalat. Zerfällt beim Erhitzen, bei Luftabschluss, in CO, CO_2 und FeO, dem nur wenig Eisen beigemengt ist (LIEBIG; BIRNIE, *R.* 2, 273). — $(NH_4)_2Fe(C_2O_4)_2 + 3H_2O$. Goldgelbe, kleine Krystalle. Ist im feuchten Zustande sehr unbeständig. Scheidet, beim Uebergiefsen mit Wasser, Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — $K_2.Fe(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (SOUCHAY, LENSSEN). Hält $1H_2O$ und bildet kleine, goldgelbe Krystalle. Scheidet. beim Uebergiefsen mit Wasser, Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — Das neutrale Eisenoxydoxalat ist in Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° wird das Oxyd zum Theil zu Oxydul reducirt. — $Fe_2(C_2O_4)_3.2Fe(OH)_3 + 4H_2O$ (bei 100°). Rothbrauner pulveriger Niederschlag. Hinterlässt, beim Kochen mit Wasser, das gelbbraune, unlösliche Salz $Fe_2(C_2O_4)_3.18Fe(OH)_3$. — $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, SCHABUS). Löslich in 1,17 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Krystallisirt mit $4H_2O$ in hellgrünen Krystallen. Spec. Gew. = 1,7785 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 2,34 Thln.; bei 17° in 2,10 Thln.; bei 35° in 0,92 Thln.; bei 55° in 0,56 Thln.; bei 100° in 0,29 Thln. Wasser (E., V.). — $Na_3Fe(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 2 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Hält $5\frac{1}{2}H_2O$; spec. Gew. = 1,9731 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 3,08 Thln.; bei 17° in 1,69 Thln.; bei 50° in 1,18 Thln.; bei 100° in 0,55 Thln. Wasser (E., V.). — $K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS; BUSSY). Spec. Gew. = 1,4418 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 21,37 Thln.; bei 17° in 14,97 Thln.; bei 50° in 2,76 Thln.; bei 100° in 0,85 Thln. Wasser (E., V.). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Atommagnetismus: WIEDEMANN, *P.* [2] 32, 459. — $K.Fe(C_2O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Olivenbraun; krystallisirt schwer. 1 Thl. löst sich bei 21° in 1,09 Thln. Wasser (EDER, VALENTA). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (REECE). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 7H_2O$ und $+ 21H_2O$ (REECE). — $Co.C_2O_4 + 2H_2O$. Rosenrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure. Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,325 bei 19°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Metall. — $CoC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $5NH_3.CoCl.C_2O_4$ (KROK, JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 18, 239). GIBBS, GENTH (*J.* 1857, 234) gaben diesem Salze die Formel $OH.Co.C_2O_4 + 5NH_3 + H_2O$. — $5NH_3 + CoBr.C_2O_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 19, 67). — $Co(OH).C_2O_4 + (NH_4)_2SO_4 + 3NH_3$ (G., G.). — $Co_2(C_2O_3)_2 + 12NH_3 + 4H_2O$ (G., G.). — $Co(NO_2)(C_2O_4) + 5NH_3$ (G., G.; BRAUN, *A.* 132, 43). — $5NH_3.Co(NO_3).C_2O_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 23, 251). — $Co.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Fast schwarze Krystalle (KEHRMANN, *B.* 19, 3102; 24, 2325). — $NiC_2O_4 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure (DÖBEREINER; SCHNEIDER, *J.* 1859, 213). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,235 bei 18,5°/4° (CLARKE). Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Nickel. Löst sich in konc. Ammoniak; aus der blauen Lösung scheidet sich, beim Stehen, ein grüner Niederschlag $NiC_2O_4 + 2NH_3 + 5H_2O$ ab; (KRAUT, *A.* 245, 239; vgl. WINCKELBLECH, *A.* 13, 278). (Trennung des Kobalt vom Nickel. LAUGIER, *Berz. J.* 1, 53). — $NiC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $NiC_2O_3 + CoC_2O_4 + 4NH_3 + 4\frac{1}{2}H_2O = (Co, Ni)C_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$ (?) (RAUTENBERG, *A.* 113, 360).

$Rh_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$. *B.* Aus $(NH_4).HC_2O_4$ und frisch gefälltem Rh_2O_3 (LEIDIÉ, *A. ch.* [6] 17, 309). — Granatrothe Krystalle. — $Rh_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 + 12H_2O$. Granatrothe Nadeln (LEIDIÉ). — $Rh_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 9H_2O$. Granatrothe, trikline (DUFET, *A. ch.* [6] 17, 307) Prismen (L.). — $Rh_2(C_2O_4)_3 + 3Ba.C_2O_4 +$

$6H_2O$. Kleine, orangerothe Krystalle, unlöslich in kaltem Wasser (L.). — $Rh(NO_2).5NH_3.C_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 422). — $Pd.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$ (KANE). — $OsO_2(C_2O_4).4NH_3$ (GIBBS, *J.* 1881, 309). — $Ir(NH_3)_5Cl.C_2O_4$. Farblose, schwer lösliche Nadeln (PALMAER, *Privatmitth.*).

Platosoxalsäure $C_4H_2O_8Pt + 2H_2O = Pt(O.C_2O_2.OH)_2 + 2H_2O$. Durch Auflösen von Platinoxydnatron in Oxalsäure entstehen 2 isomere Natriumplatinoxalate (s. u.), die man durch $AgNO_3$ fällt. Durch Zerlegen des Niederschlages mit der theoretischen Menge HCl erhält man die freie Platosoxalsäure. Diese ist roth, krystallinisch, metallglänzend. Bei 100°, im Vakuum getrocknet, hält sie $2H_2O$. Sie löst sich leicht in Wasser mit indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen in Gelb übergeht. Mit Basen liefert die freie Säure vorzugsweise Salze, die dunkel gefärbt und in Wasser weniger löslich sind als die heller gefärbten Salze (SÖDERBAUM, *Bl.* 45, 188). Man erhält die Salze durch Fällen der beiden Natriumsalze mit Metallsalzlösungen. Dabei liefert das rothe Natriumsalz dunkel gefärbte und das gelbe Natriumsalz heller gefärbte, isomere Salze.

Salze: SÖDERBAUM. — $(NH_4)_2.C_4PtO_8 + 2H_2O$. a. Dunkles Salz: gleicht dem Kaliumsalz. Spec. Gew. = 2,58. — b. Helles Salz. Prismen. Spec. Gew. = 2,61. — Durch Neutralisiren der freien Säure mit NH_3, in der Kälte, erhält man das Salz a. Erhitzt man die Säure mit einem kleinen Ueberschuss an NH_3, so scheidet sich ein schwarzgrünes Salz $(NH_3)_4.C_4PtO_8 + H_2O$ ab. Versetzt man eine heiße Lösung der Säure mit NH_3, so krystallisiren kleine, hellgelbe Nadeln $(NH_3)_3C_2PtO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $PtCl_2(C_2O_4) + 4NH_3$ (GROS). — $Na_2C_4PtO_8 + 4H_2O$ (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 256). D. Man erhitzt 1 Thl. $2NaCl.PtCl_4$ mit 1 Thl. NaOH, wäscht das Produkt mit (nicht überschüssiger) verdünnter HCl und dann mit Wasser und erwärmt es hierauf mit $1\frac{1}{2}$ Thln. krystallisirter Oxalsäure. Man lässt erkalten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit heißem Wasser. Hierbei löst sich zuerst das Salz mit $5H_2O$ mit gelber Farbe auf. Die Waschwasser werden dann blau und schließlich braunroth. Aus diesen braunrothen Lösungen krystallisirt, beim Erkalten, das Salz mit $4H_2O$ (SÖDERBAUM). — Lange, kupferrothe Nadeln. Spec. Gew. = 2,89. 1 Thl. Salz löst sich bei 11° in 152 Thln. Wasser. — $Na_2.C_4PtO_8 + 5H_2O$. Goldgelbe Prismen. Spec. Gew. = 2,92. 1 Thl. Salz löst sich bei 11° in 70 Thln. H_2O. — $K_2.C_4PtO_8 + 2H_2O$. a. Kupferglänzende Nadeln. Spec. Gew. = 3,01. — b. Gelbe, hexagonale Prismen. Spec. Gew. = 3,03.

$Mg.C_4PtO_8 + 6H_2O$. Braune, kupferglänzende Nadeln. — $Ca.C_4PtO_8 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Olivengrüne Nadeln. Wird durch Vermischen von heißen Lösungen des gelben Natriumsalzes und $Ca(NO_3)_2$ erhalten. — $Ca.C_4PtO_8 + 4H_2O$. Orangegelbe Prismen. — $Ca.C_4PtO_8 + 8H_2O$. Wird aus kalten Lösungen in feinen, gelben Nadeln erhalten. Beim Kochen der Calciumsalze mit NH_3 entstehen CaC_2O_4 und Platodiaminoxalat. Das gelbe Calciumsalz giebt, bei längerem Stehen mit NH_3, ein dunkelgrünes Salz $Pt(NH_3)_3C_2O_4 + H_2O$ und ein hellgelbes $Pt(NH_3)_2C_2O_4$ (S., *B.* 21 [2] 567). Das olivengrüne Calciumsalz wird von NH_3 rascher angegriffen und scheidet sofort das dunkelgrüne Salz $Pt(NH_3)_4C_2O_4 + H_2O$ und dann das gelbe ab. — $Sr.C_4PtO_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Braune Prismen [aus dem rothen Natriumsalz und $Sr(NO_3)_2$, in der Hitze bereitet]. — $Sr.C_4PtO_8 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Grauviolette, mikroskopische Nadeln. (Aus dem rothen Natriumsalz in der Kälte bereitet.) — $Sr.C_4PtO_8 + 3H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag (aus dem gelben Natriumsalz bereitet). — $Ba.C_4PtO_8 + 3H_2O$. Braungrüner, amorpher Niederschlag. — $Ba.C_4PtO_8 + 2H_2O$. Orangefarbene, mikroskopische Krystalle. — $Zn.C_4PtO_8 + 7H_2O$. Kupferrothe Nadeln. — $Cd.C_4PtO_8 + 5H_2O$. Olivenfarbene Nadeln. Krystallisirt auch mit $4\frac{1}{2}H_2O$ in grünen Nadeln. — $Cd.C_4PtO_8 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln. — $Hg_2.C_4PtO_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelber, pulveriger Niederschlag. — $Hg_2.C_4PtO_8 + 2H_2O$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $Yt(C_4PtO_8)_3 + 12H_2O$. Kupferglänzende Nadeln. — $YtNa(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$. Dunkel kupferrothe Nadeln. — $YtK(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$. Braunrothe, mikroskopische Krystalle. — $La_2(C_4PtO_8)_3 + 20H_2O$. Gelbe Nadeln. — $LaNa(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$. Bräunliche Nadeln. — $Ce_2(C_4PtO_8)_3 + 16H_2O$. Dunkelgelbe Prismen. — $Th(C_4PtO_8)_2 + 18H_2O$. Dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $Th(C_2O_4)_2 + PtC_2O_4 + 6H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver, erhalten durch Fällen des gelben Natriumsalzes mit Thoriumnitrat. — $Pb.C_4PtO_8 + 3H_2O$. Brauner, amorpher Niederschlag. — $Pb.C_4PtO_8 + 3H_2O$. Mennigfarbener, krystallinischer Niederschlag. — $Di_2(C_4PtO_8)_3 + 18H_2O$. Röthlichgelbe Prismen. — $DiNa(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$. Bräunliche Nadeln. — $Mn.C_4PtO_8 + 7H_2O$. Kupferrothe Nadeln. — $Fe.C_4PtO_8 + 6H_2O$. Kupferrothe Nadeln. — $Co.C_4PtO_8 + 8H_2O$. Kupferrothe Nadeln. — $Ni.C_4PtO_8 + 7H_2O$. Bräunlichgrüne Nadeln. — $Cu.C_4PtO_8 + 6H_2O$. Graubraune, mikroskopische Krystalle. — $Ag_2.C_4PtO_8 + 2H_2O$. Gelbliches Krystallpulver. — $(4NH_3.Pt).C_4PtO_8$. Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag. Spec. Gew. = 3,48. Wird erhalten durch Fällen des rothen Natriumsalzes mit einem Platosodiaminsalze. Benutzt man das gelbe Natriumsalz, so

erhält man einen schwefelgelben krystallinischen Niederschlag $(4NH_3.Pt).C_4PtO_8$; spec. Gew. = 3,51.

Iridiumpentaminchlorooxalat $Ir(NH_3)_5ClC_2O_4$. Feine, schwer lösliche Nadeln (PALMAER, *B.* 23, 3815).

$Cu.C_2O_4 + H_2O$ (bei 100°) (HAUSSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 108). Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4 oder bei 90°, nur $^1/_2 H_2O$ (LÖWE, *J.* 1860, 243; SEUBERT, RAUTER, *B.* 25, 2823). — $Cu.C_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$ (SEUBERT, RAUTER). — $Cu.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ (GRAHAM, *A.* 29, 8). Trikline Krystalle (RAMMELSBERG). — $Cu.C_2O_4 + Li_2C_2O_4 + 2H_2O$ (TROOST, *J.* 1857, 141). — $Cu.C_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). Blaue trikline Krystalle. Aus der Lösung scheiden sich später dünne, sechsseitige Prismen des Salzes mit $4H_2O$ aus (V.; RAMMELSBERG). — $Ag_2.C_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt heftig bei 140° (WÖHLER, *A.* 30, 4). — $Ag_2.C_2O_4 + 4NH_3$ (S., L.). — $Ag_2C_2O_4.MoO_3$ (PÉCHARD, *B.* 22 [2] 438.

Trimethylsulfinoxalat $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 + H_2O$. Hygroskopische Tafeln (BROWN, BLAIKIE, *Bl.* 31, 413).

Oxalylchlorid $C_2O_2.Cl_2$. *B.* Aus Diäthyloxalat und (2 Mol.) PCl_5 (FAUCONNIER, *B.* 25 [2] 110). — Flüssig. Siedep.: 70°. Raucht an der Luft.

Verhalten der Oxalsäure gegen Alkohole: CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510; 29, 486. Darstellung der gemischten Oxalester: WIENS, *A.* 253, 289. Die Oxalsäureester werden durch Zinkalkyle oder ein Gemisch von Zink und Alkyljodid in Ester der Säuren mit O_3 übergeführt. So entsteht aus Oxalsäurediäthylester, C_2H_5J und Zn und Behandeln des Produktes mit Wasser: Diäthyloxalsäureäthylester $OH.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Behandeln der Oxalester mit wenig Ammoniak entsteht ein Oxaminsäureester, mit überschüssigem Ammoniak erhält man Oxamid. Oxalester und Alkoholbasen, s. Alkoholbasen. Die nichtflüchtigen Oxalester der (höheren) primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Kohlenwasserstoffe, CO_2 und Ameisenester (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 29, 489). $(C_8H_{17})_2C_2O_4 = C_8H_{16} + CO_2 + CHO_2.C_8H_{17}$. PCl_5 wirkt auf Oxalsäureester zunächst ein unter Bildung von Dichlorglykolsäureestern $C_2O_4(C_2H_5)_2 + PCl_5 = C_2H_5O.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + POCl_3$.

Monomethylester (Methyloxalsäure) $C_3H_4O_4 = OH.C_2O_2.OCH_3$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich aus Oxalsäurediäthylester und einer Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist (SALOMON, *B.* 8, 1509). $(C_2H_5)_2C_2O_4 + KHO + CH_3.OH = (CH_3)K.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH$. Siehe den Monoäthylester. — Blättchen. Schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 108—109° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, *B.* 19, 1442). — $K.C_3H_3O_4$ (A., *A.* 254, 9).

Dimethylester $C_4H_6O_4 = C_2O_4(CH_3)_2$. *D.* Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Holzgeist gelöst und die Lösung dann abgekühlt (ERLENMEYER, *J.* 1874, 572). — Monokline Tafeln. — Schmelzp.: 54,0°; Siedep.: 163,3° (kor.); spec. Gew. = 1,1479 bei 54°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_211991.(t-54) + 0.0_656231.(t-54)^2 + 0,0_722178.(t-54)^3$ (WEGER, *A.* 221, 86). Molek. Verbrennungswärme = 402,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 349). Beim Einleiten von Chlor wird zunächst **Tetrachloroxalsäuredimethylester** $C_2O_4(CHCl_2)_2$ gebildet, ein Oel, das mit Wasser sofort in HCl und Oxalsäure zerfällt (MALAGUTI, *A.* 32, 49).

Behandelt man Oxalsäuredimethylester mit Chlor im Sonnenlichte, so resultirt **Perchloroxalsäuredimethylester** $C_2O_4(CCl_3)_2$ (CAHOURS, *A.* 64, 313). Derselbe krystallisirt in Blättchen, zerfällt, beim Durchleiten durch ein auf 300—400° erhitztes Rohr, in CO und $COCl_2.[C_2O_4.C_2Cl_6 = CO + 3CO.Cl_2]$. Alkalien spalten in Oxalsäure, CO_2 und HCl. Mit Alkoholen erhält man Oxal- und Chlorameisensäureester. $C_2O_4(CCl_3)_2 + 4C_2H_5.OH = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2CClO_2.C_2H_5 + 4HCl$.

Monoäthylester (Aethyloxalsäure) $C_4H_6O_4 = OH.C_2O_2.OC_2H_5$. *B.* Diäthyloxalat giebt mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Aetzkalis einen Niederschlag von $K.(C_2H_5).C_2O_4$ (MITSCHERLICH, *P.* 33, 332). Bei gelindem Erwärmen des Diäthylesters mit wässerigem Kaliumacetat (CLAISEN, *B.* 24, 127). — *D.* Man erhitzt ein Gemenge gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf 135°, lässt erkalten und destillirt die abgegossene Flüssigkeit, unter stark vermindertem Druck bei höchstens 140°. Das Destillat wird im Vakuum rektificirt (ANSCHÜTZ, *B.* 16, 2413). — Flüssig. Siedep.: 117° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,2175 bei 20°/4°. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2, $C_2O_4(C_2H_5)_2$ und Ameisensäureäthylester. Wird von Wasser in Alkohol und Oxalsäure zerlegt. — $K.C_2H_5.C_2O_4$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Beim Glühen entweichen Oxaläther und Alkohol (HENRY, *B.* 5, 953).

Perchloräthyloxalsäure $C_4HCl_5O_4 = OH.C_2O_2.C_2Cl_5$. *B.* Bei der Zersetzung von Perchloroxalsäurediäthylester durch Weingeist. Durch Lösen von Pentachloroxamäthan in kaltem, wässerigem Ammoniak und Verdunsten im Vakuum erhält man reines perchlor-

äthyloxalsaures Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 37, 73). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. — $NH_4.(C_2Cl_5.C_2O_4)$. Zerfliefsliche Krystalle.

Anhydrid der Perchloräthyloxalsäure (Chloroxäthid) $C_8Cl_{10}O_7 = C_2Cl_5.O.C_2O_2.O.C_2O_2.O.C_2Cl_5$. *B.* Aus Perchloroxalsäurediäthylester und Weingeist (MALAGUTI). — Oel; spec. Gew. = 1,3485 bei 16,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kalten wässerigen Alkalien, dabei in perchloräthyloxalsaures Alkali übergehend. Bildet mit Ammoniak Chloroxäthamid.

Diäthylester (Oxaläther) $C_6H_{10}O_4 = C_2O_4(C_2H_5)_2$. *D.* 700 g entwässerte Oxalsäure (= 1 kg krystallisirter Säure) werden mit 800 g absoluten Alkohols (oder Alkohol von 97—98%) destillirt, bis die Temperatur auf 110—112° gestiegen ist. Dann giefst man das Destillat zurück, destillirt und fängt das bei 185° Uebergehende (450 g Oxaläther) besonders auf. Das niedriger Siedende liefert bei der Rektifikation (150 g) Ameisensäureester, neben Alkohol, kohlensaurem und oxalsaurem Diäthylester (LÖWIG, *J.* 1861, 598; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510; DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 296). — Man verfährt wie bei der Darstellung von Weinsäuredimethylester (s. d.) (ANSCHÜTZ, *B.* 16, 2414). — Man kocht gleiche Theile entwässerter Oxalsäure und Alkohol von 97% vier Stunden lang am Kühler, destillirt dann das Gemenge, bis das Thermometer auf 110° gestiegen ist, und giefst auf den Rückstand so viel Alkohol von 97%, wie überdestillirt ist. Man kocht wieder vier Stunden lang am Kühler und destillirt. Von 145 bis 157° geht Ameisensäureester über; man verstärkt nun das Feuer und destillirt den Oxaläther möglichst rasch ab (SCHATZKY, *J.* [2] 34, 500). — Man erhitzt langsam in einer Retorte, im Oelbade auf 100°, ein Gemisch von 3 Thln. entwässerter (bei 100°) Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohol und leitet dann, unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125—130°, den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohol auf den Boden der Retorte (FITTIG, *Grundriss der org. Chemie*, 10. Aufl., S. 198).

Siedep.: 186,1° (kor.); spec. Gew. = 1,0815 bei 18,2° (KOPP). Siedep.: 184° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0793 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 27). Siedep.: 186,0° (kor.); spec. Gew. = 1,1030 bei 0° (WEGER, *A.* 221, 87). Spec. Gw. = 1,08563 bei 15°; = 1,07609 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 508). Siedep.: 85° bei 10,82 mm; 97° bei 20,52 mm; 113,1° bei 49,5 mm; 116,5° bei 63 mm; 119° bei 78 mm; 121,2° bei 98 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 91). Verbrennungswärme = 716,200 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 141). Lösungs- und Verbindungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 9, 338. Wahre spec. Wärme bei 0° = 0,4199 + 0,0₃66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 380). Wird durch heifses Wasser rasch gespalten. Natrium zerlegt den Ester in CO und Kohlensäureester, neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten Säuren. Ebenso wirkt Natriumalkoholat. Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester $C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$. Vermischt man den Oxaläther mit dem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols, so erhält man mit Natriumamalgam Glykolsäure und Weinsäure (EGHIS, *J.* 1871, 554; DEBUS, *A.* 166, 109). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Oxaläther und Essigäther entsteht Oxalessigsäureester $C_4H_2O_5(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln eines Gemisches von Oxaläther und Chloressigäther mit Zink resultirt Ketipinsäureester $C_6H_4O_6(C_2H_5)_2$. Eine Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist zerlegt den Oxaläther in Weingeist und methyloxalsaures Kalium (SALOMON). Mit wenig alkoholischem Aetzkali wird äthyloxalsaures Kalium gebildet. Bei gelindem Erwärmen mit Kaliumacetatlösung entsteht der Monoäthylester. Beim Erhitzen von Oxaläther mit Eisessig entstehen Ameisenester und Essigester, neben CO_2; beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure resultiren 2 Mol. Aethylformiat und 2 Mol. CO_2; Benzoësäure wirkt nicht auf Oxaläther ein (LORIN, *Bl.* 49, 345). Beim Erwärmen von Oxaläther mit Cyanamid entsteht Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$. Oxaläther liefert mit Acetanilid und Natriumäthylat Aethoxalacetanilid $NH(C_6H_5).CO.CHNa.CO.CO_2.C_2H_5$. In Gegenwart von Natriumäthylat geht Oxaläther mit Ketonen leicht Kondensationen ein. I. $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5.CO.CH_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. — II. $(CH_3)_2CO + C_2O_4(C_2H_5)_2 = CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$.

$C_2O_4(C_2H_5)_2 + SnCl_4$ (LEWY, *J. pr.* 37, 480). Nadeln. — $C_2O_4(C_2H_5)_2 + TiCl_4$ und $+ 2TiCl_4$ (DEMARÇAY, *J.* 1873, 516).

Perchlordiäthylester $C_6Cl_{10}O_4 = C_2O_4(C_2Cl_5)_2$. *D.* Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte durch Oxaläther geleitet (MALAGUTI, *A.* 37, 66; *J. pr.* 37, 430). — Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung: $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 = CO + CO.Cl_2 + 2CCl_3.COCl$. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in oxalsaures und trichloressigsaures Kalium ein. Letzteres zerfällt dann weiter in Chloroform, Ameisensäure, HCl und CO_2. Mit Weingeist zersetzt sich Perchloroxalester unter Erhitzung: I. $2C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 3C_2H_5.OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2C_2HCl_3O_2 + C_8Cl_{10}O_7$ (Chloroxäthid) und II. $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 2C_2H_5.OH = (C_2Cl_5)H.C_2O_4 + C_2HCl_3O_2 + 2C_2H_5Cl$. Giebt man Wasser zum Gemisch, so fällt Chloroxäthid mit wenig Oxaläther nieder, während Pentachloräthyloxalsäure, Trichloressigsäure u. s. w.

gelöst bleiben. Ammoniak spaltet den Perchloroxalester in Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid?). $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 4NH_3 = C_2Cl_5.C_2O_3(NH_2) + C_2Cl_3O.NH_2 + 2NH_4Cl$.

Oxalsäuremethyläthylester $C_5H_8O_4 = CH_3O.C_2O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus $CH_3O.C_2O_2Cl$ und Aethylalkohol, in der Kälte (Wiens, *A.* 253, 295). — Flüssig. Siedep.: 173,7° (kor.); spec. Gew. = 1,15565 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: Wiens.

Monopropylester $C_5H_8O_4 = OH.C_2O_2.O.C_3H_7$. a. ***Normalpropylester.*** Flüssig. Siedep.: 118—119° bei 13 mm (Anschütz, Schönfeld, *B.* 19, 1442).

b. ***Isopropylester.*** Flüssig Siedep.: 111° bei 13 mm (Anschütz, Schönfeld) Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Diisopropyloxalat, Ameisensäureisopropylester, CO und CO_2 (A., *A.* 254, 7). — $K.C_5H_7O_4$ (A., *A.* 254, 9).

Dipropylester $C_8H_{14}O_4 = C_2O_4(C_3H_7)_2$. a. ***Normalpropylester.*** Siedep.: 213,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0384 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: Wiens, *A.* 253, 295; vgl. Cahours, *Bl.* 21, 75. Siedep.: 214—215° bei 766,5 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,4199 + 0,0_366.t$ (R. Schiff, *Ph. Ch.* 1, 380). — Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopropylalkohol mit trockener Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschliefslich normales Dipropyloxalat gebildet (Cahours, Demarçay, *B.* 9, 1610).

b. ***Isopropylester.*** Siedep.: 190° (Erlenmeyer, *A.* 139, 229).

Dibutylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_2O_4(C_4H_9)_2$. a. ***Normalbutylester.*** Siedep.: 243,4° (kor.); spec. Gew. = 1,0099 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: *A.* 253, 296.

b. ***Isobutylester.*** Siedep.: 224—226°; spec. Gew. = 1,002 bei 14° (Cahours, *Bl.* 21, 358). Siedep.: 229° bei 758,3 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,4274 + 0,0_366.t$ (R. Schiff, *Ph. Ch.* 1, 381).

Monoisoamylester (Isoamyloxalsäure) $OH.C_2O_2.OC_5H_{11}$ (Balard, *A. ch.* [3] 12, 309). — $Ca(C_5H_{11}.C_2O_4)_2 + 2H_2O$. Rektanguläre Blätter, löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_{11}O_4$. Blätter, in Wasser wenig löslich.

Diisoamylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$ (Balard, *A. ch.* [3] 12, 309). Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit (1 Mol.) Fuselöl auf 220—250° entstehen Oxalsäurediisoamylester, Aethylisoamyloxalat, CO, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und Weingeist (Friedel, Crafts, *A.* 130, 200). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,968 bei 11° (Delffs, *J.* 1854, 26). Siedep.: 262—263° bei 762 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,4354 + 0,0_366.t$ (R. Schiff, *Ph. Ch.* 1, 381).

Aethyl-Normalheptylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5O.C_2O_2.O.C_7H_{15}$. Flüssig. Siedep.: 263,7° (kor.); spec. Gew. = 0,9954 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: Wiens, *A.* 253, 296.

Normalpropyl-Normalheptylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_3H_7O.C_2O_2.O.C_7H_{15}$. Flüssig. Siedepunkt: 284,4° (kor.); spec. Gew. = 0,9814 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: Wiens.

Normalpropyl-Normaloktylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_3H_7O.C_2O_2.O.C_8H_{17}$. Flüssig. Siedepunkt: 291,1° (kor.); spec. Gew. = 0,97245 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: Wiens.

Diallylester $C_8H_{10}O_4 = C_2O_4(C_3H_5)_2$. *D.* Silberoxalat wird mit trockenem Aether und Allyljodid übergossen (Cahours, Hofmann, *A.* 102, 288). — Siedep.: 215,5° (i. D.) (Kekulé, Rinne, *B.* 6, 387). Spec. Gew. = 1,055 bei 15,5° (H., C., *A.* 102, 294). Siedep.: 217° bei 758,7 mm; wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0,4122 + 0,0_366.t$ (R. Schiff, *Ph. Ch.* 1, 387).

Oxalsäureester der Glykole existiren nicht. Methylenjodid und Silberoxalat setzen sich um in AgJ, Trioxymethylen, CO und CO_2 (Butlerow, *A.* 111, 248). — Aethylenjodid und $Ag_2C_2O_4$ geben AgJ, C_2H_4 und CO_2 (Golowkinsky, *A.* 111, 252). Ebenso wirken $C_2H_4.Br_2$ und $C_3H_6.Br_2$ (Karetnikow, *Ж.* 9, 117). Verhalten der Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole: Lorin, *A. ch.* [4] 29, 367 und 30, 447.

Ein **Anhydrid** der Oxalsäure existirt nicht. PCl_3 und PCl_5 wirken auf krystallisirte Oxalsäure einfach wasserentziehend (Hurtzig, Geuther, *A.* 111, 170). $PCl_3 + C_2H_2O_4 + 2H_2O = PH_3O_3 + 3HCl + CO + CO_2$. Acetylchlorid und Kaliumoxalat setzen sich um nach der Gleichung: $K_2C_2O_4 + 2C_2H_3O.Cl = 2KCl + (C_2H_3O)_2O + CO + CO_2$ (Heintz, *J.* 1859, 279).

2. Säuren $C_3H_4O_4$.

1. ***Malonsäure (Propandisäure)*** $CH_2(CO_2H)_2$. *V.* In den Runkelrüben; sammelt sich in den Inkrustationen der Verdampfapparate in Zuckerfabriken an (Lippmann, *B.* 14, 1183). — *B.* Bei der Oxydation von Aepfelsäure (Dessaignes, *A.* 107, 251) oder von (roher) Fleischmilchsäure (Dossios, *Z.* 1866, 449) mit $K_2Cr_2O_7$. Bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mit kalter $KMnO_4$-Lösung (Berthelot, *A. Spl.* 5, 97) und von Hexabrommethyläthylketon mit rauchender Salpetersäure (Demole, *B.* 11, 1714). $CBr_3.CO.CH_2.CBr_3 + O + 4H_2O = C_3H_4O_4 + CO_2 + 6HBr$. Beim Kochen von Barbitursäure mit Kali (Baeyer, *A.* 130, 143). Beim Kochen von Cyanessigsäure mit Alkalien oder

Salzsäure (KOLBE, *A.* 131, 349; H. MÜLLER, *A.* 131, 352). Aus β-Dichlorakrylsäureester und Silberoxyd bei 125° (WALLACH, HUNÄUS, *A.* 193, 25). $CCl_2:CH.CO_2.C_2H_5 + Ag_2O + H_2O = CO_2H.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2AgCl$. Beim Kochen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ mit Baryt. — *D.* Man kocht Chloressigsäureäthylester (oder Bromessigester) (FRANCHIMONT, *B.* 7, 216) mit reinem Cyankalium und Alkohol (von 65—70%) 3—4 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure übersättigt und im Wasserbade fast zur Trockene verdunstet. Man zieht die Cyanessigsäure mit Aether aus und zerlegt dieselbe durch allmähliches Uebergiefsen mit rauchender HCl bei 100°. Die gebildete Malonsäure wird mit Aether ausgeschüttelt (PETRIEW, *Ж.* 10, 64). — Man löst 100 g Chloressigsäure in 200 g H_2O, neutralisirt mit 75 g Kaliumcarbonat, giebt 75 g festes Cyankalium (von 98%) hinzu und erwärmt im Wasserbade. Nach beendeter Reaktion fügt man das doppelte Volum konc. Salzsäure hinzu, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas und verdunstet die vom KCl und NH_4Cl abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade. Den Rückstand zieht man mit Aether aus (BOURGOIN, *Bl.* 33, 574). — CONRAD (*A.* 204, 125) verfährt ebenso, nur zerlegt er die gebildete Cyanessigsäure nicht durch HCl, sondern giebt zur Lösung 100 g KOH und kocht, so lange NH_3 entweicht. Dann wird mit HCl neutralisirt, mit $CaCl_2$ heifs gefällt und der Niederschlag durch die theoretische Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung der freien Säure wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. (Vgl. GRIMAUX, TCHERNIAK, *Bl.* 31, 338; MILLER, *J. pr.* [2] 19, 326.)

Blättchen (trikline Tafeln) (HAUSHOFER, *J.* 1880, 781). Schmilzt bei 132° (HEINTZEL, *A.* 139, 132) und zerfällt in höherer Temperatur glatt in CO_2 und Essigsäure. Schmilzt bei 130,3° unter Zersetzung (HESS, *P.* [2] 35, 419). Molek. Verbrennungswärme = 207,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 206; LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 195). Spec. Wärme = 0,2473 + 0,0₂144.t (HESS, *P.* [2] 35, 425). Neutralisationswärme mit 1NaOH = 13,1 Cal., mit 2NaOH = 26,1 Cal., mit 1KOH = 13,4 Cal., mit 2KOH = 27,3 Cal. (MASSOL, *Ph. Ch.* 2, 853). Neutralisationswärme (durch Natron bei 9°) = 27,12 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 803). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 272, BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 402; des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 107. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 139,37 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 33, 423); bei 1° 108,4 Thle.; bei 16,1° 138,11 Thle. (MICZYNSKI, *M.* 7, 258). Löslich in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53), schon in der Kälte, zwei Moleküle CO_2 (FRANCHIMONT, *R.* 3, 422). Beim Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Tribromessigsäure, CO_2, HBr und Bromoform (BOURGOIN, *Bl.* 34, 216) (vgl. Brommalonsäure). Mit PCl_5 entsteht Malonsäurechlorid und ein Körper $C_9H_5ClO_6$. Kaliummalonat entwickelt, bei der Elektrolyse, fast nur Wasserstoff und Kohlensäure (MILLER; vgl. BOURGOIN, *Bl.* 33, 417). Silbermalonat liefert, beim Kochen mit Dichloressigsäure, Fumarsäure. Beim Erwärmen von Malonsäure mit Essigsäureanhydrid entweicht CO_2, und es entsteht eine gelbrothe Säure $C_{11}H_4O_8$, deren Lösung in Eisessig stark gelbgrün fluorescirt (charakteristisch). Erhitzt man Malonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht das Salz $Na.C_{11}H_3O_8$, ein rothgelbes, in Wasser, aber nicht in Alkohol u. s. w. lösliches Pulver. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat liefert dieses Natriumsalz das Derivat $C_{22}H_{16}N_4O_4$ (KLEEMANN, *B.* 19, 2030). Die Malonsäure, und ebenso ihre Ester sind, ganz wie der Acetessigester, sehr geneigt, Kondensationsprodukte zu bilden. Namentlich verbindet sich die Malonsäure, leicht und unter Wasseraustritt, mit Aldehyden. So entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Malonsäureester, Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid (als wasserentziehendes Mittel) Aethylidenmalonsäureester $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. Ebenso entsteht aus Malonsäureester, Benzaldehyd und Eisessig: Benzalmalonsäureester $C_6H_5.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. Wendet man freie Malonsäure, statt der Ester an, so gelingt es zwar, mit Benzaldehyd (und Eisessig) freie Benzalmalonsäure darzustellen. Aber mit Acetaldehyd oder Propionaldehyd erhält man nur Zersetzungsprodukte der zunächst gebildeten Malonsäurederivate. Das Gemenge von Propionaldehyd, Malonsäure und Essigsäure liefert z. B. nicht Propylidenmalonsäure, sondern sofort Propylidenessigsäure, infolge geringer Beständigkeit von zunächst entstandener Propylidenmalonsäure. $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O$. Beim Kochen von Malonsäure mit Chloral und Essigsäure entsteht γ-Trichlor-β-Oxybuttersäure. Mit Aceton, Malonsäure und Eisessig erfolgt keine Kondensation (KOMNENOS, *A.* 218, 168). Aber auch die alkylirten Malonsäuren reagiren nicht auf Aldehyde; Aethylmalonsäureester $C_2H_5.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert mit Acetaldehyd (oder Benzaldehyd) und Salzsäuregas kein Kondensationsprodukt (CLAISEN, CRIMSON, *A.* 218, 144; KOMNENOS). Eine Reihe von Reaktionen der Malonsäure ist beim Diäthylester beschrieben.

Salze: FINKELSTEIN, *A.* 133, 338; HAUSHOFER, *J.* 1881, 699. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, ausgenommen die Alkalisalze. — $Li.C_3H_3O_4$; — $Li_2.C_3H_2O_4$; Bildungswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 5, 312. — $Na.C_3H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (F.). Krystallisirt mit

1 H_2O in trimetrischen Prismen (SHADWELL, *J.* 1881, 699). Lösungswärme: MASSOL, *Ph. Ch.* 2, 853. — $Na_2.C_3H_2O_4 + H_2O$ (MULDER, *Bl.* 29, 532). Lösungswärme: MASSOL. — $K.C_3H_3O_4$. Kleine, monokline Prismen (H.). — $K_2.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Monokline (?) Krystalle (MILLER). Krystallisirt mit 1 H_2O in monoklinen, kurzen Prismen (H.). Lösungswärme: MASSOL. — — $K.C_3H_3O_4 + C_3H_4O_4$ (MASSOL, *Bl.* [3] 4, 492). — $Mg.C_3H_2O_4$ krystallisirt mit $^1/_2$, 1 und 2 H_2O. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 536. — $Ca.C_3H_2O_4 + 1^3/_4H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Hält 2 H_2O und krystallisirt monoklin (H.) Krystallisirt mit 4 H_2O; 100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0.2897 + 0{,}0_2423\,544\,1.t - 0{,}0_4233\,510\,3.t^2$ Thle. wasserfreies Salz (MICZYNSKI, *M.* 7, 260). Hält 2 H_2O (MASSOL, *B.* 22 [2] 400). — $Ba.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in warzenförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, das andere Mol. Krystallwasser entweicht nicht bei 150° (charakt.) (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 84). 100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0{,}1438 + 0{,}0_2382\,571\,2.(t-0{,}2) - 0{,}0_4192\,571\,2.(t-0.2)^2$ Thle. wasserfreies Salz (MICZYNSKI). — $Zn.C_3H_2O_4 + 2^1/_2H_2O$ (F.). Krystallisirt monoklin mit 2 H_2O (H.). — $Cd.C_3H_2O_4$ (F.). Hält 4 H_2O und krystallisirt monoklin (H.). Krystallisirt mit 12 H_2O triklin (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362). — $Pb.C_3H_2O_4$. Niederschlag, löslich in Essigsäure. — $Mn.C_3H_2O_4 + 2H_2O$ (F.). Trimetrische Krystalle (H.). — $Co.C_3H_2O_4 + 2H_2O$ (F.). Krystallisirt monoklin (H.). — $Ni.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Cu.C_3H_2O_4 + 3^3/_4H_2O$. Hält 3 H_2O und krystallisirt trimetrisch (H.). — $Cu.C_3H_2O_4 + CuO$. — $Ag_2.C_3H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Dimethylester $C_5H_8O_4 = C_3H_2O_4(CH_3)_2$. Siedep.: 181,5° (kor.); spec. Gew. = 1,16028 bei 15°; = 1,15110 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 509). Siedep.: 180,7° (kor.); spec. Gew. = 1,1753 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 297.

Monoäthylester $C_5H_8O_4 = OH.C_3H_2O_2.OC_2H_5$. *B.* Malonsäurediäthylester wird mit 1 Mol. KHO in alkoholischer Lösung zerlegt (HOFF, *B.* 7, 1572). — *D.* Man versetzt die Lösung von 25 g Malonsäurediäthylester in 100 ccm absoluten Alkohol tropfenweise mit einer Lösung von 8,7 g KOH in 100 ccm absoluten Alkohol. Man lässt stehen bis die alkalische Reaktion der Lösung verschwunden ist, kocht dann auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt malonsaures Kalium (M. FREUND, *B.* 17, 780). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,201 bei 0°; Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 6, 178. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 711.

Das Kaliumsalz $C_5H_7O_4.K$ krystallisirt (aus absolutem Alkohol) in grofsen, platten Nadeln. Versetzt man seine wässerige Lösung (bei 70—80°) mit Brom, so entstehen KBr, CO_2 und Bromessigsäureester (F.). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit PCl_5 entsteht das **Chlorid** $C_2H_5.C_3H_2O_3.Cl$, eine bei 170—180° siedende Flüssigkeit (HOFF).

Diäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$. *D.* 150 g Calciummalonat werden mit 400 g absoluten Alkohols übergossen und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Digeriren und nochmaligen Sättigen mit HCl verdunstet man den meisten Alkohol auf dem Wasserbade, neutralisirt den Rückstand annähernd mit Na_2CO_3 und fällt mit Wasser (CONRAD, *A.* 204, 126). — Man neutralisirt die Lösung von 250 g Chloressigsäure in 500 g Wasser mit 187 g K_2CO_3, giebt 175 g KCN hinzu und erwärmt auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion. Dann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein in die Salzmasse eintauchendes Thermometer 135° anzeigt. Man lässt, unter fortwährendem Rühren, erkalten, übergiefst die Masse mit $^2/_3$ ihres Gewichtes an Alkohol und sättigt mit HCl. Nach dem Erkalten giefst man in Eiswasser, fügt etwas Aether hinzu, hebt die leichtere Schicht ab und rektificirt sie, nach dem Trocknen über $CaCl_2$ (VENABLE, CLAISEN, *A.* 218, 131). — Flüssig. Siedep.: 197,7—198,2° (kor.); spec. Gew. = 1,06104 bei 15°; = 1,05248 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 508). Siedep.: 198,4° (kor.); spec. Gew. = 1,07607 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 298. Verbrennungswärme = 860,630 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 142). Wahre spec. Wärme bei $t^0 = 0{,}4199 + 0{,}0_366.t$ (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in CO_2 und Essigsäureester (HJELT, *B.* 13, 1949). Chlor wirkt leicht auf Malonsäurediäthylester ein und erzeugt Chlormalonsäureester. Beim Erhitzen von Malonsäureester mit 1 At. Natrium auf 140° oder beim Vermischen desselben mit Zinkmethyl (oder Zinkäthyl) wird Phloroglucintricarbonsäureester $C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$ gebildet. Beim Erwärmen von Dinatriummalonsäureester mit $CHCl_3$ entsteht die Natriumverbindung des Dicarboxylglutakonsäureesters $C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. Aus Natriummalonsäureester und Chlormethyläther $CH_2Cl.O.CH_3$ entstehen Dimethoxyldimethylmalonsäureester $(CH_3O)_2C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ und Methendimalonsäureester $C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. Die Einführung von Alkoholradikalen an die Stelle von Wasserstoff im Malonsäureester erfolgt wie beim Acetessigsäureäthylester. $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3J = OH(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2 + NaJ$. Aus Natriummalonsäureester und Aethylenbromid entstehen Aethylenmalonsäureester $C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ und Aethylendimalonsäureester $C_2H_4[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. Mit Aethyljodid und Zink entstehen Aethyl- und Diäthylmalonsäure-

ester. Beim Behandeln der Natriumverbindung des Malonsäureesters mit einem Gemenge von Allyljodid und Isobutyljodid entsteht nicht Allylisobutylmalonsäure, sondern eine Säure $C_{10}H_{14}O_4$. Natriummalonsäureester verbindet sich direkt mit Estern von ungesättigten Säuren; so entsteht mit Zimmtsäureester, neben C_2H_5ONa, der Ester $C_{12}H_9O_6(C_2H_5)_3$. Aus Natriummalonsäurediäthylester und Crotonsäureester entsteht ein Produkt, aus welchem alkoholisches Kali β-Methylglutarsäure abspaltet; ebenso entsteht aus Natriummalonsäureester und Fumarsäureester (und darauf folgendes Verseifen durch Kali) Tricarballylsäure. Natriummalonsäurediäthylester verbindet sich direkt mit Itakonsäure- (Citrakonsäure-, Mesakonsäure-) Ester. Viele Körper, die auf Malonsäureester nicht einwirken, reagiren leicht mit Natriummalonestern (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 349, 449). So erhält man aus Natriummalonsäurediäthylester und Phenylcarbimid die Verbindung $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.NH(C_6H_5)$, ebenso mit Phenylsenföl das analoge Anilid $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CS.NH.C_6H_5$. Mit Harnstoff entsteht Barbitursäure und mit Thioharnstoff Thiobarbitursäure. Aus Natriummalonester und SO_2 entsteht $C_2H_5O.SO_2Na$ (?) und mit H_2S: $(CO_2.C_2H_5)_2.CNa.CS_2Na$ (?). Mit Jod liefert die Mononatriumverbindung Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ und die Dinatriumverbindung Dicarbintetracarbonsäureester $C_6H_8(C_2H_5)_4$. Die Natriumverbindung liefert mit CH_2J_2 Di-Methylenmalonsäurediäthylester $[CH_2.C(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. Auch gegen Aldehyde verhält sich der Malonsäureester wie der Acetessigester. Beim Sättigen eines Gemenges von Malonsäureester und Benzaldehyd mit Salzsäuregas entsteht Benzylidenmalonsäureester $C_{10}H_6O_4(C_2H_5)_2$. — Darstellung der Verbindung $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$: CONRAD, *A.* 204, 129. Das Natriumsalz entsteht nur bei Gegenwart von Alkohol; auf absolut reinen alkohol- und wasserfreien Malonsäureester wirkt Natrium nicht ein (NEF, *A.* 266, 113). — $CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Wird erhalten durch Fällen von Malonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Natriumalkoholat (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2782). Sehr leicht zersetzbar.

Aethylpropylester $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_3H_2O_2.OC_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 211° (kor.); spec. Gew. = 1,04977 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS.

Dipropylester $C_9H_{16}O_4 = C_3H_2O_4(C_3H_7)_2$. Siedep.: 228—229° bei 770,3 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4199 + 0,0₃66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Siedep.: 228,3° (kor.); spec. Gew. = 1,02705 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 299.

Dinormalbutylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_3H_2O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 251,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0049 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS.

Chlorid $C_3H_2Cl_2O_2 = CH_2(COCl)_2$. *B.* Man erwärmt, 3 Stunden lang am Kühler, 50 g Malonsäure mit 120 g $SOCl_2$ und destillirt das Produkt im Vakuum (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 347). — Flüssig. Siedep.: 58° bei 27 mm.

Chlormalonsäure $C_3H_3ClO_4 = CHCl(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester (s. d.) entsteht beim Einleiten von Chlor in Malonsäureester. — *D.* Man giefst 19 g Chlormalonsäurediäthylester in eine kaltgehaltene Lösung von 25 g KOH in 200 g absoluten Alkohol. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die, durch HCl angesäuerte, Lösung mit Aether ausgeschüttelt (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 605). — Glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 133°. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 180° in CO_2 und Chloressigsäure. — Das Kaliumsalz wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, dessen Lösung in Salpetersäure, beim Erwärmen, AgCl abscheidet-

Diäthylester $C_7H_{11}ClO_4 = CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Malonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 219). — Flüssig. Siedep.: 221°; spec. Gew. = 1,185 bei 20°/15°. Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Wird von kochender Salzsäure nur sehr langsam zersetzt, unter Bildung von Glykolsäure (?) und CO_2. Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Tartronsäure. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Chlormalonsäureamid und beim Erhitzen mit Anilin Anilidomalonylanilid $NH(C_6H_5).CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° wird Imidomalonylamid $NH[CH(CO.NH_2)_2]_2$ gebildet. Giebt mit Natriumalkoholat das Salz $CClNa(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, *A.* 209, 243), welches aus der alkoholischen Lösung, durch Ligroïn, gefällt werden kann (BISCHOFF, *B.* 16, 1045). Die Natriumverbindung des Esters zerfällt, beim Erhitzen, in NaCl und Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$.

Dichlormalonsäure $C_3H_2Cl_2O_4$. **Dimethylester** $CCl_2(CO_2.CH_3)_2$ entsteht, neben Tetrachloraceton, beim Stehen von Hexachlortriketon $\begin{matrix} CO.CCl_2.CO \\ \dot{C}Cl_2.CO.\dot{C}Cl_2 \end{matrix}$ mit Holzgeist (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 244).

Diäthylester $C_7H_{10}Cl_2O_4 = CCl_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Monochlormalonsäurediäthylester und Chlor bei 120° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2993). — Flüssig. Siedep.: 231—234°;

spec. Gew. = 1,268 bei 17°/15°. Alkoholisches NH_3 erzeugt Dichlormalonsäureamid und Dichloracetamid.

Monobrommalonsäure $C_3H_3BrO_4 = CHBr(CO_2H)_2$. Beim Bromiren einer wässerigen (oder ätherischen) Malonsäurelösung entstehen CO_2 und Tribromessigsäure, neben Dibromessigsäure. Trägt man gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in $CHCl_3$ ein, so entsteht sofort Dibrommalonsäure. Um die Monobromsäure zu erhalten, wird Dibrommalonsäure, in wässeriger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, wobei aber viel Malonsäure entsteht (PETRIEW, Ж. 10, 65). — Zerfliefsliche kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Digeriren mit Silberoxyd, in AgBr und Tartronsäure. — Das Baryumsalz krystallisirt in vierseitigen Tafeln. — $Ag.C_3H_2BrO_4$. Lange Nadeln. Bildet sich beim Stehen von Brommalonsäure mit Silberlösung. — $Ag_2.C_3HBrO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_3HBrO_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 233—235° (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1356). Spec. Gew. = 1,426 bei 15° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2997).

Dibrommalonsäure $C_3H_2Br_2O_4 = CBr_2(CO_2H)_2$. *B.* Siehe Monobrommalonsäure (PETRIEW). Siehe den Diäthylester. — Nadeln. Schmelzp.: gegen 126°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Schwerer löslich in $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in HBr und Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$. Lösungswärme (in Wasser) = 2,02 Cal., Neutralisationswärme (durch 2 Mol. Kali) = 29,44 Cal. (MASSOL, *Bl.* [3] 7, 638). — Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln; löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_7H_{10}Br_2O_4 = CBr_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Phtalylmalonsäureester, beim Eintröpfeln von Brom in das, mit Aether angerührte, Natriumsalz des Phtalyldimalonsäureesters (WISLICENUS, *A.* 242, 77). $Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + Br_4 = C_7H_{10}Br_2O_4 + C_{14}H_4O_6(C_2H_5)_2 + 2NaBr$. Aus Malonsäure- oder Brommalonsäurediäthylester und Brom, im direkten Sonnenlicht (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3001). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 250—256°; siedet fast unzersetzt bei 145—155° bei 25 mm (C., BR.). Siedep.: 245—250° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2229). Alkoholisches NH_3 erzeugt Dibromacetamid und Diamidomalonsäureamid. Wird von Natrium zu Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester reducirt. Alkoholisches Kaliumacetat erzeugt Mesoxalsäurediäthylester. Mit Phenolnatrium entsteht Mesoxaldiphenyläthersäurediäthylester.

Chlorbrommalonsäurediäthylester $C_7H_{10}ClBrO_4 = CClBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlormalonsäurediäthylester und Brom (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2995). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 239—241°. Siedet unzersetzt bei 136—139° bei 35 mm. Spec. Gew. = 1,467 bei 16°/15°. Alkoholisches NH_3 erzeugt Chlorbromacetamid.

Nitrosomalonsäure $C_3H_3NO_5 = N(OH).C(CO_2H)_2$. *B.* Bei vierstündigem Erwärmen von Violursäure mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Wasserbade (BAEYER, *A.* 131, 292). Man säuert, nach dem Erkalten, schwach mit Essigsäure an, fällt mit wenig Alkohol braune Flocken und dann durch mehr Alkohol nitrosomalonsaures Kalium. Der Aethylester entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 211). Mesoxalsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu Nitrosomalonsäure (V. MEYER, AD. MÜLLER, *B.* 16, 608, 1621). $(OH)_2.C(CO_2H)_2 + NH_3O = C_3H_3NO_5 + 2H_2O$. Beim Kochen von Nitrosocyanessigsäure oder der isomeren Furazoncarbonsäure mit Kalilauge (WOLFF, GANS, *B.* 24, 1172). Beim Kochen von Dioximidopropionsäure mit konc. Kalilauge (SÖDERBAUM, *B.* 25, 909). Um die freie Säure zu erhalten, fällt man die kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes mit Silberlösung und zerlegt das Silbersalz durch HCl. — Prismatische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei etwa 139°. Die trockene Säure explodirt beim Erhitzen. Spaltet, beim Behandeln mit kalter, konc. Salzsäure, Hydroxylamin ab (CERESOLE, *B.* 16, 1134). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, vollständig in Kohlensäure und Blausäure: $C_3H_3NO_5 = 2CO_2 + CNH + H_2O$. Wird von Natriumamalgam zu Amidomalonsäure reducirt. Die löslichen (Alkali-) Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salze: BAEYER. — $K_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Glasglänzende, monokline Prismen (C., B.). In Wasser sehr leicht löslich. Wird daraus durch Alkohol in Oeltropfen gefällt, die, beim langsamen Erstarren Blätter, bilden. — $Pb.C_3HNO_5 + H_2O$. Niederschlag. — $Ag_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Verliert das Krystallwasser nicht bei 110°.

Diäthylester $C_7H_{11}NO_5 = C_3HNO_5(C_2H_5)_2$. *D.* Man leitet N_2O_3 in eine Lösung von 16 g Malonsäurediäthylester und 2,3 g Natrium in Alkohol und fällt dann mit Wasser. Der meiste Nitrosomalonsäureester wird gefällt, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether (CONRAD, BISCHOFF). — Gelbes Oel. Erstarrt nicht im

Kältegemisch. Nicht unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. = 1,149 bei 15°. Unlöslich in CS_2, löslich in Alkohol und Aether; löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe. In dem Ester kann ein Wasserstoffatom durch Natrium und Alkyle ersetzt werden. Wird von Kalilauge in Alkohol und Nitrosomalonsäure zerlegt.

Nitromalonsäure $CH(NO_2)(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_5H_7NO_6 = C_3HNO_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Dimethylmalonat in 5 Thle. höchst koncentrirte abgekühlte Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 283). Man gieſst, nach ½ Stunde, auf angefeuchtete Soda, schüttelt mit Aether aus, übersättigt dann den Rückstand mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. — Gelbliches Oel. Leicht löslich in Alkalien. — $C_5H_7NO_6.NH_3$. Krystalle. Schwer löslich in absol. Alkohol.

Diäthylester $C_7H_{11}NO_6 = C_7HNO_6(C_2H_5)_2$. Oel (FR., KL.). — $C_7H_{11}NO_6.NH_3$.

2. ***Oxybrenztraubensäure, Propanolonsäure*** $CH_2(OH).CO.CO_2H$. *B.* Man lässt eine konc. Lösung von Collodiumwolle (11,2% Stickstoff enthaltend) in Aetheralkohol 24—30 Stunden lang mit einer 10 procentigen Natronlauge stehen (W. WILL, *B.* 24, 401). Man neutralisirt die alkalische Lösung mit Schwefelsäure, fügt Baryumnitrat hinzu und fällt das Filtrat vom $BaSO_4$ mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die Lösung der freien Säure auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand an Kalk gebunden. Man fällt die Lösung des Kalksalzes durch Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Syrup; leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol oder Aether fällbar. Die wässerigen Lösungen der Säure und ihrer Salze sind linksdrehend. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (unter Spiegelbildung). — $Ca(C_3H_3O_4)_4 + 8H_2O$. Unlöslich in Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

3. ***Carbacetoxylsäure*** $C_3H_4O_4$ (?). *B.* Soll nach WICHELHAUS (*A.* 143, 7) beim Behandeln von β-Chlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd entstehen. Nach KLIMENKO, (*B.* 3, 468; 5, 477) wird sie beim Kochen von α_2-Dichlorpropionsäureäthylester mit Baryt erhalten, was BECKURTS und OTTO (*B.* 10, 2039) nicht bestätigt fanden. Sie soll auch beim Behandeln von α_2-Dichlorpropionsäureester mit Silberoxyd mit Wasser, in der Kälte, entstehen. (KLIMENKO, *B.* 7, 1406). — Syrup. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Glycerinsäure (W.) und beim Behandeln mit HJ in Brenztraubensäure über (W., *A.* 144, 351). — $Ag.\bar{A}$. Graue Nadeln, löslich in Wasser.

3. Säuren $C_4H_6O_4$.

1. ***Bernsteinsäure (1,4-Butandisäure, Aethylenbernsteinsäure)*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* Im Bernstein, im fossilen Holz, in Braunkohlen und Koniferenzapfen (REICH, *J.* 1847/48, 499). In Pflanzen: im Kraut von Lactuca sativa und virosa (KÖHNKE, *Berz. Jahresb.* 25, 443); im Wermuth (ZWENGER, *A.* 48, 122; vgl. dagegen LUCK, *A.* 54, 118); im blühenden Kraut von Chelidonium majus (?) (ZWENGER, *A.* 114, 350); in Papaver somniferum (WALZ, *J.* 1860, 263) u. a.; in unreifen Trauben (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 9, 982). Findet sich in Ausschwitzungen auf der Rinde des Maulbeerbaumes, vielleicht als Gährungsprodukt der in Maulbeerbäumen vorkommenden Aepfelsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 3, 136). Im Thierkörper: in Echinococcenbälgen (HEINTZ, *A.* 76, 369); in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP, *A.* 98, 28). Im Harn des Rindes, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes (MEISSNER). Wurde von BRIEGER (*H.* 5, 368) in einem jauchigen, pleuritischen Exsudate beobachtet.

B. Bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders der Fette, mit Salpetersäure. Entsteht so aus Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 90; 37, 292), japanesischem (STHAMER, *A.* 43, 346) Bienenwachs (RONALDS, *A.* 43, 356), Wallrath (RADCLIFF, *A.* 43, 351), Sebacin- und Azelaïnsäure (ARPPE, *A.* 95, 242 u. *J.* 1864, 377). Bei der Oxydation von Buttersäure mit Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 74, 361) oder mit Brom bei 210° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283). Bei der Alkoholgährung des Zuckers (SCHMIDT, *J.* 1847/48, 466; PASTEUR, *A.* 105, 264). Bei der Gährung des äpfelsauren Calciums mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; *J.* 1850, 376) oder mit Hefe (LIEBIG, *A.* 70, 104, 363). Bei der Fäulniss des Fleisches (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 649) oder der Leber (EKUNIA, *J. pr.* [2] 21, 479). Entsteht auch bei der Gährung von anderen organischen Substanzen durch Spaltpilze (FITZ). Bei der Reduction von Aepfelsäure und Weinsäure mit HJ (SCHMITT, *A.* 114, 106; DESSAIGNES, *A.* 115, 120) oder von Fumar- und Maleïnsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 133). Bei der Gährung von Ammoniumtartrat durch Fäulnissbakterien (F. KÖNIG, *B.* 14, 211). Beim Zerlegen von Aethylencyanid durch Alkalien oder Säuren (SIMPSON, *A.* 118, 375). Aus β-Chlorpropionsäureäthylester mit KCN und Zerlegen des gebildeten Esters durch Kali (WICHELHAUS, *Z.* 1867, 247). Durch Behandeln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (BANDROWSKI, *B.* 12, 2212) mit Natriumamalgam. Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6$ zerfällt bei 160° in CO_2 und Bernsteinsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2162). Beim Schmelzen von arabischem

Gummi, Milchzucker (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76) oder Carminsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340) mit Aetzkali. Aus Bromessigsäure und Silber bei 130° (STEINER, *B.* 7, 184). $2C_2H_3BrO_2 + 2Ag = C_4H_6O_4 + 2AgBr$. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters entsteht Bernsteinsäurediäthylester (BROWN, WALKER, *A.* 261, 115). — *D.* Die in der Medicin (meist als Ammoniaksalz) verwendete Bernsteinsäure wird nur durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) bereitet. (Der Retortenrückstand dient zur Bereitung von Bernsteinfirniss). Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässerigen, sauren Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl“ schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässerigen Schicht des Destillates vereinigt und abgedampft. Die erhaltenen braunen Krystalle der Bernsteinsäure werden mit Thierkohle entfärbt. So gewinnt man (höchstens 4% des Bernsteins) an gelblicher officineller Säure. Zur völligen Entfernung der anhaftenden brenzlichen Produkte krystallisirt man die Säure aus Chlorwasser um (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 18, 163) oder besser: man kocht sie eine halbe Stunde lang mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32). Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Calcium (Vogelbeersaft): LIEBIG, *A.* 70, 104, 363; KOHL, *J.* 1855, 466. — Darstellung aus Weinsäure. Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser, neutralisirt mit NH_3, verdünnt die Lösung auf 40 l, fügt hierauf 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat, sowie einige Gramme $CaCl_2$ hinzu und versetzt mit 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volumen und mehrtägiges Stehenlassen bereitet. Die Masse bleibt, bei 25—30° und möglichst beschränktem Luftzutritt, 6—8 Wochen lang stehen, bis alle Weinsäure verschwunden ist. Dann dampft man ein, klärt mit Eiweiſs und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion und Entfernung allen Ammoniaks. Beim Eindampfen krystallisirt dann bernsteinsaurer Kalk (FR. KÖNIG, *B.* 15, 172).

Monokline Säulen. Schmilzt bei 185° (konc.) (DAWYDOW, *B.* 19, 407), und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spec. Gew. = 1,552 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17); 1,554 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, *Ж.* 22, 549). Lösungswärme von 1 Mol. Bernsteinsäure = —6,680 Cal. (THOMSEN, *B.* 6, 713). Lösungswärme in Wasser = -6,38 Cal.; Neutralisationswärme = 25,6 Cal. (TANATAR, *Ж.* 21, 186). Spec. Wärme = 0,2518 + 0,00152.t (HESS, *P.* [2] 35, 425). Mol.-Verbrennungswärme = 3547 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 196; STOHMANN u. A. *J. pr.* [2] 40, 207). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 272.

100 Theile Wasser lösen (I. BOURGOIN, *Bl.* 21, 110; II. MICZYNSKI, *M.* 7. 265):

I.								II.							
bei	0°	2,88	Thle.	bei	40,5°	15,37	Thle.	bei	0°	2,804	Thle.	bei	50°	24,417	Thle.
„	8,5°	4,22	„	„	48°	20,28	„	„	10°	4,511	„	„	60°	35,826	„
„	14,5°	5,14	„	„	78°	60,78	„	„	20°	6,893	„	„	70°	51,072	„
„	27°	8,44	„	„	100°	120,86	„	„	30°	10,584	„	„	80°	70,788	„
„	35,5°	12,29	„	„				„	40°	16,214	„				

100 Thle. Wasser lösen bei t° = 2,883 + 0,158 309 1.(t — 0,5) + $0,0_3$ 372,629,9.$(t - 0,5)^2$ + $0,0_3$ 105 409 8.$(t - 0,5)^3$ (MICZYNSKI). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,20 Thle. (CARIUS, *A.* 142, 146). Bei 15° sind in 100 Thln. einer Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Thle., in Alkohol von 90% 11,004 Thle. und in absolutem Alkohol 6,98 Thle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). — Bei 5—6stündigem Kochen von Bernsteinsäure wird das Anhydrid der Acetondiessigsäure $C_7H_{10}O_5$ gebildet (neben Bernsteinsäureanhydrid). Zerfällt in wässeriger Lösung, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure. Dieselben Produkte giebt bernsteinsaures Calcium bei der Gährung mit Mikrozymaskreide (von SENS) und etwas Fleisch (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Auch beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat wird etwas Propionsäure gebildet (KOLBE, *A.* 119, 173), daneben aber erfolgt wesentlich Spaltung in $CaCO_3$ und C_2H_6 (HANRIOT, *Bl.* 45, 79). Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes werden Heptyliden C_7H_{12} (Siedep.: 115—125°), phenolartige Körper ($C_9H_{12}O$ Siedep.: 190—200° u. a.), Isobutylphenylketon $C_4H_9.CO.C_6H_5$ (?) (Siedep.: 215—225°) u. a. Körper erhalten (FUNARO, *G.* 11, 274). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen von Monokaliumsuccinat auf 260° entstehen Dikaliumsuccinat, eine amorphe Säure $C_{26}H_{30}O_5$ und indifferente Körper $C_{26}H_{32}O_6$ und $C_{27}H_{30}O_5$ (WISBAR, *A.* 262, 223). Wird von $KMnO_4$, in neutraler Lösung, zu CO_2 und Oxalsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 6, 186), in saurer Lösung völlig zu CO_2 oxydirt (SOROKIN, *Ж.* 11, 383). Konc. wässeriges Natriumsuccinat entwickelt bei der Elektrolyse am — Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure, Aethylen und Sauerstoff (KEKULÉ, *A.* 131, 79). So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Dem Aethylen ist etwas Acetylen beigemengt. Bei

der Elektrolyse völlig neutralen Natriumsuccinates treten nur O, CO und CO_2 auf (BOURGOIN, *Bl.* 21, 1695). Beim Erhitzen von Aldehyden mit bernsteinsaurem Natrium (und Natriumacetat) entstehen γ-Oxysäuren. $C_6H_{13}.CHO + C_2H_4(CO_2Na)_2 = C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$. Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Brenztraubensäure (+ Essigsäureanhydrid) wird Pyrocinchonsäureanhydrid $C_6H_6O_3$ gebildet. Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Acetessigsäure (und Essigsäureanhydrid) entsteht der Monoäthylester der Methronsäure $C_8H_8O_5$. Bei der Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit P_2S_3 wird Thiophen C_4H_4S gebildet. — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 195.

Bestimmung der Bernsteinsäure. Bernsteinsaure Alkalien werden durch $BaCl_2$, in der Siedehitze, sofort und völlig gefällt. Man löst den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag in HCl und bestimmt den gelösten Baryt als $BaSO_4$ (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536).

Salze: DÖPPING, A. 47, 253; FEHLING, *A.* 49, 154. Brechungsvermögen des neutralen Lithium- und Natriumsalzes: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344.

$NH_4.C_4H_5O_4$. *B.* Beim Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes. — Lange trikline Säulen. — $(NH_4)_2.C_4H_4O_4$. — $Na.C_4H_5O_4$. Trikline Krystalle. — $Na.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). — $Na_2.C_4H_4O_4 + 6H_2O$. Monokline Säulen (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467). — $K.C_4H_5O_4 + 2H_2O$ (D.; SALZER). Krystallisirt auch wasserfrei (F.). — $K.C_4H_5O_4 + C_4H_6O_4$. — $K_2.C_4H_4O_4 + 3H_2O$. Zerfließliche Täfelchen oder trimetrische Krystalle (SALZER, *B.* 16, 3025). Hält $2H_2O$(?) (D.). — $Be.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). — $Be.C_4H_4O_4 + Be(OH)_2 + 2H_2O$ (ATTERBERG). — $Mg.C_4H_4O_4 + 6H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 537. — $Mg.C_4H_4O_4 + K_2.C_4H_4O_4$ (D.). — $Ca(C_4H_5O_4)_2 + 2H_2O$. — $Ca.C_4H_4O_4$. Scheidet sich in der Hitze mit $1H_2O$ und in der Kälte mit $3H_2O$ in Nadeln aus. Löst sich schwer in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreiem Salze: bei 0° 1,1269; 10° 1,2201; 20° 1,2755; 40° 1,1766; 50° 1,0294; 60° 0,8937; 70° 0,7696; 80° 0,6572 Thle. (MICZYNSKI). — $Sr.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (HANDL, *J.* 1859, 279). — $Ba.C_4H_4O_4$. Tetragonale Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1884, 1125). Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in NH_3 und in Weingeist. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreiem Salze: bei 0° 0,4212; 10° 0,4317; 20° 0,4182; 30° 0,3932; 40° 0,3661; 50° 0,3370; 60° 0,3059; 70° 0,2727; 80° 0,2374 Thle. (MICZYNSKI). — $Zn.C_4H_4O_4$. — $Zn.C_4H_4O_4 + 3NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 31). — $Cd.C_4H_4O_4$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Yt_2(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$ (? — CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). — $La_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$ (CZUDNOWICZ; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Ce.C_4H_4O_4 + 1^1/_2H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Er_2(C_4H_4O_4)_3 + 9H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — $Sm_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100° $2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). — $Pb.C_4H_4O_4$. — $Pb.C_4H_4O_4 + 2PbO$ (F. KRUG). — $MnC_4H_4O_4 + 4H_2O$. Trikline Krystalle (HANDL). — $Fe(OH).C_4H_4O_4$. Braunrother Niederschlag (quantitative Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde von MnO, ZnO, NiO, CoO). — Das Kobaltsalz krystallisirt monoklin (HANDL). — $Ni.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_4$ (bei 200°). - $Cu.C_4H_4O_4 + 2NH_3$ und $+ 4NH_3$ (SCHIFF, *A.* 123, 45). — $Ag_2.C_4H_4O_4$.

Dimethylester $C_6H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 195,2° (i. D.); spec. Gew. = 1,1162 bei 18°/0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_210030.t + 0,0_627596.t^2 + 0,0_853698.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 88). Schmelzp.: 18,5°; Siedep.: 195,3° (kor.); spec. Gew. = 1,12611 bei 15°; = 1,11718 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 516). Molek. Verbrennungswärme = 703,6 Cal. (fest), = 708,5 Cal. (flüssig) (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 350).

Monoäthylester $C_6H_{10}O_4 = H.C_4H_4O_4.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (aber nicht von Bernsteinsäure) mit absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1859, 280). Man fällt den gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäurediäthylester mit Wasser, neutralisirt mit Baryt, verdunstet zur Trockene und zieht mit absolutem Alkohol aus. Durch wenig Aether fällt man das in Lösung gegangene Barymsuccinat. — Syrup, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisiren. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 711. — $Ag.C_6H_9O_4$. Nicht krystallisirbar. Schwer löslich.

Methyläthylester $C_7H_{12}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Methyljodid (KÖHLER, *A.* 221, 88). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 208,2° (kor.); spec. Gew. = 1,0925 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_391446.t + 0,0_516461.t^2 + 0,0_915924.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 88).

Diäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Man leitet HCl in eine alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING). Man kocht zwei Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 300 g Bernsteinsäure, 450 g Weingeist (von 92%) und 15 g H_2SO_4 (VOLHARD, *Privatmitth.*). — Siedep.: 217,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0718 bei 0°, = 1,0475 bei 25,5° (KOPP, *A.* 95, 327). Siedep.: 215,4° (kor.); spec. Gew. = 1,0596 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_210354.t + 0,0_640999.t^2 + 0,0_838411.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 89). Siedep.: 216,5°

(kor.); spec. Gew. = 1,04645 bei 15°, = 1,03832 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 515). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,4391 + 0,0₃66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Verbrennungswärme = 1007,680 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 143). Geschwindigkeit der Verseifung durch Alkalien: REICHER, *R.* 4, 350. Bei der Einwirkung von Kalium (oder Na) entsteht Succinylbernsteinsäurediäthylester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$. Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Brom werden Bernsteinsäure, etwas Bernsteinsäureanhydrid, C_2H_5.Br u. s. w. gebildet (URECH, *B.* 13, 1692; 14, 340). Mit 2 Mol. Brom erhält man wesentlich Mono- und Dibrombernsteinsäure (SCHACHERL, *B.* 14, 637). — Verhalten gegen Aethyljodid und Zink: CLAUS, *A.* 141, 55.

Verbindungen. $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ + 1, 2 und 4 $TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 130).

Aethylpropylester $C_9H_{16}O_4$ = $C_2H_5O.C_4H_4O_2.OC_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 231,1° (kor.); spec. Gew. = 1,03866 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 301.

Dipropylester $C_{10}H_{18}O_4$ = $C_4H_4O_4(C_3H_7)_2$. a. Mit ***Normalpropyl.*** Siedep.: 246 bis 247° bei 762,2 mm; wahre specifische Wärme wie beim Diäthylester (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Siedep.: 250,8° (kor.); spec. Gew. = 1,0157 bei 4°; 1,0062 bei 15°; 0,9986 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 563).

b. Mit ***Isopropyl.*** Siedep.: 247,1° (kor.); spec. Gew. = 1,0189 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 301. Siedep.: 228° bei 761 mm; spec. Gew. = 1,009 bei 0°, = 0,997 bei 18,5° (SILVA, *A.* 154, 255).

Aethylnormalbutylester $C_{10}H_{18}O_4$ = $C_2H_5O.C_4H_4O_2.OC_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 247° (kor.); spec. Gew. = 1,02178 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 300.

Normalpropylnormalbutylester $C_{11}H_{20}O_4$ = $C_3H_7O.C_4H_4O_2.OC_4H_9$. Flüssig. Siedepunkt: 258,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0106 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS.

Diisobutylester $C_{12}H_{22}O_4$ = $C_4H_4O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 264,8—265,8° (kor.); spec. Gew. = 0,97374 bei 15°, = 0,96670 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 519). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,4421 + 0,0₃66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 382).

Diisoamylester $C_{14}H_{26}O_4$ = $C_4H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Erstarrt nicht bei —16° (GUARESCHI, DEL-ZANNA, *B.* 12, 1699). Siedep.: 289,9° (kor.) bei 728 mm; spec. Gew. = 0,9612 bei 13°. Siedep.: 298—299° bei 765,4 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4493 + 0,0₃66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 382).

Aethylnormalheptylester $C_{13}H_{24}O_4$ = $C_2H_5O.C_4H_4O_2.OC_7H_{15}$. Flüssig. Siedep.: 291,4° (kor.); spec. Gew. = 0,9850 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS.

Di-Normalheptylester $C_{18}H_{34}O_4$ = $C_4H_4O_4(C_7H_{15})_2$. Flüssig. Siedep.; 350,1° (kor.); spec. Gew. = 0,95185 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: WIENS, *A.* 253, 302.

Dicetylester $C_{36}H_{70}O_4$ = $C_4H_4O_4(C_{16}H_{33})_2$. Blättchen. Schmelzp.: 58° (TIUTSCHEW, *J.* 1859, 406).

Diallylester $C_{10}H_{14}O_4$ = $C_4H_4O_4(C_3H_5)_2$. Siedep.: 249—250° bei 759,3 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4323 + 0,0₃66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 387).

Neutraler Aethylenester $C_6H_8O_4$ = $C_4H_4O_4.C_2H_4$. *B.* Beim Erhitzen des sauren Aethylenesters auf 300° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 296). — Kleine Krystalle, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation.

Saurer Aethylenester $C_6H_{10}O_5$ = $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2OH$. *B.* Beim Erhitzen von Glykol mit Bernsteinsäure auf 195—200° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 293). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Geht bei 300° in den neutralen Ester über. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von $Ag_2.C_6H_6O_5$, dem wenig $Ag.C_6H_9O_5$ beigemischt ist.

Succinin $C_7H_{10}O_5$ = $(OH)C_3H_5.C_4H_4O_4$. *B.* Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin werden auf 200° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1856, 602; FUNARO, DANESI, *J.* 1880, 799). — Fast farblose, halbfeste Masse, die über H_2SO_4 oder bei 100° gummiartig wird. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Aether. Wird sehr leicht verseift, durch verdünnte Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien.

Glycerinbernsteinsäure. *B.* Gleiche Aequivalente Glycerin und Bernsteinsäure werden auf 160° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — Brauner Syrup, leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist schleimig, in Wasser und auch etwas in Weingeist löslich und äufserst leicht zersetzbar.

Mannitansuccinat $C_{10}H_{14}O_7$ = $C_6H_{10}(C_4H_4O_2)O_5$. *B.* Aus Mannit und Bernsteinsäure bei 170° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Fest, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

Milchsäurebernsteinsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_6$ = $C_2H_5O.C_4H_4O_2.OCH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters, α-Chlorpropionsäureäthylester und Alkohol (WÜRTZ, FRIEDEL, *J.* 1861, 378). — Flüssig. Siedep.: 280°; spec.

Gew. = 1,119 bei 0°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in Alkohol, Bernsteinsäure und Milchsäure.

Bernsteinsäuredimilchsäurediäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_4H_4O_2(C_3H_4O_3.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kaliumsuccinat, α-Chlorpropionsäureäthylester und Alkohol (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 101). Aus Milchsäureäthylester und Bernsteinsäurechlorid (WISLICENUS, *A.* 133, 262). — Siedep.: 300—304° bei 729,6 mm (WISLICENUS).

Bernsteinsäureäthylesterchlorid $C_6H_9ClO_3 = C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.COCl$. *B.* Man erwärmt 30 g des Natriumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters mit 15 g $POCl_3$. Man destillirt das Produkt im Vakuum (MICHAELIS, HERMENS, *B.* 25, 2447). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 144° bei 90 mm. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Bernsteinsäureanhydrid und Chloräthan.

Bernsteinsäurechlorid (Succinylchlorid) $C_4H_4O_2.Cl_2$ = $COCl.CH_2.CH_2.COCl$ = $\begin{matrix}CH_2.CCl_2\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *D.* Aus Bernsteinsäure und (etwas über) 2 Mol. PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Man destillirt das unter 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande, durch Ligroïn, das Succinylchlorid aus. Beigemengtes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroïn gelöst (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 208). — Erstarrt bei 0° zu tafel- und blätterförmigen Krystallen (HEINTZ, *J.* 1859, 280). Siedep.: 190—192° (kor.); 150—152° (kor.) bei 214 mm; spec. Gew. = 1,4252 bei 4°; 1,4123 bei 15°; 1,4028 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 563). Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam und Essigsäure, das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure. Mit Zinkäthyl entsteht das Anhydrid (Lakton) der γ-Diäthyloxybuttersäure $C_8H_{16}O_3$. Mit viel PCl_5 entstehen zwei Chloride C_4Cl_6O (s. Dichlormaleïnsäure $C_4H_2Cl_2O_4$). Bei weniger PCl_5 entsteht zunächst Dichlormaleïnsäurechlorid. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid entstehen Fumarsäurechlorid, Chlorfumarsäurechlorid und wenig Dichlormaleïnsäurechlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). Liefert mit NH_3 zwei isomere Amide $C_4H_8N_2O_2$.

Succinylchlorid verhält sich wie ein Gemisch der Körper $COCl.CH_2.CH_2COCl$ und $\begin{matrix}CH_2.CCl_2\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, von denen der erstere in kleinerer Menge vorhanden ist und etwas niedriger siedet als der andere (AUGER, *Bl.* 49, 347). So entstehen aus Succinylchlorid und NH_3 zwei isomere Succinamide $C_4H_8N_2O_2$. Aus Succinylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ resultiren die beiden Körper $C_2H_4(CO.C_6H_5)_2$ und $\begin{matrix}CH_2.C(C_6H_5)_2\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$.

Bernsteinsäureanhydrid $C_4H_4O_3 = \begin{matrix}CH_2.CO\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim anhaltenden Erhitzen der Bernsteinsäure für sich oder beim Destilliren derselben mit P_2O_5 (D'ARCET, *A. ch.* [2] 58, 282). Aus Bernsteinsäure und 1 Mol. PCl_5 oder aus Benzoylchlorid und Natriumsuccinat (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Aus Acetylchlorid und Baryumsuccinat oder aus Succinylchlorid und Natriumacetat (HEINTZ, *J.* 1859, 279). Aus Bernsteinsäureester und Benzoylchlorid bei 250° (KRAUT, *A.* 137, 254). $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + C_7H_5OCl = C_4H_4O_3 + C_2H_5Cl + C_7H_5O_2.C_2H_5$ (Benzoësäureester). Beim Kochen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 8); aus Bernsteinsäure und Succinylchlorid bei 110—120°; aus Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120—150° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1883). Beim Erwärmen von 7 Thln. Succinylchlorid mit 4 Thln. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 16). — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 194). Man erwärmt 1 Thl. Bernsteinsäure mit 2 Thln. Acetylchlorid und presst die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle ab (SCHULZ, *B.* 18, 2459). Man erhitzt 100 Thle. Bernsteinsäure mit 65 Thln. $POCl_3$ auf 100—120° und destillirt das Produkt; man zerreibt 100 Thle. PCl_5 mit 57 Thln. Bernsteinsäure und gießt das flüssige Gemisch auf 114 Thle. Bernsteinsäure (VOLHARD, *A.* 242, 150). Zur Reinigung krystallisirt man das Anhydrid aus $CHCl_3$ um (ANSCHÜTZ). — Lange Nadeln (aus absolutem Weingeist). Trimetrische Krystalle (BODEWIG, *B.* 14, 2788). Schmelzp.: 119,6° (KRAUT). Siedep.: 261°; 131° bei 10 mm; 139° bei 15 mm; 169° bei 50 mm; 189° bei 100 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 816). Mol.-Verbrennungswärme = 373,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 216). Sehr wenig löslich in Aether, schwer in $CHCl_3$. Krystallisirt unverändert aus absolutem Alkohol; geht aber, bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol, in Bernsteinsäuremonoäthylester über. — Verhalten zu BaO_2: BRODIE, *A. Spl.* 3, 217.

Chlorbernsteinsäure $C_4H_5ClO_4 = CO_2H.CH_2.CHCl.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Fumarsäure (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 642) oder Maleïnsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 15, 1074) mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HCl in Eisessig auf 100°. — Krystalle. Schmelzp.: 151,5—152°. Leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, sehr schwer in $CHCl_3$.

Dimethylester $C_6H_9ClO_4 = C_4H_3ClO_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 106,5° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,2538 bei 18,1° (A., B., *A.* 254, 156).

Diäthylester $C_8H_{13}ClO_4 = C_4H_3ClO_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 122° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1456 bei 20°/4° (EMERY, *B.* 23, 3757).

Anhydrid $C_4H_3ClO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHCl.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *D.* Man erhitzt Chlorbernsteinsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° und destillirt das Produkt im Vakuum (ANSCHÜTZ, BENNERT). Entsteht, neben Maleïnsäureanhydrid, beim Erhitzen von 5 Thln. Furmarsäure mit 3 Thln. Eisessigsäure und 1,5 Thln. Acetylchlorid (A., B., *A.* 254, 158). — Schmelzp.: 40—41°. Siedet bei 125—126° bei 11—12 mm, und bei 130—131° bei 14—15 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in HCl und Maleïnsäureanhydrid.

Perchlorbernsteinsäurediäthylester $C_8Cl_{14}O_4 = C_4Cl_4O_4.(C_2Cl_5)_2$. *B.* Beim Chloriren von Bernsteinsäurediäthylester an der Sonne (CAHOURS, *A.* 47, 294). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 116—120°. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in Alkohol in Kohlensäure, Trichloressigsäure- und Chlorosuccäther (= Trichlorpropionsäureäthylester?) $C_3H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. In gleicher Weise wirkt koncentrirte Kalilauge ein. Leitet man Ammoniakgas über Perchlorbernsteinsäureester, so entstehen Trichloracetamid, NH_4Cl und das Ammoniaksalz der Tetrachlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure). $C_4Cl_4O_4(C_2Cl_5)_2 + 8NH_3 = 2C_2Cl_3O.NH_2 + 4NH_4Cl + C_4Cl_4NO_2.NH_4$.

Brombernsteinsäure $C_4H_5BrO_4 = CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 180° (KEKULÉ, *A.* 117, 125). Aus Aepfelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder Traubensäure und rauchender HBr bei 100—120° (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Aus Fumarsäure und rauchender HBr bei 100° (FITTIG, *A.* 188, 88). — *D.* Man vermischt 3 Mol. trockne Bernsteinsäure mit etwas mehr als 2 At. gewaschenem und getrocknetem, rothem Phosphor und läfst allmählich etwas mehr als 16 At. völlig trocknen Broms hinzutröpfeln (VOLHARD, *A.* 242, 145; vgl. HELL, *B.* 14, 892). Oder: man vermischt Bernsteinsäure mit PBr_3 und läfst trocknes Brom zutröpfeln; oder aus 300 Thln. Succinanhydrid, 36 Theilen amorphem Phosphor und 1100 Thln. Brom (VOLHARD). Das erhaltene Bromid erhitzt man zum Kochen und tröpfelt es dann in Wasser. Die wässerige Lösung wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand abgepresst, in möglichst siedendem Wasser gelöst und die Lösung über H_2SO_4 verdunstet (V.). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 159°. Löst sich in 5,2 Thln. Wasser bei 15,5°. Wird von Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit Silberoxyd oder mit (2 Mol.) Kali, in HBr und Aepfelsäure. Auch bei mehrstündigem Kochen mit Wasser entsteht zunächst Aepfelsäure (TANATAR, *Ж.* 23, 339). Brombernsteinsäurediäthylester liefert mit NH_3, in der Kälte, Fumaramid $C_4H_2O_2(NH_2)_2$; mit alkoholischem NH_3 entsteht bei 110° Asparaginsäureimid $\begin{matrix} NH_2.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH$ (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 172). — Das Silbersalz zersetzt sich, schon in der Kälte, unter Abscheidung von AgBr.

Dimethylester $C_6H_9BrO_4 = C_4H_3BrO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bromid $C_4H_3BrO_2.Br_2$ und Holzgeist (VOLHARD, *A.* 242, 157). — Flüssig. Siedep.: 132—136° bei 30 mm (V.). Siedep.: 110° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,5094 bei 15° (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* 254, 162). Zerfällt bei der Destillation an der Luft in HBr und Fumarsäureester. Zerfällt, beim Erhitzen mit KCN, in HBr (resp. KBr und CNH) und Fumarsäuredimethylester. Wirkt heftig reizend auf die Haut.

Aethylester $C_6H_9BrO_4 = OH.C_4H_3BrO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Alkohol in das Bromid $C_4H_3BrO_2.Br_2$ (VOLHARD). — Flüssig. Löslich in Soda.

Diäthylester $C_8H_{13}BrO_4 = C_4H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 225—226° (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 278). Siedet bei 150—160° bei 50 mm (VOLHARD).

Anhydrid $C_4H_3BrO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHBr.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *D.* Durch Erhitzen von Brombernsteinsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 643). Entsteht auch beim Erhitzen von 10 g Fumarsäure mit 22 g Acetylbromid und 35 g Eisessig auf 100° (A., B., *A.* 254, 164). — Schmelzp.: 30—31°. Siedep.: 137° bei 11 mm. Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig und erstarrt auch bei —18° nicht. Wird das flüssige Anhydrid mit einem Krystall von Chlorbernsteinsäureanhydrid berührt, so erstarrt es. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in HBr und Maleïnsäureanhydrid.

Dibrombernsteinsäuren $C_4H_4Br_2O_4$. a. s-*Säure* $CO_2H.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im Rohr (KEKULÉ, *A.* 117, 123). Aus

Fumarsäure und Brom bei 100° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 131). — *D.*: BOURGOIN, *Bl.* 19, 148; KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 352; BAYER, *B.* 18, 676. 400 g getrocknete und gepulverte Bernsteinsäure werden mit 1,6—2 g amorphen Phosphors zusammengerieben und je 10 g dieser Mischung mit 9,4 ccm (mit Vitriolöl gut entwässerten) Broms im Rohr rasch auf 140°, dann eine Stunde lang auf 130° erhitzt, das Rohr wird aufgeblasen, wieder zugeschmolzen und von neuem zwei Stunden lang wie vorher erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt wird mit lauwarmem Wasser angerieben, in siedendes Wasser eingetragen, rasch aufgekocht und filtrirt (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1731). Man erhitzt (100 Thle.) rohes Bromsuccinylbromid mit (45 Thln.) Brom auf 120° (LASSAR-COHN, *A.* 251, 346). — Grofse Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 2,04 Thle. (BOURGOIN, *Bl.* 21, 407). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, glatt in HBr und Brommaleïnsäure. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Isobrommaleïnsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° entstehen Acetylbromid, Brommaleïnsäureanhydrid und Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). Zerfällt, beim Kochen mit Aetzkalk oder Silberoxyd, in HBr und Traubensäure. Beim Kochen des **neutralen Natriumsalzes** mit Wasser entstehen NaBr und saures bromäpfelsaures Natrium $Na.C_4H_4BrO_5$. Liefert, bei längerem Kochen, mit alkoholischem Kali, Akonitsäure. Das **neutrale Baryumsalz** liefert bei gleicher Behandlung $BaBr_2$, wenig traubensaures Baryum und wesentlich saures brommaleïnsaures Baryum $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$. Liefert, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, Akonitsäure. Liefert mit NH_3 Bromamidobernsteinsäure. Der Diäthylester liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 60—70°, Imidosuccinaminsäureäthylester; bei 120—130° entstand einmal Imidosuccinamid. Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Anilin entstehen Anilide der Anilidomaleïnsäure; aus Dibrombernsteinsäureester und Anilin resultirt aber Dianilidobernsteinsäureester.

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 354. — $(NH_4)_2.C_4H_2Br_2O_4$. — $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus siedendem Alkohol). — $Ca.C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2Br_2O_4$. Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Monomethylester $C_5H_6Br_2O_4 = CH_3.CO_2.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylesters aus Dibrombernsteinsäure, Holzgeist und HCl (CLAUS, *B.* 15, 1846). — Würfel. Zersetzt sich bei etwa 245°, ohne zu schmelzen. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser).

Dimethylester $C_6H_8Br_2O_4 = C_4H_2Br_2O_4(CH_3)_2$. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 62 bis 64° (OSIPOW, *Ж.* 11, 288); 61,5—62° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Monoäthylester $C_6H_8Br_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Dibrombernsteinsäurediäthylester (CLAUS, *B.* 15, 1844). — Tafeln. Schmelzp.: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Ammoniakgas, in die alkoholische Lösung der Säure geleitet, erzeugt Dibromsuccinaminsäure. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Fällt aus alkoholischen Lösungen als voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse nieder. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Monoäthylester $C_6H_8Br_2O_4$. *B.* Aus Fumarsäuremonoäthylester und Brom (SHIELDS, *Soc.* 59, 739). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_8H_{12}Br_2O_4 = C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Man tröpfelt Vitriolöl in die Lösung von (1 Thl.) Dibrombernsteinsäure in (etwas über 2 Thln.) Alkohol, bis der entstehende Niederschlag, beim Schütteln, nicht mehr verschwindet, und erhitzt dann 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1733). — Rhombische Nadeln (ANSCHÜTZ). Schmelzp.: 58° (KEKULÉ), 68° (LEHRFELD, *B.* 14, 1820). Zerfällt bei der Destillation in HBr und Brommaleïnsäureester $C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$ (?). Bei der Einwirkung von Cyankalium entsteht Dicyanbernsteinsäure, die aber sofort in CO_2 und bernsteinsaures Ammoniak zerfällt (CLAUS, *B.* 11, 492). I. $C_4H_2Br_2O_4.(C_2H_5)_2 + 2KCN + 2H_2O = 2KBr + 2C_2H_5.OH + C_4H_4(CN)_2O_4$. — II. $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = 2CO_2 + (NH_4)_2.C_4H_4O_4$. — Liefert, beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber, Fumarsäurediäthylester; ebenso wirkt Zink (in Gegenwart von feuchtem Aether). Liefert mit 1 Mol. Natriumäthylat Brommaleïnsäurediäthylester (Bromfumarsäurediäthylester?), mit 2 Mol. Natriumäthylat: Diäthoxylbernsteinsäurediäthylester. Liefert mit alkoholischem Ammoniak Diamidobernsteinsäureester. Mit Aethylendiamin entsteht die Verbindung $CO_2C_2H_5.C:C.CONH.C_2H_4.NH_2$.

Methyläthylester $C_7H_{10}Br_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Monoäthylester mit Holzgeist und HCl bei 100° (CLAUS). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzpunkt: 62,5°.

Chlorid $C_4H_2Br_2O_2.Cl_2$. *B.* Aus Succinylchlorid und Brom bei 120—130° (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140—150° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86). — Siedet nicht unzersetzt bei 218—220° (K.).

b. ***Isodibrombernsteinsäure.*** *B.* Aus Maleïnsäure und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 89). Monobrommaleïnsäureanhydrid verbindet sich mit rauchender HBr, bei erhöhter Temperatur, zu s-Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. Entsteht auch, neben s-Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130—140° (FRANCHIMONT, *B.* 6, 199; BOURGOIN, *B.* 6, 624). Entsteht, neben s-Dibrombernsteinsäure, beim Versetzen eines Gemisches von Brompyroschleimsäure und (30 Thln.) Wasser mit Brom (HILL, *B.* 16, 1132). $C_5H_3BrO_3 + 6Br + 3H_2O = C_4H_4Br_2O_4 + 5HBr + CO_2$. — *D.* Aus dem Anhydrid und Wasser; durch zu langes Behandeln von Maleïnsäure mit Brom entsteht viel s-Dibrombernsteinsäure. — Große Krystalle, in Wasser löslicher als s-Dibrombernsteinsäure. Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Bromfumarsäure. Mit Silberoxyd erfolgt, in der Kälte, Spaltung in HBr und Bromfumarsäure; beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser wird Traubensäure gebildet. Zink erzeugt (in Gegenwart feuchten Aethers) Fumarsäureester. s-Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure zerfallen, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in HBr und Acetylendicarbonsäure.

Der **Dimethylester** $C_4H_2Br_2O_4(CH_3)_2$ und **Diäthylester** $C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$, durch Behandeln der Säure mit Alkohol (resp. Holzgeist) und HCl bereitet, bleiben bei —18° flüssig. Beim Erwärmen entwickeln sie HBr (PICTET, *B.* 13, 1671).

Anhydrid $C_4H_2Br_2O_3$. *B.* Durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid mit Chloroform und trockenem Brom auf 100° (PICTET, *B.* 13, 1670). — Oel; erstarrt im Kältegemisch zu Krystalltafeln, die bei etwa 32° schmelzen. Zieht mit größter Begierde Wasser an und geht in Isodibrombernsteinsäure über. Zersetzt sich wenig über 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid.

Tribrombernsteinsäure $CO_2H.CBr_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Man bringt 10 Thle. Brom- oder Isobrommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$ mit 10 Thln. Brom und 6 Thln. Wasser zusammen (PETRI, *A.* 195, 69; ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1886). — Kleine kurze Nadeln. Schmelzp.: 136—137°. Zerfließlich. Aeußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und CS_2. Die wässerige Lösung zerfällt, beim Kochen, völlig in HBr, CO_2 und β_2-Dibromakrylsäure.

Jodbernsteinsäure $C_4H_5JO_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf den Saft unreifer Früchte, wahrscheinlich durch Zerlegung einer darin befindlichen Glykobernsteinsäure $C_{14}H_{20}O_5$ (BRUNNER, CHUARD, *B.* 19, 600). — Wird durch Wasser und molekulares Silber in Aepfelsäure umgewandelt. Giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $C_4H_3JO_4.Pb + PbO$.

Isonitrosobernsteinsäure (**Oximidobernsteinsäure**, **Oxalessigsäureoxim**) $C_4H_5NO_5$. a. ***α-(anti-)Säure*** $CO_2H.CH_2.C(:N.OH).CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht bei zweitägigem Stehen von 5 g Dinitrososuccinylbernsteinsäurediäthylester mit 2 g Wasser (EBERT, *A.* 229, 65).

$$\begin{matrix} C_2H_5.CO_2.C(NO).CO.CH_2 \\ CH_2.CO \quad C(NO).CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = 2C_4H_4NO_5.C_2H_5.$$

Um die freie Säure zu erhalten, lässt man den Monoäthylester drei Tage lang mit 1 Mol. Natriumäthylat, in der Kälte, stehen, fällt dann die Lösung mit $AgNO_3$, wäscht den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether und übergießt ihn hierauf mit 1 Mol. Salzsäure. Die Lösung der freien Säure wird im Vakuum, über H_2SO_4, verdunstet und die auskrystallisirte Säure durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Krystalle. Schmilzt bei 126° unter Zerfall in Cyanessigsäure, CO_2 und H_2O. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 21. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, fast gar nicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ gelb bis braun gefärbt. Wird beim Stehen mit Vitriolöl in die β-Säure umgewandelt. Acetylchlorid erzeugt β-Oximidobernsteinsäureanhydrid; mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Anhydrides der β-Säure. Verhalten der Säure gegen Alkalien siehe den Monoäthylester. — Die Salze sind meist schwer löslich. Das **Silbersalz** explodirt bei etwa 130°. — $Ca.C_4H_3NO_5 + 4H_2O$. Wird in kleinen, sechsseitigen Säulen erhalten, wenn eine koncentrirte wässerige Lösung des Monoäthylesters mit 1 Mol. $Ca(OH)_2$ einen Tag lang stehen bleibt. Schwer löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_6H_9NO_5 = CO_2H.CH_2.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (EBERT, *A.* 229, 65). Man presst den erhaltenen Ester ab, trocknet ihn über H_2SO_4, krystallisirt ihn dann zweimal aus $CHCl_3$ und hierauf aus siedendem Benzol um. — Blättchen (aus Benzol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 110—111° (E.), bei 107° (CRAMER, *B.* 24, 1204), unter Zerfall in α-Oximidopropionsäureäthylester und CO_2. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 19. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heißem Chloroform, schwer in siedendem Benzol, fast gar nicht in kaltem Benzol oder Ligroïn. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Wird von kalten

Alkalien verseift; beim Erwärmen mit Alkalien erfolgt Spaltung in CO_2 und α-Nitrosopropionsäureäthylester, resp. Alkohol und Nitrosopropionsäuresalz. Wird, in Gegenwart von Essigsäure, von Natriumamalgam zu α-Asparaginsäure-Monoäthylester (Schmelzp.: 165°) reducirt. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Vitriolöl bewirken Umwandlung in den Aethylester der β-Säure. — Reagirt stark sauer. Versetzt man eine Lösung des Aethylesters mit überschüssigem NH_3 und dann mit $BaCl_2$ und schüttelt, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Essigsäure leicht löst (charakt.).

Salze: EBERT. — $NH_4.C_6H_8NO_5$. Krystalle. Schmilzt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca(C_6H_8NO_5)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des trockenen Salzes sublimirt α-Nitrosopropionsäureester. — $Ca.C_6H_7NO_5 + 2H_2O$. Wird erhalten durch Versetzen des Monoäthylesters mit 1 Mol. $Ca(OH)_2$ und Fällen der Lösung mit Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen stark auf. — $Ba.C_6H_7NO_5 + H_2O$. Feinkrystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. — $Zn(C_6H_8NO_5)_2$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnCl_2$. — $Ag.C_6H_8NO_5$. Niederschlag oder sehr feine Nädelchen.

Diäthylester $C_8H_{13}NO_5 = (CO_2.C_2H_5).C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Aethyljodid (EBERT, *A.* 229, 80). Ebenso aus dem Ester der β-Säure (PIUTTI, *G.* 20, 169). — Flüssig. Reagirt sauer. Giebt mit $FeCl_3$ eine schmutzig-violette Färbung, die rasch braun wird. Geht, durch Abdampfen mit Natriumäthylat, in den Monoäthylester der β-Säure über.

b. *β-(syn-)Säure* $CO_2H.C(:N.OH).CH_2.CO_2H$ oder $CO_2H.C(=N—O—).CH_2.C(OH)_2$ [N.OH unter C; N——O Brücke]. *B.* Man versetzt (10 g) Oxalessigsäureäthylester mit einer konc. Lösung von (2,2 g) NaOH, fügt eine konc. Lösung von (4 g) $NH_3O.HCl$ hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Man fügt darauf die Lösung von 4,8 g Natron hinzu und säuert das Gemisch, sobald es gelb geworden ist, vorsichtig unter Kühlung an (CRAMER, *B.* 24, 1206). — Schmilzt bei 88°, unter stürmischer Zersetzung in Cyanessigsäure, CO_2 und H_2O. Die gleiche Zerlegung erfolgt beim Stehen der kalten wässerigen oder angesäuerten Lösung, nicht aber der alkalischen. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 22. In Wasser, Alkohol und Aether bedeutend schwerer löslich als die α-Säure, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. $FeCl_3$ erzeugt eine blaue Färbung. Acetylchlorid erzeugt β-Oximidobernsteinsäureanhydrid; mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Anhydrids.

Aethylester $C_6H_9NO_5 = C_4H_4NO_5.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Oxims des Oxalessigsäurediäthylesters mit (1 Mol.) Natriumäthylat in der Kälte (PIUTTI, *G.* 18, 466). Beim Abdampfen des Diäthylesters $C_4H_3NO_5(C_2H_5)_2$ der α-Säure mit Natriumäthylat (PIUTTI, *G.* 20, 171). — *D.* Man versetzt (5 g) Oxalessigsäurediäthylester, unter Kühlung, mit einer konc. Lösung von (1,29 g) NaOH, fügt die Lösung von (2 g) $NH_3O.HCl$ hinzu und erwärmt gelinde; darauf fügt man (1,2 g) NaOH hinzu, säuert, nach mehreren Stunden, mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 54,6—54,8°. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 20. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, mäſsig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von $FeCl_3$ violett gefärbt. Giebt nicht die Nitrosoreaktion. Geht, beim Erwärmen, in das Anhydrid $C_6H_7NO_4$ über. Wird von Natriumamalgam in α-Asparaginsäuremonoäthylester (Schmelzp.: 165°) umgewandelt. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° entsteht Oximidopropionsäureäthylester. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, nicht verändert. — $Ag.C_6H_8NO_5$. Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in Wasser. Geht, im Vakuum, in das Salz $Ag.C_6H_6NO_4$ über. Liefert mit C_2H_5J das Anhydrid $C_8H_{11}NO_4$ (Siedep.: 160° bei 40 mm) des Dioxims des Oxalessigsäurediäthylesters; dieses Anhydrid wird von NH_3 in das Amid $C_6H_8N_2O_3$ (Schmelzp.: 166—167°) übergeführt.

Anhydrid $C_4H_3NO_4$ = CO.C.CH₂ [O——CO Brücke über CO und CH₂; N.OH unter C]. *B.* Beim Auflösen von α- oder β-Oximidobernsteinsäure in Acetylchlorid (CRAMER, *B.* 24, 1211). — Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 105°. Löst sich ziemlich schwer in Wasser, unter Rückbildung der Säure.

Aethyläther des Anhydrids $C_6H_7NO_4$. *B.* Beim Schmelzen des Aethylesters $C_6H_9NO_5$ (s. o.) oder beim Stehen desselben im Vakuum (PIUTTI, *G.* 18, 468).

Acetylderivat $C_6H_5NO_5$ = CO.——O——CO / C(N.O.C₂H₃O).CH₂. *B.* Beim Stehen von α- oder β-Oximidobernsteinsäure oder des Anhydrids $C_4H_3NO_4$ mit Essigsäureanhydrid (CRAMER, *B.* 24,

1212). — Grofse Krystalle. Zersetzt sich bei 104—105°. Löst sich leicht, aber unter Zersetzung, in Wasser.

Diisonitrosobernsteinsäure $C_4H_4N_2O_6$. a. *αα-Dioximidobernsteinsäure (sek. anti-Dioxyweinsäuredioxim)* $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O = \frac{CO_2H.C.C.CO_2H}{HO.\ddot{N}\ddot{N}.OH} + 2H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von ββ-Dioximidobernsteinsäure in rauchender Salzsäure (Söderbaum, *B.* 24, 1228). — Kleine Krystallwarzen. Die bei 45° entwässerte Säure zersetzt sich stürmisch bei 145—150°. Elektrische Leitfähigkeit: Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* 10, 31. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Essigsäureanhydrid spaltet in CN, CO_2 und H_2O. Verhält sich gegen Acetylchlorid wie die ββ-Säure. — $Ca.C_4H_2N_2O_6 + 3H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag.

b. *ββ-Dioximidobernsteinsäure (prim. syn.-Dioxyweinsäuredioxim)* $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O = \frac{CO_2H.C\text{———}C.CO_2H}{\ddot{N}.OH\ HO.\ddot{N}} + 2H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von dioxyweinsaurem Natrium mit überschüssigem Hydroxylaminsalz (Ad. Müller, *B.* 16, 2985). $C_4H_6O_8 + 2NH_3O = C_4H_4N_2O_6 + 4H_2O$. Man löst (1 Mol.) (käufliches) Natriumdioxytartrat und (etwas mehr als 2 Mol.) $NH_3O.HCl$ in möglichst wenig kalter Salzsäure (spec. Gew. = 1,03) und schüttelt die Lösung, nach 12stündigem Stehen, 10—12mal mit Aether aus. Die über Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lösung destillirt man und giefst, sobald 4/5 übergegangen sind, den Rückstand in flache Schalen, kühlt rasch ab und stellt über Vitriolöl ins Vakuum. Sobald die Krystallisation beginnt, fügt man (3 Thle.) $CHCl_3$ hinzu und saugt rasch ab (Söderbaum, *B.* 24, 1224). — Krystallisirt mit $2H_2O$ in grofsen Prismen (aus Aether + $CHCl_3$). Krystallisirt aus Wasser mit $4H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Die Säure mit 4 Mol. H_2O schmilzt bei 70—75°, die mit $2H_2O$ bei 90°, unter Zersetzung, die wasserfreie Säure bei 145—150°, unter Verkohlung (Söderbaum, *B.* 24, 1225). Elektrische Leitfähigkeit: Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* 10, 31. Wird von rauchender Salzsäure in die αα-Säure umgewandelt. Essigsäureanhydrid erzeugt ein Diacetylderivat; Acetylchlorid erzeugt ein öliges Produkt, aus welchem, durch Behandeln mit Wasser, die αα-Säure, beim Behandeln mit Soda Nitrosocyanessigsäure entsteht. Beim Erwärmen von ββ-Dioximidobernsteinsäure mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht eine tiefrothe Lösung. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung. — $Ca.C_4H_2N_2O_6 + 4H_2O$. Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (S.). — $Ag_2.C_4H_2N_2O_6$. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Diacetylderivat $C_8H_8N_2O_8 = C_4H_2N_2O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Man lässt ββ-Dioximidobernsteinsäure bei 0° 1—2 Tage mit Essigsäureanhydrid stehen (Söderbaum). — Platte Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, gegen 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Wird durch kaltes Wasser verseift. Soda spaltet in Nitrosocyanessigsäure und H_2O.

2. ***Isobernsteinsäure (Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure, Methylpropandisäure)*** $CH_3.CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Zerlegen von α-Cyanpropionsäure mit Kali (Wichelhaus, *Z.* 1867, 247). Aus Aethylidenchlorid und alkoholischem Cyankalium entsteht bei 160—180° das Nitril der gewöhnlichen Bernsteinsäure (Erlenmeyer, *Z.* 1867, 593; Simpson, *Z.* 1867, 673). Durch Kochen eines Gemisches aus Ameisenester und Milchsäureester mit P_2O_5 entsteht Malonsäureester (Carstanjen, *B.* 4, 808). $CHO_2.C_2H_5 + C_3H_5O_3.C_2H_5 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + H_2O$. Aus Natriummalonsäureester und Methyljodid entsteht Isobernsteinsäurediäthylester (Züblin, *B.* 12, 1112). — *D.* 50 g α-Chlorpropionsäureester, 100 g reines Cyankalium und 200 g Wasser werden in gelindem Sieden erhalten und häufig umgeschüttelt. Man neutralisirt genau mit Schwefelsäure, verdunstet fast zur Trockne und zieht die α-Cyanpropionsäure mit Aether aus. Letztere wird durch Kochen mit Kali zerlegt, die Lösung mit starker Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Isobernsteinsäure fällt man mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit H_2S (Byk, *J. pr.* [2] 1, 19). Wendet man alkoholisches Cyankalium an, so entsteht keine Isobernsteinsäure, sondern Milchsäure und Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$ (Krestownikow, *B.* 10, 409; *Ж.* 9, 115). — Längliche Prismen. Schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Sublimirt nicht unzersetzt (Lassar, *A.* 251, 352). Lösungswärme in Wasser = — 4,10 Cal.; Neutralisationswärme = 27,3 Cal. (Tanatar, *Ж.* 21, 187). Molek. Verbrennungswärme = 362,5 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 417). Spec. Wärme = 0,3067 + 0,00122 t (Hess, *P.* [2] 35, 425). Spec. Gew. = 1,455 (Tanatar, Tschelebijew, *Ж.* 22, 549). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 284). Löst sich in 1,5 Thn. Wasser bei 15° (Richter, *Z.* 1868, 452). Zerfällt bei der Destillation völlig und leicht in CO_2 und Propionsäure. Das Natriumsalz giebt mit Eisen-

chlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Bernsteinsäure). Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55), schon in der Kälte, 2 Mol. CO_2 (Bernsteinsäure entwickelt mit kalter, koncentrirter Salpetersäure keine Kohlensäure) (FRANCHIMONT, *R.* 3, 424). Daneben entstehen Essigsäure und Trinitroäthan (FR., *R.* 5, 282). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobernsteinsäurediäthylester entsteht Nitrosopropionsäureester.

Salze: BYK. — $Na.C_4H_5O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Na_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$. — $K.C_4H_5O_4$. — $K_2.C_4H_4O_4 + H_2O$. — $Ca.C_4H_4O_4 + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0,5216 + 0,0_3705\,3213.(t-0,2) - 0,0_4470\,0974.(t-0,2)^2$ Thle. wasserfreien Salzes (MICZYNSKI, *M.* 7, 270). — $Ba.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (R.). 100 Thle. Wasser lösen bei $0^0 = 1,9055 + 0,106\,5081.(t-0,2) - 0,001\,011\,789.(t-0,2)^2$ Thle. wasserfreien Salzes (MICZYNSKI). — $Zn.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Pb.C_4H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, leicht löslich in Bleizucker. — $Ag_2.C_4H_4O_4$. Schwerer, körniger Niederschlag, der beim Schütteln mit Wasser in eine krystallinische Masse übergeht (charakteristisch) (KRESTOWNIKOW).

Dimethylester $C_6H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 178—179,5° bei 770 mm (und 21°); spec. Gew. = 1,107 bei 15° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 286).

Diäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 196,5° (kor.) (KRESTOWNIKOW). Spec. Gew. = 1,021 bei 22°/15° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146). Siedep.: 198,5—199,5°; spec. Gew. = 1,02132 bei 15°; 1,01295 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 510).

Bromisobernsteinsäure $C_4H_5BrO_4 = CH_3.CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus Isobernsteinsäure, Wasser und Brom bei 100° (BYK). — Zerfliefsliche Prismen. Schmilzt bei 130—140°, dabei in α-Brompropionsäure und CO_2 zerfallend (LASSAR, *A.* 251, 352). Schmelzp.: 118 bis119° (TANATAR, *Ж.* 21, 559). — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln (L.).

Dibromisobernsteinsäure $C_4H_4Br_2O_4 = C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen im Rohr, auf 100°, von (1 Mol.) Isobernsteinsäure, in koncentrirter, wässeriger Lösung, mit (2 Mol.) Brom (LASSAR, *A.* 251, 355) — Durchsichtige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln.

3. ***Oxyacetessigsäure*** $OH.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$. **Aethoxylacetessigsäure** $C_6H_{10}O_4 = C_2H_5O.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$ oder $CH_3.CO.CH(OC_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{14}O_4 = C_6H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Aethoxylchloracetessigsäureäthylester, gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub bei 0° (FITTIG, ERLENBACH, *B.* 21, 2138; *A.* 269, 19). Zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar, das man aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Flüssig. Siedet, unter Zersetzung, oberhalb 200°; siedet fast unzersetzt bei 105° bei 14 mm. Ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Salzsäure, in Acetoläthyläther $CH_3.CO.CH_2.OC_2H_5$, Alkohol und CO_2. — $Na.C_8H_{13}O_4$. Löslich in Aether. — $Cu(C_8H_{13}O_4)_2$. Lange, grüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w.

Aethoxylchloracetessigsäureäthylester $C_8H_{13}ClO_4 = CH_2(OC_2H_5).CO.CHCl.CO_2.C_2H_5$ oder $CH_2Cl.CO.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung bildet sich beim Eintröpfeln von 100 g Aethylmonochloracetat in 200 g, auf 0° gekühlten, Aether, in dem sich 27 g Natrium befinden (FITTIG, ERLENBACH, *A.* 269, 15). Der gebildete Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt. — Flüssig. Siedep.: 157° bei 45 mm; 162° bei 55 mm. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Unlöslich in Wasser. Beim Stehen mit Wasser entsteht allmählich Ketacetsäureäthylester $C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in s-Dichloraceton, CO_2 und Alkohol. Löslich in Soda. — $Na.C_8H_{12}ClO_4$. Pulver.

4. Säuren $C_5H_8O_4$.

1. ***Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure, Methylbutandisäure)*** $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der trockenen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und des Weinsteins (FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] 35, 161; 64. 42; V. ROSE, *Gehlen's Journ. f. Chemie u. Phys.* 3, 598). Aus Weinsäure (oder Traubensäure) und koncentrirter HCl bei 180° (GEUTHER, RIEMANN, *Z.* 1869, 318). Bei der Destillation von Glycerinsäure (MOLDENHAUER, *A.* 131, 340). Bei der Reduktion von Itakonsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 338; *Spl.* 2, 95). Beim Zerlegen von Propylencyanid mit rauchender Salzsäure (SIMPSON, *A.* 121, 161). Beim Erhitzen von Allyljodid mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf 100° und Zerlegen des gebildeten Cyanids mit Kali (CLAUS, *A.* 191, 37). $C_3H_5J + 2KCN + KOH + 3H_2O = K_2.C_5H_6O_4 + KJ + 2NH_3$. Aus β-Cyanbuttersäure und Kali (WISLICENUS, *A.* 165, 93). Beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 73). Aus Brenztraubensäure (s. d.) beim Erhitzen für sich auf 170°, oder mit Salzsäure auf 100°, oder beim Kochen mit wenig Baryt. $2C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2$. Beim Kochen

von α- oder β-Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit koncentrirtem alkoholischem Kali. 1. $\frac{C_2H_3O.C(CH_3).CO_2.C_2H_5}{CH_2—CO_2.C_2H_5} + 3KOH = K_2.C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (KRESSNER, *A.* 192, 138); — 2. $\frac{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5}{CH_3.CH.CO_2.C_2H_5} + 3KOH = K_2.C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (CONRAD, *A.* 188, 227). — *D.* 400 g Weinsäure werden 15—20 Minuten lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe entweichen. Die geschmolzene Masse wird mit 400 g heifsem Bimssteinpulver gemengt und aus einer zu drei Viertel damit angefüllten Retorte, anfangs langsam (im Ganzen acht bis neun Stunden lang) destillirt (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Das Destillat löst man in 3—4 Vol. Wasser, filtrirt und verdunstet im Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar und krystallisirt es aus schwachem Alkohol um. Es giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und Aether freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 419). — 100 Thle. Weinsäure werden in 100 Thln. heifser Essigsäure gelöst und die Lösung über freiem Feuer bis zum Syrup eingedampft. Nach einigen Tagen krystallisirt Brenzweinsäure aus (SACC, *Z.* 1870, 432).

Kleine sternförmig gruppirte, trikline (RAMMELSBERG, *P.* 108, 519) Prismen. Schmelzp.: 112°; spec. Gew. = 1,4105 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Spec. Wärme = 0,2677 + 00168.t (HESS, *P.* [2] 35, 425). Molek. Verbrennungswärme = 519,4 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23 198); 515,2 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 209). Lösungswärme = 4,9 Cal.; Neutralisationswärme durch KOH = + 26,9 Cal. (TANATAR, *Ж.* 23, 249). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 285. Löslich in 1,5 Thln. Wasser von 20° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen oberhalb 200° völlig in Anhydrid und Wasser. Die wässerige Lösung zerfällt, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2, Buttersäure und etwas Propan. Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2,4 Thln. Brom und 1 Thl. Wasser auf 130° entsteht Bromcitrakonsäureanhydrid $C_5H_3BrO_3$. Wendet man 5 Thle. Brom und 8 Thle. Wasser an, so erhält man CO_2 und $C_2H_2Br_4$. Bei der Destillation von brenzweinsaurem Natrium mit P_2S_3 entsteht Methylthiophen C_5H_6S.

Salze: ARPPE, *A.* 66, 79; vgl. CLAUS, *A.* 191, 41. — $NH_4.C_5H_7O_4$. Blätter (GEUTHER, RIEMANN; KEKULÉ; ARPPE). Krystallisirt monoklin (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 478). — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (ARPPE, *A.* 88, 229). Geht, selbst beim Verdunsten im Vakuum (KEKULÉ), in das saure Salz über. — $Na.C_5H_7O_4$. — $Na_2.C_5H_6O_4 + 6H_2O$ (ARPPE; HLASIWETZ, BARTH). Elektrisches Verbrennungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 106. — $K.C_5H_7O_4$. Monoklin (RAMMELSBERG). — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$. — $Be.C_5H_6O_4$. — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ und $+ 6H_2O$ (rhombische Krystalle). — $Ca(C_5H_7O_4)_2 + 4C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Ca.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Löslich in 100 Thln. kochendem Wasser. — $Sr(C_5H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Sr.C_5H_6O_4 + H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Säulen (ARPPE). Hält $2H_2O$ (GRUNER, *Gm.* 5, 600). — $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ und $4H_2O$ (GEUTHER, RIEMANN). — $Ba.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich. — $Zn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_5H_6O_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$. — $Al(OH).C_5H_6O_4$. Niederschlag. — $Pb.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in siedendem und daraus in Prismen krystallisirend. — $Pb.C_5H_6O_4 + 2PbO$. — $Bi(OH)_2(C_5H_7O_4)$ (?). — $UrO(C_5H_6O_4)_2$ (?). — $Mn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(C_5H_6O_4) + 2H_2O$. — $Ni(C_5H_7O_4)_2 + 2C_5H_8O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. — $Cu.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Schleimiger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Ammoniak und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisirend.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 217,5—218,5°; spec. Gew. = 1,01885 bei 15°; = 1,01126 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 516; vgl. MALAGUTI, *A.* 25, 274).

Chlorid $C_5H_6O_2.Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 190—195° (HJELT, *B.* 16, 2624). Liefert mit Natriumamalgam und Eisessig das Anhydrid einer Säure $C_5H_{10}O_3$.

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure auf 200°; aus (1 Mol.) Brenzweinsäure und (2 Mol.) P_2S_5 (BÖTTINGER, *B.* 11, 1352). — *D.* Aus Brenzweinsäure und Acetylchlorid: PERKIN, *Soc.* 53, 564. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei + 31,5—32°; Siedep.: 247,4° (kor.); spec. Gew. = 1,2458 bei 6,5°; 1,2378 bei 15°; 1,2303 bei 25°; 1,2122 bei 55,8° (PERKIN). Siedep.: 244,9° (kor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 329). Schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen durch Anlagerung von Haloïden oder Haloïdsäuren an Ita-, Citra- und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Sie werden deshalb als Ita-, Citra-, Mesachlorbrenzweinsäure u. s. w. unterschieden, je nach ihrer Abstammung.

Chlorbrenzweinsäuren $C_5H_7ClO_4$. a. ***Itachlorbrenzweinsäure.*** *B.* Itakonsäure wird mit dem doppelten Gewicht Salzsäure (bei 0° gesättigt) 2 Stunden lang auf 100° erhitzt (SWARTS, *Z.* 1866, 721; MICHAEL, *J. pr.* [2] 45, 60). — Warzen (aus Wasser).

Schmelzp.: 140—141°. Siedet nicht unzersetzt bei 225—235°. Geht, beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf 150°, in das Anhydrid über. Beim Kochen mit Kali, Kalk, Baryt (oder blos mit Wasser) entsteht Parakonsäure $C_5H_6O_4$, die aber sofort in Itamalsäure $C_5H_8O_5$ übergeht. Silberoxyd erzeugt Parakonsäure.

Diäthylester $C_9H_{15}ClO_4 = C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$. Siedet bei 250—252° unter Entwickelung von etwas Salzsäure (SWARTS).

b. ***Mesa- oder Citrachlorbrenzweinsäure.*** *B.* Mesakonsäure verbindet sich mit (20 Thln. bei 0° gesättigter) HCl bei 140° zu $C_5H_7ClO_4$ (FITTIG, *A.* 188, 51; SWARTS, *Z.* 1866, 724). Dieselbe Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und rauchender Salzsäure, in der Kälte. — Tafelförmige oder blätterige Krystalle. Schmelzp.: 129°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HCl und Mesakonsäure, durch Kochen mit Alkalien in HCl, CO_2 und Methakrylsäure $C_4H_6O_2$ (= $C_5H_7ClO_4 - CO_2 - HCl$).

Dichlorbrenzweinsäuren $C_5H_6Cl_2O_4$. a. ***Itadichlorbrenzweinsäure.*** Krystalle (SWARTS, *Z.* 1865, 55).

b. ***Citradichlorbrenzweinsäure.*** *B.* Eine Lösung dieser Säure entsteht beim Sättigen von wässeriger Citrakonsäure mit Chlor, an der Sonne (SWARTS, *J.* 1873, 582). — Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ über. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorcitrakonsäureanhydrid. Beim Kochen des Natriumsalzes tritt Spaltung in CO_2, HCl und Chlormethakrylsäure ein.

Brombrenzweinsäuren $C_5H_7BrO_4$. a. ***Itabrombrenzweinsäure*** $CH_2Br.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Itakonsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, *A.* 188, 73), oder bei 160° (SWARTS, *Z.* 1866, 722). — *D.* 1 Thl. fein gepulverte Itakonsäure bleibt fünf bis sechs Tage lang mit dem gleichen Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, unter häufigem Schütteln, bei Zimmertemperatur stehen. Die gebildeten Krystalle saugt man ab und wäscht sie einmal mit kaltem Wasser (BEER, *A.* 216, 79). — Kleine, monokline Krystalle. Schmelzp.: 137°; siedet gegen 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Soda oder $CaCO_3$, rasch in HBr, Itakonsäure und Itamalsäure. Bei sechs- bis siebenstündigem Kochen der Säure mit Wasser entsteht Parakonsäure $C_5H_6O_4$.

Diäthylester $C_9H_{15}BrO_4 = C_5H_5BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure und Alkohol bei 110°. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl entsteht Itachlorbrenzweinsäureester (SWARTS). — Siedep.: 140° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 144). Siedet bei 270—275° unter theilweiser Zersetzung.

b. ***Citrabrombrenzweinsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CHBr.CO_2H$ (?). *B.* 1 Vol. Citrakonsäureanhydrid bleibt vier Tage lang mit 1—1½ Vol. HBr (bei 0° gesättigt) in der Kälte stehen. Bildet sich auch aus Mesakonsäure und rauchender HBr bei 140° (FITTIG, *A.* 188, 77). Aus Brenzweinsäure, Brom und rothem Phosphor (AUWERS, IMHÄUSER, *B.* 24, 2236). — Grofse monokline Krystalle. Schmelzp.: 148°; zersetzt sich wenig Grade darüber. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssiger Soda, in HBr, CO_2 und Methakrylsäure. Das Silbersalz, mit Wasser auf 130° erhitzt, zerfällt in AgBr, CO_2 und Allylen (BOURGOIN, *Bl.* 28, 459).

Dibrombrenzweinsäuren $C_5H_6Br_2O_4$. a. ***Itadibrombrenzweinsäure.*** *D.* Man übergiefst 200 g Itakonsäure mit 200—250 ccm Wasser und giebt 250 g Brom hinzu (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 339). — Krystallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromitakonsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). Beim Kochen mit überschüssiger Soda entsteht Akonsäure $C_5H_4O_4$; ebenso bei zweistündigem Kochen mit Wasser. Itadibrombrenzweinsäure giebt, zum Unterschiede von der Citra- und Mesasäure, leicht beide Bromatome ab. Beim Kochen mit Silberoxyd entsteht Itaweinsäure $C_5H_8O_6$. Beim Erhitzen mit KJ bilden sich KBr, Jod und Itakonsäure (SWARTS, *Z.* 1865, 4).

Diäthylester $C_9H_{14}Br_2O_4 = C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 158° bei 19 mm (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 593). Mit Zinkstaub (und feuchtem Aether) entsteht Itakonsäureester.

Anhydrid $C_5H_4Br_2O_3$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Itakonsäureanhydrid in $CHCl_3$ mit Brom (PETRI, *B.* 14, 1637). — Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 50°. Zerfällt bei der Destillation, selbst im Vakuum, in HBr und Bromitakonsäureanhydrid.

b. ***Citradibrombrenzweinsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Citrakonsäure und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 96). Aus Brenzweinsäure, Brom und rothem Phosphor (AUWERS, IMHÄUSER, *B.* 24, 2237). — *D.* Man vermengt 4 Thle. Citrakonsäure mit 4—5 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (KRUSEMARK, FITTIG, *A.* 206, 2). — Blumenkohlartige, undeutlich krystallinische Massen. Schmilzt, bei 150° (KR., F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und

Aether. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 57,04 Thle. Säure (FITTIG, *A.* 188, 86). Fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich bei der Destillation in HBr, H_2O und Bromcitrakonsäureanhydrid. Zerfällt, beim Kochen mit 5 Thln. Wasser oder mit (2 Mol.) Sodalösung, in HBr, CO_2, Brommethakrylsäure und Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG; vgl. FRIEDRICH, *A.* 203, 356). — $Ca.C_5H_4Br_2O_4$. Krystallpulver; ist, einmal gefällt, wenig löslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{14}Br_2O_4 = C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 164° bei 22 mm (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 593). Beim Behandeln mit Zinkspänen (und feuchtem Aether) entsteht Mesakonsäureester.

Das **Anhydrid** $C_5H_4Br_2O_3$ entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und Brom. Es zerfällt, beim Erhitzen, in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid (KEKULÉ).

c. ***Mesadibrombrenzweinsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CBr.CO_2H \\ \vert \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$. Mesakonsäure verbindet sich mit Brom schwerer als Citrakonsäure und erst beim Erwärmen (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 102). — Warzen. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung, bei 193—194°, bei raschem Erhitzen bei 204° (KRUSEMARK, FITTIG, *A.* 206, 3). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 24,11 Thle. Säure (FITTIG, *A.* 188, 86). Zerfällt, beim Kochen mit 5 Thln. Wasser, in Bromcitrakonsäureanhydrid und HBr; daneben entsteht etwas Propionaldehyd; beim Kochen mit (2 Mol.) Sodalösung entstehen Brommethakrylsäure, CO_2, HBr und etwas Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG).

d. ***Dibrombrenzweinsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CBr_2.CO_2H$. *B* Beim Behandeln von *β*-Methyläthenyltricarbonsäure $C_6H_8O_6$ mit Brom (BISCHOFF, EMMERT, *B.* 15, 1107). — Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich von 130° an. Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. Beim Erwärmen mit $AgNO_3$ und HNO_3 scheidet sie AgBr ab. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht *α*-Bromcrotonsäure.

Tribrombrenzweinsäure $C_5H_5Br_3O_4$. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit 1 oder 2 Mol. Brom (mit oder ohne Zusatz von Wasser) auf 120° entstehen Bromcitrakonsäureanhydrid und Pentabrommethylacetat, neben einigen anderen Körpern. Es lässt sich daher annehmen, dass zunächst eine Dibrombrenzweinsäure entsteht, welche aber, nach Art der Citra- und Mesasäure, in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid gespalten wird. Erst bei Anwendung von 3—5 Mol. Brom (unter Zusatz von Wasser) entsteht eine Tribrombrenzweinsäure (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299). — Hexagonale Prismen. Sublimirt oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. — $Ag_2.C_5H_3Br_3O_4$. Niederschlag unlöslich, in Wasser.

Itajodbrenzweinsäure $C_5H_7JO_4$. *B.* Aus Itakonsäure und 1 Mol. HJ bei 150° (SWARTS, *Z.* 1866, 722). Bei überschüssigem HJ entsteht Brenzweinsäure. — Warzen. Schmelzp.: 135°.

2. ***Normale Brenzweinsäure (Glutarsäure, Pentandisäure)*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* Im Waschwasser der rohen Schafwolle (A. u. R. BUISINE, *J. Th.* 1888, 160). — *B.* Beim Zerlegen von normalem Propylencyanid mit Salzsäure (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 501; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 341). Aus *β*-Oxyglutarsäure und HJ bei 180° (PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3252). Aus Acetglutarsäurediäthylester $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ und koncentrirtem alkoholischem Kali (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). Beim Behandeln von Glutakonsäure $CO_2H.CH_2.CH:CH.CO_2H$ mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 254). Beim Schmelzen von Dicarboxylglutarsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 257; PERKIN, *B.* 19, 1055). $C_7H_8O_8 = 2CO_2 + C_5H_8O_4$. Bei 5stündigem Kochen von (10 g) Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit Schwefelsäure (15 ccm Vitriolöl, 15 ccm H_2O) (DRESSEL, *A*, 256, 177). Beim Kochen von Dioxypropenyltricarbonsäure $(OH_2).C_3H_3(CO_2H)_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, *B.* 18, 640). Bei der Oxydation von Sebacinsäure (CARETTE, *Bl.* 45, 270), Stearinsäure und Oelsäure (CARETTE, *Bl.* 46, 65) durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36). Bei der Oxydation von Piperidin durch H_2O_2 (WOLFFENSTEIN, *B.* 25, 2777). — *D.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang auf 100° 1 Vol. $CH_2(CH_2.CN)_2$ mit $1^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure, verdunstet im Wasserbade und zieht die Säure mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird, nach Zusatz von Baryt, abdestillirt (REBOUL).

Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 97,5°. Siedet fast unzersetzt bei 302—304° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 200° bei 20 mm (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 357). Molek. Verbrennungswärme = 517,2 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 208). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 283. Spec. Wärme = 0,2620 + 0,00180.t; spec. Wärme der geschmolzenen Säure = 0,6580 + 0,0142.t. Schmelzwärme = 36,8 Cal. (HESS, *P.* 235, 425). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. 1 Thl. Säure löst sich in 1,20 Thln. Wasser von 14° (R.). — $NH_4.C_5H_7O_4$. Orthorhombische Krystalle (R.). — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (R.). — $Na.C_5H_7O_4 + 2H_2O$ (R.). — $Na_2.C_5H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $K.C_5H_7O_4$ (R.). — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$. — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Ca.C_5H_6O_4 + 4H_2O$.

Löslich in 1,7 Thln. Wasser von 16° (R.). — $Ba.C_5H_6O_4 + 5H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_4$. Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 102 Thln. Wasser von 18°. Die kalt gesättigte Lösung giebt beim Erhitzen einen körnigen Niederschlag, aus charakteristischen mikroskopischen Tafeln bestehend (MARKOWNIKOW). — $Pb.C_5H_6O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (R.). — $Cu.C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (R.). — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Monoäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_5H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid und absolutem Alkohol, in der Kälte (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — Dicker Syrup, in Wasser unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 236,5—237° (kor.); spec. Gew. = 1,025 bei 21° (REBOUL). Spec. Gew. = 1,0382 bei 4°; = 1,0284 bei 15°; = 1,0204 bei 25°; = 1,0167 bei 30° (PERKIN, *Soc.* 53, 567).

Diisobutylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_5H_6O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 270° (PINNER, *B.* 23, 2943).

Chlorid $C_5H_6O_2.Cl_2$. Siedep.: 216—218° (REBOUL).

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Acetylchlorid oder durch längeres Erhitzen der Säure (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — *D.* Man digerirt brenzweinsaures Silber mit einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand. Das bei 250—287° Uebergehende wird wiederholt aus heifsem Aether krystallisirt. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 286 bis 288° (kor.); Siedep.: 150° bei 10 mm; 158° bei 15 mm; 189° bei 50 mm; 211° bei 100 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 817). Mol.-Verbrennungswärme = 528,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Schwer löslich in kaltem Aether.

Pentachlorglutarsäure $C_5H_3Cl_5O_4 + H_2O = CO_2H.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Stehen von Trichloracetylpentachlorbuttersäure mit einer wässerigen Sodalösung (von 10%) (ZINCKE, *B.* 25, 2226). $CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H + H_2O = C_5H_3Cl_5O_4 + CHCl_3$. Man säuert mit HCl an und schüttelt die vom $CHCl_3$ abgegossene Lösung mit Aether aus. Entsteht auch aus der entsprechenden Säure $C_6H_2Cl_7BrO_3$ und Soda (Z.). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Die bei 100° entwässerte Säure schmilzt bei 165°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Dimethylester $C_7H_7Cl_5O_4 = C_5HCl_5O_4(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 61—62° (ZINCKE).

2, 4-Dibromglutarsäure $C_5H_6Br_2O_4 = CH_2(CHBr.CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 7,2 g Glutarsäure mit 18 g Brom und 15 ccm Wasser auf 100° (REBOUL, BOURGOIN, *Bl.* 27, 348). Daneben entstehen CO_2, Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan (Schmelzp.: 54—55°). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 169—170° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2230). Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Diäthylester $C_9H_{14}Br_2O_4 = C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 160° bei 21 mm (A., B.).

α-Isonitrosoglutarsäure $C_5H_7NO_5 = CO_2H.C_2H_4.C(N.OH).CO_2H$. *B.* Bei 2—2½ stündigem Kochen von 1 Thl. Nitrosocyanbuttersäure oder der isomeren Furazanpropionsäure mit 2 Thln. KOH und 6 Thln. Wasser (WOLFF, *A.* 260, 112). Man säuert stark mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 152°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen für sich, zersetzt in CO_2 und Succinaminsäure. — $Ba.C_5H_5NO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Nadeln. Kaum löslich in siedendem Wasser.

3. ***β-Isobrenzweinsäure (Dimethylmalonsäure, Dimethylpropandisäure)*** $(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Cyanisobuttersäure und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336). Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und $CH_3.J$ (THORNE, *Soc.* 39, 543). Beim Kochen von β-Dimethylbarbitursäure mit Kalilauge (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1644). $CO(NH.CO)_2.C(CH_3)_2 + 3H_2O = C_5H_8O_4 + 2NH_3 + CO_2$. Die Dimethylmalonaminsäure entsteht bei der Oxydation von Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ (s. d.) mit $KMnO_4$, in saurer Lösung. — Vierseitige monokline Prismen. Schmelzp.: 117°. Sublimirt gegen 120° in Nadeln. Bei 185—186° tritt Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure ein. Spec. Wärme = 0,2666 + 0,00172.t (HESS, *P.* [2] 35, 421). Molek. Verbrennungswärme = 515,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 40, 208). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 285. 1 Thl. löst sich bei 13° in 10 Thln. Wasser und bei 100° in weniger als 3 Thln. (FRANCHIMONT, *R.* 4, 205). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Oxydationsmittel wirken nur schwach ein.

$Zn.C_5H_6O_4 + H_2O$. Monokline Pyramiden. 1 Thl. Salz löst sich bei 24° in 147 Thln. Wasser (THORNE). Giebt das Krystallwasser erst bei 150° und unter Zersetzung ab. — $Pb.C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. Verwandelt, sich beim Kochen, mit Wasser in Schuppen. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_7H_{12}O_4 = C_5H_6O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 177—178° bei 753 mm (von 14°); spec. Gew. = 1,071 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 4, 206).

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 194,5°; spec. Gew. = 0,9965 bei 25°/15° (THORNE). Siedep.: 196,2—196,7° (kor.); spec. Gew. = 1,00153 bei 15°; = 0,99356 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 511).

Chlorid $C_5H_6O_2Cl_2 = (CH_3)_2.C(COCl)_2$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 165° bei 767,8 mm (von 22°) (FRANCHIMONT, *R.* 4, 207).

4. ***Aethylmalonsäure (Butansäure-2-Methylsäure, α-Isobrenzweinsäure)*** $CH_3.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Cyanbuttersäureäthylester mit Kali (WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93; TUPOLEW, *A.* 171, 243; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 329). Die kalische Lösung der Säure wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure neutralisirt man mit $CuCO_3$ und zerlegt das umkrystallisirte Kupfersalz mit H_2S (WISLICENUS, URECH). Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht Aethylmalonsäureester (CONRAD, *A.* 204, 134). Entsteht auch beim Kochen von Malonsäureester mit (2 Mol.) Aethyljodid und schwach amalgamirtem Zink (DAIMLER, *A.* 249, 174). — Federartige Aggregate; bei langsamer Krystallisation entstehen lange, rhombische Prismen. Schmelzp.: 111,5°. Molek. Verbrennungswärme = 517,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 209). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 284. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° völlig in CO_2 und Buttersäure. Die wässerige Lösung zersetzt sich gleichfalls beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Die äthylmalonsauren Alkalien geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure). Beim Eintragen von Jod in Natriumäthylmalonsäureester, in Gegenwart von absol. Aether, entsteht **Jodäthylmalonsäureester** $C_2H_5.CJ(CO_2.C_2H_5)_2$, aus welchem, durch Aetzbaryt, Aethyltartronsäure $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2$ und, durch alkoholisches Kali, Aethoxyäthylmalonsäure $C_2H_5.C(OC_2H_5)(CO_2H)_2$ hervorgehen (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* 239, 120).

$Ca.C_5H_6O_4 + H_2O$. Ist in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPOLEW). — $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Blättchen oder flache Nadeln (DAIMLER). Zerfällt theilweise schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung und oberhalb 100° vollständig in buttersaures Baryum und CO_2. — $Ba.C_5H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. Feine, glänzende Prismen (D.). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn.C_5H_6O_4 + 2^1/_2H_2O$ (MARKOWNIKOW). Krystallpulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (charakteristisch). Löslich in 456 Thln. Wasser. — $Pb.C_5H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Blaugrüne Tafeln (WISLICENUS, URECH); leichter löslich in Wasser als das Cu-Salz der gewöhnlichen Brenzweinsäure. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 199—201° (MARKOWNIKOW); 207°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°/15° (CONRAD). Beim Erhitzen, im Rohr, auf 350° wird Buttersäureester gebildet, neben Aldehyd, freier Buttersäure u. s. w. Mit Natriumäthylat entsteht die Natriumverbindung $CNa(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD).

Chlorid $C_5H_6Cl_2O_2 = C_2H_5.CH(COCl)_2$. Flüssig. Siedep.: 76—82° bei 35 mm (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 350).

Chloräthylmalonsäurediäthylester $C_9H_{15}ClO_4 = C_2H_5.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylmalonsäureester (GUTHZEIT, *A.* 209, 232). — Flüssig. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,110 bei 17°. Liefert, beim Verseifen mit Barytwasser, Aethyltartronsäure $C_5H_8O_5$ und beim Kochen mit Salzsäure α-Oxybuttersäure.

Bromäthylmalonsäuren $C_5H_7BrO_4$. a. ***γ-Säure*** $CH_2Br.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus Aethylenmalonsäure $C_5H_6O_4$ und höchst konc. HBr (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 19; PERKIN, *B.* 17, 324). — Kleine warzenförmige Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 116°. Schmilzt bei 104°, unter Zerfall in Brombuttersäure und CO_2 (C., BR.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol, CS_2 und Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und das Anhydrid der γ-Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$.

b. ***β-Säure*** $CH_3.CHBr.CH(CO_2H)_2$ (?). *B.* Aus Crotakonsäure $C_5H_6O_4$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (CLAUS, *A.* 191, 79). — Nadeln. Schmelzp.: 141°.

c. ***α-Säure*** $C_2H_5.CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäure, gelöst in warmem Wasser, und überschüssigem Brom (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3005). — Schmilzt bei 104°, unter Zerfall in Brombuttersäure und CO_2.

5. ***Oxymethylacetessigsäure*** $CH_3.CO.C(OH)(CH_3).CO_2H$ (?). **Aethoxylmethylacetessigsäureäthylester** $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CO.C(OC_2H_5)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf Chlormethylacetessigsäureäthylester $C_5H_6ClO_3.C_2H_5$ (ISBERT, *A.* 234, 194). — Flüssig. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,976 bei 22°.

Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 120°, in CO_2 und Aethoxylmethylaceton $C_4H_7O.OC_2H_5$.

6. ***α-Hydroxylävulinsäure, 2,4-Pentanolonsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von α-Bromlävulinsäure mit Wasser (Wolff, *A.* 264, 259). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2, Benzol und Ligroïn. Reducirt Fehling'sche Lösung.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_6$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 100° (Wolff). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 263° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser u. s. w.

7. ***β-Hydroxylävulinsäure, 3,4-Pentanolonsäure*** $CH_3.CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Acetylakrylsäure, beim Erwärmen von β-Bromlävulinsäure $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit (1 Mol.) Sodalösung auf 65—70° (Wolff, *A.* 264, 235). — Oelig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether oder $CHCl_3$ (Trennung von Acetylakrylsäure), Benzol u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verliert, im Vakuum, Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht etwas Diacetyl. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht Diacetyldihydrazon. Liefert mit NH_3 bei 110° Tetramethylpyrazin $C_8H_{12}N_2$. Die Salze sind meist amorph und unbeständig.

Anhydrid $(C_5H_6O_3)_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen der Säure auf 150°; entsteht auch bei längerem Stehen der Säure im Exsiccator (Wolff, *A.* 264, 237). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Oxim (**β-Ketoximmilchsäure, Isonitroso-β-Oxyvaleriansäure**) $C_5H_9NO_4 = CH_3.C(N.OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (roher) β-Hydroxylävulinsäure mit Hydroxylaminlösung (Wolff, *A.* 264, 242). — Glänzende Prismen oder Tafeln. Schmilzt bei 145° unter Abgabe von CO_2 und Bildung von Tetramethylpyrazin $C_8H_{12}N_2$ und Diacetyldioxim. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $Ca.\bar{A}_2$ + 1 oder $^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; Nadeln (aus siedendem Wasser).

5. Säuren $C_6H_{10}O_4$.

1. ***Adipinsäure, Hexandisäure*** $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Sebacinsäure oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnussöl u. s. w.) mit Salpetersäure. Aus den Fetten entsteht zunächst Sebacinsäure, welche durch mehr Salpetersäure in Adipinsäure übergeht (Laurent, *A. ch.* [2] 66, 166; Bromeis, *A.* 35, 105; Malaguti, *A. ch.* [3] 16, 84). Aus Schleimsäure (Crum-Brown, *A.* 125, 19), Zuckersäure (de la Motte, *B.* 12, 1572) oder Isozuckersäure (Tiemann, Haarmann, *B.* 19, 1266) mit HJ und Phosphor bei 140°. Aus Mukonsäure $C_6H_6O_4$ oder Dichlormukonsäure (Rupe, *A.* 256, 16) mit Natriumamalgam (Marquardt, *B.* 2, 385). Aus β-Jodpropionsäure und Silber bei 100—160° (Wislicenus, *A.* 149, 221). Bei der Oxydation von Campherphoron oder Isophoron mit Chromsäuregemisch (Kachler, *A.* 164, 82). (Ist vielleicht s-Dimethylbernsteinsäure.) Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von (12 g) salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin durch (50—60 g) $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (Bamberger, Althausse, *B.* 21, 1895). Bei der Elektrolyse einer Lösung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters entsteht Adipinsäurediäthylester (Brown, Walker, *A.* 261, 117). — *D.* Man kocht Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist. Dann verjagt man die Salpetersäure und krystallisirt die Adipinsäure aus Wasser um. Man schmilzt sie, pulverisirt und übergießt sie mit Aether, wobei sie sich löst, mit Hinterlassung von etwas Bernsteinsäure (Arppe, *Z.* 1865, 300). Die bei der Oxydation von Fetten (Ricinusöl) durch HNO_3 erhaltene Adipinsäure befreit man von beigemengter Korksäure durch abwechselndes Behandeln mit Aether, in welchem sie schwerer, und mit Wasser, in welchem sie beträchtlich löslicher ist als Korksäure (Dieterle, Hell, *B.* 17, 2221). — Blätter oder platte Nadeln; trikline Krystalle (Groth, *B.* 21, 1898). Schmelzp.: 149—149,5°; Siedep.: 265° bei 100 mm; 244,5° bei 50 mm; 216,5° bei 15 mm; 205,5° bei 10 mm (Krafft, Nördlinger, *B.* 22, 818). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 283. Molek. Verbrennungswärme = 668,6 Cal. (Stohmann u. A., *J. pr.* [2] 40, 210). Leicht löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,44 Thle. Säure; 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,605 Thle. Säure (Dieterle, Hell). Bildet leicht übersättigte Lösungen. Destillirt unzersetzt, und ohne Anhydrid zu bilden. Krystallisirt unzersetzt aus heißer, starker Salpetersäure. Beim Erhitzen von sebacinsaurem Calcium mit viel $Ca(OH)_2$ erfolgt wesentlich Spaltung in C_4H_{10} und $CaCO_3$ (Hanriot, *Bl.* 45, 80). — Viele Salze sind in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem.

Salze: Arppe, *Z.* 1865, 301; Dieterle, Hell, *B.* 17, 2222. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_4$. Glän-

zende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 39,97 Thle. Salz (D., H.). Verliert bei 100° 1 Mol. NH_3, und bei 120—150° bleibt freie Säure zurück. Krystallisirt monoklin (A.). — $Na_2.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Weifse Krystallmasse (A.). Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in perlmutterglänzenden Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 58,49 Thle. und bei 100° 57,29 Thle. Salz (D., H.). — $K_2.C_6H_8O_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Zerfliefsliche Körner. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 65,12 Thle. Salz (D., H.). — $K_2.C_6H_8O_4 + K.C_6H_9O_4$. Feine Nadeln (A.). — $Mg.C_6H_8O_4 + 4H_2O$. Grobkörnige, krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 25,01 Thle. und bei 100° 21,71 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ca.C_6H_8O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag oder feine Nadeln (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,409 Thle. und bei 100° 1,20 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Sr.C_6H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallmasse oder Prismen. 100 Thle Wasser lösen bei 14° 13,61 Thle. und bei 100° 2,72 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ba.C_6H_8O_4$. Grobkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 12,24 Thle. und bei 100° 7,47 Thle. Salz (D., H.). — $Zn.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,168 Thle. und bei 100° 0,043 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Cd.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ (A.). Niederschlag, aus Oktaëdern bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,267 Thle. und bei 100° 0,217 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Hg.C_6H_8O_4$. Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 0,0287 Thle. und bei 100° 0,0125 Thle. Salz (D., H.). — $Pb.C_6H_8O_4$. Pulveriger Niederschlag (A.). Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 0,0206 Thle. und bei 16° oder bei 100° 0,0217 Thle. Salz (D., H.). — $Mn.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Grobkrystallinischer Niederschlag. Das in der Hitze gefällte Salz hält nur $1H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 12,63 Thle. und bei 100° 2,71 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ni.C_6H_8O_4 + 4H_2O$. Undeutliche, apfelgrüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,65 Thle. und bei 100° 4,07 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Co.C_6H_8O_4 + 4H_2O$. Grofse, blassrothe Prismen. Das aus siedenden Lösungen gefällte Salz hält $2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,56 Thle. und bei 100° 3,09 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Cu.C_6H_8O_4$. Fällt mit $1H_2O$ als blaugrünes Pulver aus, das bei längerem Stehen unter Wasser sich in blaue Krystalle $Cu.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ umwandelt. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,024 Thle. und bei 100° 0,063 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,017 Thle. und bei 100° 0,049 Thle. Salz (D., H.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedet unzersetzt bei 245° (ARPPE, *Z.* 1865, 302).

3,4-Dichloradipinsäure $C_6H_8Cl_2O_4 = CO_2H.CH_2.CHCl.CHCl.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Sättigen einer eisessigsauren Lösung von Hydromukonsäure mit Chlor (RUHEMANN, *Soc.* 57, 939). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Mukonsäure $C_6H_6O_4$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}Cl_2O_4 = C_6H_6Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. Tafeln. Schmelzpunkt: 48—49° (RUHEMANN).

Monobromadipinsäure $C_6H_9BrO_4$. *B.* Aus Adipinsäure und (zwei Atomen) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 250). — Fest. Wird durch Wasser theilweise zersetzt. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in Adipomalsäure $C_6H_{10}O_5$ über.

Dibromadipinsäuren $C_6H_8Br_2O_4$. a. ***2,3-Säure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CO_2H$.

Dimethylester $C_8H_{12}Br_2O_4 = C_6H_6Br_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus $\Delta^{\alpha\beta}$-Dihydromukonsäuredimethylester, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (RUPE, *A.* 256, 22). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 84—85°.

b. ***3,4-Säure*** $CO_2H.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer warmen Lösung von $\Delta\beta\gamma$-Dihydromukonsäure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 272; RUPE, *A.* 256, 19). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser, weniger in kaltem. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht Mukolaktonsäure $C_6H_6O_4$ und bei kurzem Kochen mit alkoholischem Kali die isomere Mukonsäure. Wird von Natriumamalgam in Dihydromukonsäure übergeführt.

Dimethylester $C_8H_{12}Br_2O_4 = C_6H_6Br_2O_4(CH_3)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 78° (RUPE, *A.* 256, 20).

Diäthylester $C_{10}H_{16}Br_2O_4 = C_6H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 64°; Siedep.: 212° bei 40 mm (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 372).

c. ***2,5-Säure*** $CO_2H.CHBr.C_2H_4.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Adipinsäure und (4 Atomen) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC). — Säulen (aus Wasser). Schmilzt bei 191° unter Zersetzung (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2231).

Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen Hydromukonsäurelösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 269). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 177—180°. Geht, beim Kochen mit Baryt, in Trioxyadipinsäure über.

2,3,4,5-Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4 = CO_2H.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Mukonsäure $CO_2H.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ mit Brom (RUPE, *A.* 256, 27; vgl. LIMPRICHT, *A.* 165, 271; RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 750). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Verkohlt gegen 250°, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem, verdünntem Alkohol, in Aether und Eisessig. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° entstehen Nadeln $C_6H_6Br_2O_5$, die bei 223° unter Zersetzung schmelzen (R., D.).

Dimethylester $C_8H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4Br_4O_4(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 74° (RUPE).

Diäthylester $C_{10}H_{14}Br_4O_4 = C_6H_4Br_4O_4(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71° (R., D., *Soc.* 59, 753).

2. ***Methyläthylmalonsäure, 2-Methylbutansäure-2-Methylsäure*** $(CH_3, C_2H_5)C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch abwechselndes Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natrium, Aethyljodid und Methyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146). — Prismen. Schmelzp.: 118°. Molek. Verbrennungswärme = 672,0 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 210). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 402. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylessigsäure. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 0,994 bei 15° (C., B.).

3. ***Propylmalonsäure, Pentansäure-2-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Aethylester. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 96° (FÜRTH, *M.* 9, 310). Verbindet sich nicht mit Benzol (Unterschied von Isopropylmalonsäure) (ROMBURGH, *R.* 5, 239). Molek. Verbrennungswärme = 674,7 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 211). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 402.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Aus Malonsäureester, Propyljodid und Zink (FÜRTH, *M.* 9, 309). — Siedep.: 221° (RUDZINSKY, *N. Handw. d. Chemie*, 4, 238). Siedep.: 193,5—194,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 0,99309 bei 15°; = 0,98541 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 514).

4-Brompropylmalonsäure $CH_3.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$ s. Allylmalonsäure $C_6H_8O_4$.

4.5-Dibrompropylmalonsäure $C_6H_8Br_2O_4 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Allylmalonsäure in CS_2 oder Eisessig (HJELT, *B.* 15, 624; *A.* 216, 58). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 119—121°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Aether. Verliert, beim Kochen mit Wasser, 1 Atom Brom als HBr. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Dioxypropylmalonsäure über.

4. ***Isopropylmalonsäure, 3-Methylbutansäure-2-Methylsäure*** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isopropyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 144). — Prismen. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Benzol und krystallisirt daraus mit 2 Mol. C_6H_6 in langen Nadeln, die an der Luft rasch verwittern (ROMBURGH, *R.* 5, 238). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 402. Mol. Verbrennungswärme = 674,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 211). Zerfällt bei 150° in CO_2 und Isopropylessigsäure. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 0,997 bei 20°/15° (CONRAD, BISCHOFF). Siedep.: 188—188,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 0,99271 bei 15°; = 0,98521 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 514).

5. ***Symmetrische Para(s-)Dimethylbernsteinsäuren, 2,3-Dimethylbutandisäuren*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\ CH_3.CH.CO_2H\end{matrix}$. Bei 6—8stündigem Kochen von s-Dimethylcyanbernsteinsäurediäthylester $C_2H_5O.CO.C(CN,CH_3).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Salzsäure (1 Vol. koncentrirte Säure, 1 Vol. Wasser) entstehen zwei isomere s-Dimethylbernsteinsäuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen (ZELINSKY, *B.* 21, 3166). Beim Erhitzen von α-Brompropionsäureäthylester mit Silberpulver entstehen die Ester der beiden isomeren Säuren (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 64).

a. ***Fumaroïde (Para-) Säure (Isoadipinsäure, Hydropyrocinchonsäure).*** *B.* Aus α-Brompropionsäure und Silberstaub bei 150—160° (WISLICENUS, *B.* 2, 720). Beim Kochen von αβ-Dimethylacetbernsteinsäureester mit koncentrirtem alkoholischen Kali (HARDTMUTH, *A.* 192, 143; BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 61). $CH_3.CO.C(CH_3,CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 3KHO = C_6H_8O_4.K_2 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_5.OH$. Beim Kochen einer wässerigen Lösung von dimethylfumarsaurem Natrium $Na_2.C_6H_6O_4$ mit Natriumamalgam (WEIDEL, *A.* 173, 109; WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 612). Entsteht, neben Methyläthylmalonsäure (?), beim Erhitzen des Anhydrides der Dimethylfumarsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. =

1,905) auf 220° oder beim Behandeln dieses Anhydrides mit Natriumamalgam (ROSER, *B.* 15, 2013; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 838) oder mit Zinkstaub und Schwefelsäure (RACH, *A.* 234, 52). Beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Brom entstehen NH_3, Propionsäure, Bromkyanäthin und ein Oel, das beim Schütteln mit koncentrirtem NH_3 einen Niederschlag von s-Dimethylbernsteinsäure-Amid liefert (E. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 358). $C_9H_{15}N_3 + 6H_2O + 2Br = C_6H_{10}O_4 + C_3H_6O_2 + 3NH_3 + 2HBr$. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen der Dimethyläthenyltricarbonsäure (BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 57), $(CO_2H)_2.C(CH_3).CH(CH_3).CO_2H = C_6H_8O_3 + CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen der Dimethylacetylentetracarbonsäure auf 170° (BISCHOFF, RACH). $(CO_2H)_2.C(CH_3).C(CH_3)(CO_2H)_2 = C_6H_8O_3 + 2CO_2 + H_2O$. s-Dimethylbernsteinsäure entsteht auch beim Kochen von Butenyltricarbonsäureester mit Salzsäure (LEUCKART, *B.* 18, 2346). $CH_3.CH(CO_2.C_2H_5).C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_6H_{10}O_4 + 3C_2H_5.OH + CO_2$.

Trikline Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195° (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2739; vgl. *A.* 239, 280); 192° (ZELINSKY). Spec. Gew. = 1,314 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, *Ж.* 22, 549). Liefert, bei der Destillation, das α-Anhydrid $C_6H_8O_3$, während mit Acetylchlorid β-Anhydrid entsteht. Sublimirt schon unter 100° in büschelförmig vereinigten Prismen. Mol. Verbrennungswärme = 674.5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 418). Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1821; BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 403. 1 Thl. löst sich bei 22° in 97 Thln. Wasser (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit HCl und Alkohol entstehen die Diäthylester der maleïnoïden und der fumaroïden Form (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 691). Liefert, mit Brom und amorphem Phosphor, Pyrocinchonsäureanhydrid (Z., KR.).

$NH_4.C_6H_9O_4$ (bei 100°). Glasglänzende, monokline Prismen (W., B.). Leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, seideglänzende, monokline (?) Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., B.). — Sr.Ā. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (OTTO, BECKURTS). — Ba.Ā + $4H_2O$. Krystalle (ZELINSKY, KRAPIWIN). — $Pb.C_6H_8O_4$. Flockiger Niederschlag (WISLICENUS). Fällt aus der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes, mit Bleizucker, in kurzen Prismen nieder und hält dann $^1/_2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 140° (MEYER). — $Cu.C_6H_8O_4$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser (MEYER). — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser (M.).

Dimethylester $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_4(CH_3)_2$. Aus dem Silbersalz mit CH_3J bei 100° (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 650). — Oel; Siedep.: 198—199°.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brompropionsäureäthylester mit molekularem Silber (SCHERKS, *M.* 2, 546). — Flüssig. Siedep.: 230 bis 235° (SCH.); 219,5°; spec. Gew. = 1,0130 bei 0°; 1,0022 bei 12°/0° (ZELINSKY, KRAPIWIN). Mol. Verbrennungswärme = 1303,6 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] 20, 390); 1329,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421).

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Beim Erwärmen von Para-s-Dimethylbernsteinsäure mit Acetylchlorid (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2741; BISCHOFF, VOIT, *B.* 22, 390). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. Reichlich löslich in Aether.

b. ***Maleïnoïde (Anti-)Säure.*** *B.* S. o. (ZELINSKY). — Durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 123—124°. Spec. Gew. = 1,329 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, *Ж.* 22, 549). Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1821. 1 Thl. löst sich bei 14° in 3,3 Thln. Wasser (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 640). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen auf 180—196°, ein Gemenge von Para- und Antidimethylbernsteinsäureanhydrid. Je länger erhitzt wird, um so mehr bildet sich von dem Anhydrid der Antisäure. Liefert mit Brom Pyrocinchonsäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen Anti- und Para-Dimethylbernsteinsäureimid. Beim Behandeln mit HCl und Alkohol entstehen die Ester der maleïnoïden und der fumaroïden Form (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 648). — $Ca.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Krystallpulver. In heifsem Wasser schwerer löslich, als in kaltem (Z., KR.). — Ba.Ā + $3H_2O$. Kleine Krystalle (Z., KR.). — Ag_2.Ā. Krystallinischer Niederschlag (Z.).

Dimethylester $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3J bei 100° (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 646). — Flüssig. Siedep.: 199—200°.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,0218 bei 0°; 1,0072 bei 16°/0° (ZELINSKY, KRAPIWIN); 1,0315 bei 15° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 641). Mol. Verbrennungswärme = 1296,9 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] 20, 390).

α-**Anhydrid** $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CH_3.\dot{C}H.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei der Destillation der beiden isomeren s-Dimethylbernsteinsäuren. — Vierseitige Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 87° (RACH, *A.* 234, 53; BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 57; vgl. LEUCKART, *B.* 18, 2346). Siedep.: 234—235° (ZELINSKY). Löst sich langsam in kaltem Wasser, rascher in heifsem unter

Bildung von fumaroïder s-Dimethylbernsteinsäure und wenig der maleïnoïden s-Dimethylbernsteinsäure (?) (LEUCKART, *B.* 18, 2346; OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2740; ZELINSKY).

2,3-Dichlordimethylbernsteinsäure $C_6H_8Cl_2O_4 = \frac{CH_3.CCl.CO_2H}{CH_3.CCl.CO_2H}$. *B.* Entsteht, neben Dimethylfumarsäure, bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. α-Dichlorpropionsäure mit 4 Thln. molekularem Silber und dem mehrfachem Volumen Benzol (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 466; vgl. OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 326, 847). Man lässt erkalten, giebt dann Aether hinzu und verdunstet die abgegossene Lösung (OTTO, HOLST). — Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Benzol, reichlich in kaltem Wasser, Aether und noch leichter in Alkohol. Die Salze scheiden, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlormetalle ab. Liefert, beim Kochen mit Benzol und Silberpulver, Dimethylfumarsäure. Wird von Natriumamalgam in s-Dimethylbernsteinsäure und Isodimethylbernsteinsäure (Schmelzp.: 240°) umgewandelt. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure entstehen s-Dimethylbernsteinsäure, Propylmalonsäure (Schmelzp.: 96°) (?) und eine kleine Menge einer isomeren Säure (Schmelzp.: 121°). Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl, CO_2 und Chlortiglinsäure. Die gleiche Zersetzung erleidet das Silbersalz beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes entstehen Chlortiglinsäure, eine isomere α-Methylchlorkrotonsäure und Methyläthylketon: beim Erhitzen der freien Säure mit Wasser auf 120° entstehen Chlortiglinsäure und Methyläthylketon. Auch beim Erhitzen der Säure mit Wasser, im Rohr, auf 110° tritt völlige Spaltung in HCl, CO_2 und Chlortiglinsäure ein. Wird von Chlor nicht verändert. — $Na_2.\bar{A}$. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Fettglänzende Blättchen, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_6H_6Cl_2O_3 = \frac{CH_3.CCl.CO}{CH_3.CCl.CO}\rangle O$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 110° von (5 g) 2,3-Dichlordimethylbernsteinsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 468). — Krümelige Krystallmasse. Riecht äuſserst durchdringend. Schmelzp.: 160°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Alkoholisches Ammoniak erzeugt 2,3-Dichlordimethylsuccinaminsäure.

Brom-s-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_9BrO_4$. *B.* Aus den beiden s-Dimethylbernsteinsäure mit Brom und Phosphor (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 66). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 91°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Zn + HCl in Dimethylbernsteinsäure umgewandelt.

6. ***Butandicarbonsäure.*** *B.* Entsteht, neben s-Dimethylbernsteinsäure, beim Erhitzen des Anhydrides der Dimethylfumarsäure mit konc. Jodwasserstoffsäure auf 220° oder beim Behandeln dieses Anhydrides mit Natriumamalgam (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 841; OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2742). Dieselbe Säure entsteht, neben s-Dimethylbernsteinsäure, beim Auflösen des α-Anhydrides der s-Dimethylbernsteinsäure in Wasser (LEUCKART, *B.* 18, 2347; OTTO, RÖSSING). — Glänzende, trimetrische (VATER, *B.* 20, 2743) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121° (O., R.) Destillirt unzersetzt. 1 Thl. Säure löst sich in 33,3 Thln. Wasser von 14°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Brom Pyrocinchonsäure. — $Ca.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,0315 bei 15° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 22, 389).

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2443). — Vierseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86—87°.

7. ***Isodimethylbernsteinsäure*** (?). *B.* Die s-Dimethylbernsteinsäure wandelt sich bei 200° in ein Anhydrid um, das sich mit Wasser zu Isodimethylbernsteinsäure verbindet. (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 843; 20, 2739). Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure liefert mit Natriumamalgam s-Dimethylbernsteinsäure und Isodimethylbernsteinsäure (O., B., *B.* 18, 850). — Kleine, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 240—241°, ohne dabei ein Anhydrid zu bilden. In Wasser viel schwerer löslich als s-Dimethylbernsteinsäure.

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Beim Schmelzen der s-Dimethylbernsteinsäure oder beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 839). — Schmelzp.: 186—187°.

8. ***Unsymmetrische(a-)Dimethylbernsteinsäure, 2,2-Dimethylbutandisäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Imid dieser Säure entsteht, neben Dimethylmalonaminsäure, beim Behandeln von Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (PINNER, *B.* 14, 1075; 15, 582). Beim Kochen des Terpens aus Copaiva-Balsam mit

Chromsäuregemisch (LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 192). Beim Erhitzen der Dimethyläthenyltricarbonsäure $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (BARNSTEIN, *A.* 242, 133). Beim Erhitzen von Isobutylencyanid mit konc. HCl auf 150° (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 1740). Das Anhydrid entsteht, neben α-Methylglutarsäureanhydrid, beim Abdampfen von roher Isobutenyltricarbonsäure mit konc. Salzsäure (LEUCKART, *B.* 18, 2350; BISCHOFF, JAUNSNICKER, *B.* 23, 3400). — Dicke, kurze, glasglänzende, trikline (LIWEH, *A.* 242, 194) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 137—138°. Geht bei 165—170° in das Anhydrid über. Mol. Verbrennungswärme = 671,4 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 213). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 403. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton; sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol.

Salze: LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 195. — $NH_4.C_6H_9O_4$. Feine Nadeln. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_4$. Nadeln. — $Na.C_6H_9O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Wasserklare, monokline (SORET, *A.* 242, 199) Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_6H_8O_4 + 11 H_2O$. Seideglänzende, dünnprismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $K.C_6H_9O_4 + 5 H_2O$. Tafeln (BARNSTEIN). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ca.C_6H_8O_4 + H_2O$. Mikroskopische Blätter. Das einmal ausgeschiedene Salz ist in Wasser wenig löslich; unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Monokline (SORET, *A.* 242, 196) Blätter. Unlöslich in Alkohol. Hält $2 H_2O$ (BARNSTEIN). — $Cd.C_6H_8O_4 + 6 H_2O$. Kleine Warzen (BARNSTEIN). — $Pb.C_6H_8O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (B.). — $Cu.C_6H_8O_4 + 2 H_2O$. Amorpher, grünlich blauer Niederschlag (B.). — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 200°; spec. Gew. = 1,0568 bei 16° (BARNSTEIN).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 213—215°; spec. Gew. = 1,0134 bei 17° (BARNSTEIN). Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,9976 bei 17° (LEVY, ENGLÄNDER).

Chlorid $C_6H_8O_2.Cl_2$. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—202° (B., *A.* 242, 138); 190—193° (L., E., *A.* 242, 207). Riecht äufserst penetrant, zu Thränen reizend.

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Beim Destilliren der a-Dimethylbernsteinsäure (BARNSTEIN, *A.* 242, 139; LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 201). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 29°; Siedep.: 219—220° (L., E.). Schwer löslich in Aether.

Dieselbe (?) a-Dimethylbernsteinsäure entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von Tropilen C_7H_8 mit 6—7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (LADENBURG, *A.* 217, 139). — Krystallinisch. Schmelzp.: 142—143°. — $Na.C_6H_9O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Monokline Krystalle (SORET, *J.* 1886, 1372). — $Ba.C_6H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Monokline Krystalle (SORET). — Das Ammoniaksalz bildet trikline Prismen. — Das Mg-, Ca- und Ba-Salz sind krystallinisch und leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Eine ***Dimethylbernsteinsäure*** (?) entsteht durch Uebergiefsen von Corianderöl $C_{10}H_{18}O$, unter Abkühlung, mit einer Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 100 Thln. H_2O (GROSSER, *B.* 14, 2501). — Zäher Syrup, der nach langem Stehen über H_2SO_4 zu einer gelatineartigen Masse eintrocknet. Das Ammoniaksalz giebt nur mit Quecksilberoxydulnitrat und Bleiessig Fällungen. Das Silbersalz ist äufserst unbeständig. — $Ba.C_6H_8O_4$ (bei 110°). Aeufserst hygroskopisches Gummi, das sich in Wasser und absolutem Alkohol löst.

9. ***Aethylbernsteinsäure, Pentansäure-3-Methylsäure*** $\begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α-Aethylacetbernsteinsäurediäthylester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ mit koncentrirtem alkoholischem Kali (HUGGENBERG, *A.* 192, 148) oder von β-Aethylacetbernsteinsäureester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ mit sehr koncentrirter Kalilauge (THORNE, *Soc.* 39, 338). Bei der Oxydation von α-Aethyl-β-Acetopropionsäure $C_7H_{12}O_3$ (THORNE). Beim Erhitzen von Aethyläthenyltricarbonsäure $(CO_2H)_2.C(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ (dargestellt aus Aethenyltricarbonsäureester, Natriumäthylat, C_2H_5J u. s. w.) auf 120—170° (DAMSKY, *B.* 19, 3284). Bei der Destillation der Aethyläthenyltricarbonsäure $C_2H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (POLKO, *A.* 242, 121). Beim Kochen von Butenyltricarbonsäuretriäthylester mit verd. Schwefelsäure (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1818). Beim Behandeln von Methylitakonsäure $C_6H_8O_4$ oder Methylcitrakonsäure mit Natriumamalgam (FRÄNKEL, *A.* 255, 41; DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 488). — Feine Prismen. Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1820; BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 403. Molek. Verbrennungswärme = 671,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 213).

Salze: POLKO, *A.* 242, 122. — $K.C_6H_9O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_2.C_6H_8O_4 + {}^1/_2 H_2O$. — $Ca(C_6H_9O_4)_2 + 3 H_2O$. Pulver. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8O_4 + 2 H_2O$. Prismen (H.). — $Ba.C_6H_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Sr.C_6H_8O_4$. Krystal-

linisch. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Pulver (H.).

Dimethylester $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_4(CH_3)_2$. Bleibt bei —19° flüssig. Siedep.: 202 bis 205°; spec. Gew. = 1,051 bei 34° (POLKO).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure (HUGGENBERG). — Siedep.: 223—226°; spec. Gew. = 1,030 bei 21° (POLKO).

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *B.* Beim Destilliren von Aethylbernsteinsäure (POLKO, *A.* 242, 125). — Bleibt bei —19° flüssig. Siedep.: 243°; spec. Gew. = 1,165 bei 34°.

5-(δ)-Choräthylbernsteinsäurediäthylester $C_{10}H_{17}ClO_4 = CH_2Cl.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem Ester $C_6H_7O_4.C_2H_5$, beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von δ-Oxyäthylbernsteinsäure in absol. Alkohol (WEIDEL, *M.* 11, 518). — Oel. Siedep.: 189° bei 63 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

2-Bromäthylbernsteinsäure $C_6H_9BrO_4 = \begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen einer mit (17,1 g) Brom versetzten Lösung von (20 g) Butenyltricarbonsäure in (55 ccm) Wasser auf 70° entstehen 2 isomere Bromäthylbernsteinsäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation aus $CHCl_3$ trennt (BISCHOFF, *B.* 23, 3421; 24, 2014).

a. ***α-Säure.*** Schmelzp.: 111—116° (B). Leichter löslich in $CHCl_3$ als die β-Säure.
b. ***β-Säure.*** Schmelzp.: 202,5° (B.). Schwerer löslich in $CHCl_3$ als die α-Säure.

Beim Kochen beider Säuren mit konc. HCl entstehen Aethylfumarsäure und Methylmaleïnsäure.

5-(δ-)Jodäthylbernsteinsäure $C_6H_9JO_4 = CH_2J.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus δ-Oxyäthylbernsteinsäure mit PJ_3 (und H_2O) WEIDEL, *M.* 11, 520). — Kleine, monokl. Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol.

Eine ***Dimethylbernsteinsäure (Aethylbernsteinsäure?)*** entsteht, in geringer Menge, neben Dimethylglutarsäure, beim Verseifen des durch dreistündiges Kochen von (273 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylesters mit (300 ccm) Alkohol, (189 g) CH_3J und (23 g) Natrium erhaltenen Esters (BISCHOFF, JAUNSNICKER, *B.* 23, 3402). — Krystalle. Schmelzp.: 88—92°.

10. ***2-Methylpentandisäure, α-Methylglutarsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus dem α-Methylacetglutarsäureester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ und koncentrirtem alkoholischem Kali (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 134). Bei 24stündigem Kochen von Saccharon (Anhydrid der Säure $C_6H_{10}O_7$) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (KILIANI, *A.* 218, 369). Beim Kochen von γ-Cyanvaleriansäure $CH_3.CH(CN).CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natronlauge (W. WISLICENUS, *A.* 233, 115). Bei 6—7stündigem Kochen von 1 Vol. α-Methyloxyglutarsäure $CH_3.C(OH,CO_2H).C_2H_4.CO_2H$ mit 2 Vol. destillirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor (KREKELER, *B.* 19, 3270). Bei der Oxydation von Campherphoron mit $KMnO_4$ (KÖNIGS, EPPENS, *B.* 25, 266). Das Anhydrid entsteht, neben α-Dimethylbernsteinsäureanhydrid, beim Erhitzen von Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester mit Kalilauge und Abdampfen des erhaltenen Produkts mit konc. Salzsäure (BISCHOFF, JAUNSNICKER, *B.* 23, 3400). — Krystalle. Schmelzp.: 77°—78°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, weniger in Benzol. Molek. Verbrennungswärme = 670,5 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 214). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 405. Beim Destilliren des Natriumsalzes mit P_2S_3 entsteht β-Methylpentanthiophen $CH_3.C_5H_5S$. — Das **Zinksalz** ist zähe, amorph. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Amorph, in Wasser unlöslich.

δ-Chlor-α-Methylglutarsäurediäthylester $C_{10}H_{17}ClO_4 = C_6H_7ClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe δ-Oxy-α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (WEIDEL, *M.* 11, 504). — Oel. Siedep.: 184° bei 60 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

11. ***3-Methylpentandisäure, Aethylidendiessigsäure (β-Methylglutarsäure)*** $CH_3.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Erwärmen eines Gemenges von 100 g Malonsäure, 88 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* 218, 150). $2C_3H_4O_4 + C_2H_4O = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2 + H_2O$. Bei der Destillation von Aethylidendimalonsäure (KOMNENOS). $CH_3.CH[CH(CO_2H)_2]_2 = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2$. Man erwärmt (25 g) Crotonsäureäthylester mit (5 g) Natrium, gelöst in (60 g) absolutem Alkohol und (35 g) Malonsäurediäthylester und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (AUWERS, *B.* 24, 308) oder verd. HCl (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, *B.* 24, 2888). — Glasglänzende, kurze Prismen oder dicke Tafeln (aus $CHCl_3 + CS_2$). Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol und $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2 und Ligroïn. Zer-

fällt beim Destilliren in Wasser und Anhydrid. — $Ca.C_6H_8O_4$ (bei 150°). Krystallinische Masse, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Trimetrische kleine Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_6H_8O_3$. Feine Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 282—284° (KOMNENOS). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; kaum löslich in Ligroïn. Löst sich in CS_2 nur in der Wärme. Löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in heifsem, dabei in Aethylidendiessigsäure übergehend.

Dibromäthylidendiessigsäure $CH_3.CBr\langle{CH_2.CO_2H \atop CHBr.CO_2H}$. **Diäthylester** $C_{10}H_{18}Br_2O_4 = C_6H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetcrotonsäurediäthylester $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$, gelöst in Benzol und Brom (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 120). — Syrup.

12. ***5, 2-Pentanolon-3-Methylsäure, Oxyäthylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.OH$. **Aethylester** $C_8H_{14}O_4 = C_6H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 14,2 g Natrium in 150 g absol. Alkohol erst mit 80,7 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 50 g Chloräthylalkohol $CH_2Cl.CH_2.OH$ (CHANLAROW, *A.* 226, 326). Die Reaktion ist erst nach 20—22stündigem Erhitzen beendet. — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol, γ-Oxybuttersäure und Essigsäure.

Aethoxyläthylacetessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3.CO.C(O.C_2H_5)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Aus Chloräthylacetessigsäureäthylester $C_6H_8ClO_3.C_2H_5$ und 1 Mol. Natriumäthylat (ISBERT, *A.* 234, 194). — Flüssig. Siedep.: 210,1° (kor.); spec. Gew. = 0,957 bei 22°. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 120°, in CO_2 und Aethoxyläthylaceton $C_5H_9O.OC_2H_5$.

13. ***Paradipinsäure.*** *B.* Aus Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (Zersetzungsprodukt des hydrakrylsauren Natriums) und konc. HJ bei 170° (WISLICENUS, *A.* 174, 295). — Syrup. — $Zn.C_6H_8O_4 + 3H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

6. Säuren $C_7H_{12}O_4$.

1. ***Heptandisäure,*** *α-* oder ***Normalpimelinsäure*** $CO_2H.CH_2.(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O$ (aus Korksäure und Kalk) mit koncentrirter Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, *A.* 199, 147). Aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 200° (BAEYER, *B.* 10, 1358). Beim Erhitzen von Pentan-$\omega_2\omega_2$-Tetracarbonsäure auf 200—220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 825). $(CO_2H)_2.CH.C_3H_6.CH(CO_2H)_2 = C_7H_{12}O_4 + 2CO_2$. — Lange, feine Nadeln (aus Benzol) oder grofse, dünne rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105° (VOLHARD, *A.* 267, 81). 1 Thl. löst sich in 24 Thln. Wasser von 20°. 100 Thle. H_2O lösen bei 13,5° 2,52 Thle. Säure (P., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Sublimirt unzersetzt. Liefert kein Anhydrid. Molek. Verbrennungswärme = 828,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 487; vgl. 40, 215).

Salze: DALE, SCHORLEMMER. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Die kalt gesättigte Lösung scheidet, beim Kochen, einen körnig-flockigen Niederschlag aus (charakt.). — $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 192—194° (i. D.) bei 100 mm; spec. Gew. = 1,0080 bei 0°; 0,9988 bei 15° (P., P., *Soc.* 59, 825).

Isonitrosopimelinsäure $C_7H_{11}NO_5$, s. Propionondicarbonsäure $C_7H_{10}O_5$.

Dieselbe (?) ***Pimelinsäure*** entsteht beim Erhitzen von Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ oder Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 200—210° (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 358). Sie krystallisirt in monoklinen Tafeln und schmilzt bei 102,9 bis 103,9° (kor.). Leicht löslich in heifsem Benzol.

2. ***Hexansäure-2-Methylsäure, Butylmalonsäure*** $CH_3.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Bromcapronsäureäthylester mit KCN und wässerigem Alkohol und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kali (HELL, LUMPP, *B.* 17, 2218). — Ziemlich dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 101,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in warmem Vitriolöl mit rother bis violetter Farbe. Zerfällt bei 150° in CO_2 und Capronsäure. — $Ba.C_7H_{10}O_4$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 2,98 Thle. Salz. — $Pb.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag, aus glänzenden Blättchen bestehend. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,0112 Thle. Salz. — $Cu.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Hellblaue, fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,0866 Thle. Salz. Wird bei 110° wasserfrei und ultramarinblau. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Sehr feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,119 Thle. Salz.

3. ***Hexansäure-3-Methylsäure, Propylbernsteinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Propyläthenyltricarbonsäure (G. WALTZ, *A.* 214, 59). $C_3H_7.C_2H_2(CO_2H)_3 = CO_2 + C_3H_7.C_2H_3(CO_2H)_2$. Bei der Reduktion von Propylfumarsäure (Aethylmesakonsäure) (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491) oder Aethylcitrakonsäure (SEMENOW, *Ж.* 23, 439). — Warzenförmige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 91°.

4. ***3-Methyl-3, 5-Hexanolon-1-Säure, β-Oxy-β-Acetoisovaleriansäure*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3,OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10 g Oxyhydrocyanmesitenlakton mit der heifsen, wässerigen Lösung von 45 g Barythydrat (OBRÉGIA, *A.* 266, 351). $CH_3.\overset{O-CO-CH_2}{\dot{C}:C(CN).\dot{C}(CH_3).OH} + 3H_2O = C_7H_{12}O_4 + CO_2 + NH_3$. — Dickflüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser. — $Ba_2.C_{21}H_{32}O_{12}$ (bei 100°). — $Ag_4.C_{21}H_{32}O_{12} + H_2O$.

5. ***3-Aethylpentandisäure, Propylidendiessigsäure (β-Aethylglutarsäure)*** $CH_3.CH_2.CH.(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Malonsäure, Propionaldehyd und Eisessig (KOMNENOS, *A.* 218, 167). $C_3H_6O + 2C_3H_4O_4 = C_7H_{12}O_4 + 2CO_2 + H_2O$. — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 66—67°. Destillirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

6. ***2-Methylpentansäure-2-Methylsäure, Methylpropylmalonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Propylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und CH_3J (STIASSNY, *M.* 12, 593). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 220—223° (STIASSNY).

7. ***2-Methyl-5-Pentansäure-3-Methylsäure, Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure)*** $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 145, 207). Beim Zerlegen von Isopropylacetbernsteinsäureäthylester durch Kalilauge (ROSER, *A.* 220, 272). $(C_3H_7)(C_2H_3O).C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 3KHO = C_7H_{10}O_4.K_2 + C_2H_3O_2.K + 2C_2H_6O$. Beim Erhitzen von α-Carbonpimelinsäure (ROSER; SCHLEICHER, *A.* 267, 123). $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_7H_{12}O_4$. Beim Erhitzen von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° (?) (MIELCK, *A.* 180, 70). Beim Erhitzen von Isopropyläthenyltricarbonsäure (G. WALTZ, *A.*, 214, 60; HJELT, *B.* 16, 2622). $C_3H_7.C_2H_2(CO_2H)_3 = C_7H_{12}O_4 + CO_2$. Bei der Reduktion von Isopropylfumarsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 492). — *D.* Je 15—20 g Camphersäure werden mit der dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Dann mäfsigt man das Feuer und erhitzt, bis der kleinblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt und grofsblasig, flaumig wird. Man übersättigt die Schmelze mit H_2SO_4, lässt stehen, filtrirt vom Harze ab und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser gekocht, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisirt man mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallinisch ausfällt (KACHLER, *A.* 169, 168). — Trikline Krystallkrusten. Schmelzp.: 103°; Siedep.: 272° bei 100 mm; 251,5° bei 50 mm; 223° bei 15 mm; 212° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 818). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 283; WALKER, *Soc.* 61, 700). Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Buttersäure.

Salze: KACHLER. — $(NH_4)_2.C_7H_{10}O_4$. — $Na_2.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). — $Mg.C_7H_{10}O_4$ (bei 180°). — $Ca.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). Krystallpulver. 100 Thle der wässerigen Lösung halten bei 9° 0,465 Thle. und bei Siedehitze 0,245 Thle. Salz (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 734). 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,295 Thle. Salz (ROSER). — Sr.Ā. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kochendem (SCHLEICHER). — $Ba.C_7H_{10}O_4$ (bei 200°). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_{10}O_4$ (bei 160°). Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 236—240° (KACHLER, *A.* 169, 172).

Chlorid $C_7H_{10}O_2.Cl_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (KACHLER, *A.* 169, 173).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *B.* Bei der Destillation der Säure (KACHLER, *A.* 169, 172). — Flüssig. Siedep.: 245—250°.

Brompimelinsäure $C_7H_{11}BrO_4$. *B.* Das Bromid entsteht aus (30 g) Pimelinsäure mit (82,5 g) Brom und (4,26 g) Phosphor u. s. w. (SCHLEICHER, *A.* 267, 126). — Syrup. — $Ca.C_7H_9BrO_4$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pb.Ā. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{19}BrO_4 = C_7H_9BrO_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 248—252°; siedet unzersetzt bei 165—167° bei 40 mm (SCHLEICHER). Beim

Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Terakonsäure; wässeriges Kali erzeugt Oxypimelinsäure.

8. ***2-Methylpentansäure-3-Methylsäure,** s-**Methyläthylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von α Cyanmethyl-β-Aethylbernsteinsäurediäthylester oder von β-Methyl-α-Cyanäthylbernsteinsäurediäthylester mit Salzsäure entstehen zwei isomere s-Methyläthylbernsteinsäuren, die durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 385). Sie liefern beim Erhitzen ein und dasselbe Anhydrid.

a. ***Fumaroïde Säure.*** *B.* Entsteht auch beim Kochen von Methylbutenyltricarbonsäuretriäthylester $C_5H_9(CO_2.C_2H_5)_3$ mit verd. Schwefelsäure (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1817). — Schmelzp.: 169—170° (B., Z.). Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN; BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 404. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,958 Thle. Säure. — $Ca.C_7H_{10}O_4 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

b. ***Maleïnoïde Säure.*** Schmelzp.: 84—85° (B., Z.). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 404. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,137 Thle. Säure. Geht schon bei 100—105° allmählich in das Anhydrid über. — $Ca.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von fumaroïder oder maleïnoider s-Methyläthylbernsteinsäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 387). — Flüssig. Siedep.: 244—245° bei 762 mm; spec. Gew. = 1,1218 bei 16°/0°. Zieht an der Luft Wasser an. Liefert mit heifsem Wasser sofort, mit kaltem Wasser allmählich maleïnoïde Methyläthylbernsteinsäure, neben sehr wenig der fumaroïden. Beim Erhitzen mit Brom und $CHCl_3$ auf 100° entsteht s-Methyläthylmaleïnsäureanhydrid.

9. ***3-Methylpentansäure-2-Methylsäure, Sekund.-Butylmalonsäure*** $C_2H_5.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Diäthylester (ROMBURGH, *R.* 6, 152). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kochendem Benzol. — $Ag_2.A$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und sekund. Butyljodid (ROMBURGH). — Flüssig. Siedep.: 233—234° (i. D.) bei 774 mm; spec. Gew. = 0,988 bei 15°.

10. ***2,4-Dimethylpentandisäure, s-Dimethylglutarsäure*** $CH_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Erhitzen von Dicyandimethylglutarsäure (dargestellt aus α-Cyanpropionsäureester, Natriumäthylat und CH_2J_2) mit HCl (ZELINSKY, *B.* 22, 2824). Beim Erhitzen von Dimethylcarboxylglutarsäure für sich oder von deren Teträthylester mit H_2SO_4 (von 50%) (DRESSEL, *A.* 256, 184; BISCHOFF, *B.* 23, 1465). Die mal. Form entsteht beim Kochen des Esters $C_2H_5O.CO.C(CH_3)_2.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$ (dargestellt aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester) mit verd. H_2SO_4 (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 649; 24, 1046; AUWERS, JACKSON, *B.* 23, 1611; AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1930). Die mal. Form entsteht, wenn man Methakrylsäureester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat versetzt und das Produkt mit verd. HCl verseift (A., K., *B.* 24, 1936). Man kocht (273 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester mit (189 g) CH_3J, (300 ccm) absol. Alkohol und (23 g) Natrium, verseift den gebildeten Ester durch alkoholisches Kali und fraktionnirt die erhaltene Säure im Vakuum (BISCHOFF, JAUNSNICKER, *B.* 23, 3402). Man trennt beide Modifikationen durch Krystallisiren aus Wasser.

a. ***Fumaroïde Form.*** *B.* Siehe oben. Das Anhydrid der mal. Form löst sich in Wasser, unter Bildung der fum. Form (ZELINSKY, BESREDKA, *B.* 24, 465; AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1933). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 128°. Wandelt sich, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200°, in die fum. Form um. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *B.* Beim Behandeln der fum. oder mal. Form der Säure mit Acetylchlorid. — Prismen (aus Ligroïn) (AUWERS, JACKSON). Schmelzp.: 95° (AUWERS, KÖBNER). Schwer löslich in Ligroïn.

b. ***Malenoïde Form.*** Siehe oben und die fumaroïde Form. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 102—104°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Acetylchlorid erzeugt das Anhydrid der fum. Form. — $Ca.C_7H_{10}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Z., B., *B.* 24, 472). — $Ag_2.\bar{A}$.

Anhydrid $C_7H_8Br_2O_3 = CH_3.CBr\langle{CH_2.CBr.CH_3 \atop CO.O.CO}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 9,3 g Brom in ein Gemisch aus 2 g mal.-s-Dimethylglutarsäure und 0,4 g rothem Phosphor (AUWERS, JACKSON, *B.* 23, 1614). — Schiefwinklige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95° (AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1926). Sublimirbar. Schwer löslich in Ligroïn.

11. ***Isopimelinsäure*** ${CH_3.C(C_2H_5).CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$ (?). *B.* Man kocht (450 g) Amylenbromid

mit (300 g) Cyankalium (von 98%) und $1\frac{1}{2}$ l Wasser 70 Stunden lang u. s. w. (HELL, *B.* 24, 1390; BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 733). — Glänzende, trimetrische (KLOOS, *B.* 24, 1392) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 135° in das Anhydrid und H_2O.

Salze: HELL, *B.* 24, 1394. — $NH_4.C_7H_{11}O_4$. Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_{10}O_4 + 2H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,191 Thle. und bei 100° 0,135 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Sr.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nädelchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 2,676 Thle., bei 100° 1,73 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 12,07, bei 100° 4,28 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Zn.\bar{A}$. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,66 Thle., bei 100° 0,242 Thle. — $Cd.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag aus feinen Nädelchen bestehend. 100 Thle. Wassers lösen bei 15° 0,118 Thle., bei 100° 0,129 Thle. Salz. — $Pb.\bar{A}$. Pulveriger Niedersehlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,005 Thle. Salz. — $Ni.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Grüngelbes Pulver. Verliert über H_2SO_4 $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und wird bei 130° wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,211 Thle., bei 100° 0,180 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Cu.\bar{A} + H_2O$. Glänzende blaugrüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,04 Thle. Salz. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. Flüssig (HELL, *B.* 24, 1393).

12. ***Metapimelinsäure.*** *B.* Entsteht, neben Isopimelinsäure, beim Zerlegen des Nitrils $C_5H_{10}(CN)_2$ (aus Amylenbromid und KCN gebildet) durch Kali (BAUER, *M.* 4, 345). Man neutralisirt das erhaltene Gemisch der beiden Säuren mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht auf. Es scheidet sich zunächst das Salz der Isopimelinsäure krystallinisch ab. — Amorph, glasartig. Verhält sich im Allgemeinen wie die Isopimelinsäure. Das Ammoniaksalz wird von $CuSO_4$, selbst bei Siedehitze, nicht gefällt. — $Ca.C_7H_{10}O_4$ (bei 200°). Pulver. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 4,5 Thle. Salz.

13. ***Pentan-3, 3-Dimethylsäure, Diäthylmalonsäure*** $(C_2H_5)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Aethyljodid (CONRAD, *A.* 204, 138). Derselbe entsteht auch aus Malonsäurediäthylester, C_2H_5J und Zink (SCHUKOWSKY, *J. pr.* [2] 39, 447; DAIMLER, *A.* 249, 180). — Prismen. Schmelzp.: 121° (C.); 125° (DAIMLER). 100 Thle. Wasser von 16° lösen 65 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisirt aus viel Benzol mit 1—2 Mol. C_6H_6 (ROMBURGH, *R.* 5, 239). Zerfällt bei 170—180° in CO_2 und Diäthylessigsäure. Liefert, beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf 150°, Diäthyloxalsäure und Diäthylessigsäure (GUTHZEIT, *A.* 209, 235). — $Na.C_7H_{11}O_4$ (SCHUKOWSKY). — $K_2.C_7H_{10}O_4$ (SCH.). — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Wird aus der koncentrirten Lösung des Ammoniaksalzes durch $CaCl_2$, beim Erwärmen, krystallinisch gefällt. — Auch das Zinksalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,990 bei 16°/15° (CONRAD). Siedep.: 195—198° (i. D.) bei 330 mm; 230—230,5° (kor.); spec. Gew. = 0,99167 bei 15°; = 0,98441 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 513).

14. ***4-Methylpentansäure-2-Methylsäure, Isobutylmalonsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isobutyljodid (GUTHZEIT, *A.* 209, 236). — Isobutylmalonsäure ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallinische Substanz, die bei 107° schmilzt. — Das Calcium- und Silbersalz sind unlösliche, wasserfreie Niederschläge (HJELT, *J.* 1882, 875).

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,983 bei 17° (G.).

Beim Behandeln mit Chlor liefert er den **Chlorisobutylmalonsäureester** $C_{11}H_{19}ClO_4 = C_4H_9.CCl.(CO_2.C_2H_5)_2$ (GUTHZEIT, *A.* 209, 237). Siedep.: 245—247°; spec. Gew. = 1,091 bei 15°. Wird von Alkalien in Isobutyltartronsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeführt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Ester nur sehr langsam zersetzt.

15. ***2, 3-Dimethylbutansäure-2-Methylsäure, Methylisopropylmalonsäure*** $(CH_3)_2.CH.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Diäthylester (ROMBURGH, *R.* 5, 236). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt gegen 124°. — Das Calciumsalz ist fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isopropylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Methyljodid (ROMBURGH, *R.* 5, 234). — Flüssig. Siedep.: 221° (i. D.) bei 752 mm; spec. Gew. = 0,990 bei 15°.

16. ***Trimethylbutandisäure, Trimethylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyantrimethylbernsteinsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure entstehen zwei isomere Trimethylbernsteinsäuren (ZELINSKY, BESREDKA, *B.* 24, 468).

Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus Benzol + Ligroïn um und trennt die Krystalle zuletzt mechanisch von einander.

a. α-*Säure*. Rhomboëder (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 140—141° (Z., B.); Leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Wasser, schwer in Ligroïn. Elektrisches Leitungsvermögen: Z., B., *B.* 24, 475.

17. β-***Pimelinsäure***. *B.* Entsteht, neben Oxalsäure und anderen Säuren, bei der Oxydation von Ricinusöl durch Salpetersäure (Gantter, Hell, *B.* 17, 2213). Man verdampft die saure Flüssigkeit zur Krystallisation, filtrirt die abgeschiedenen Säuren ab und neutralisirt die syrupförmigen Mutterlaugen mit $CaCO_3$. Die Lösung der Calciumsalze wird eingedampft und das auskrystallisirte Salz mit HCl und Aether behandelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden, behufs ihrer Trennung, einer abwechselnden Behandlung mit Wasser und Aether unterworfen. — Grofse, flache, büschelförmig vereinigte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105,5—106°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu grofsen, strahlig vereinigten Blättern, die beim Berühren, unter Fortschleudern von Partikeln, zerspringen. — $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Undeutliche Blätter. — $Pb.C_7H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.C_7H_{10}O_4$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Sehr feinpulveriger Niederschlag.

18. γ-***Pimelinsäure***. *B.* Entsteht, neben Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ u. a. Säuren, bei der Oxydation von Menthol durch $KMnO_4$ (Arth, *A. ch.* [6] 7, 455). Der nicht flüchtige Rückstand von der Darstellung der Oxymenthylsäure wird in NH_3 gelöst und die Lösung über H_2SO_4 verdunstet. Man wäscht das auskrystallisirte Ammoniaksalz mit etwas starkem Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um. — Krystallinische Masse, aus feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 86—87,5°. Aeufserst löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag.

7. Säuren $C_8H_{14}O_4$.

1. ***Korksäure, Oktandisäure*** $CO_2H.(CH_2)_6CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Quercus suber) (Brugnatelli), Oelsäure (Laurent, *A.* 28, 258; Bromeis, *A.* 35, 96), Stearinsäure (Bromeis, *A.* 35, 89), Leinöl (Sacc, *A.* 51, 226), Ricinusöl (Tilley, *A.* 39, 166), Cocosfett (Wirz, *A.* 104, 271), Mandelöl, Wallrath (Arppe, *A.* 120, 292), Palmitolsäure (Schröder, *A.* 143, 33), Paraffin (Pouchet, *J.* 1874, 358). Korksäurediäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Glutarsäuremonoäthylesters (Brown, Walker, *A.* 261, 119). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Ricinusöl (Wallrath, Oelsäure, Leinöl) mit (2 Thln.) allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), in einer geräumigen Retorte, kocht zwei Tage lang, giefst die saure Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise. Die sauren Flüssigkeiten werden vom beigemengten, nicht flüchtigen, Oele getrennt, verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um, schmilzt die erhaltenen Krystalle, pulvert sie und schüttelt sie wiederholt mit kleinen Mengen (10 Thle. auf 1 Thl. Säure) Aether, bis der Rückstand aus Wasser in Nadeln krystallisirt. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zunächst schiefst Azelaïnsäure an. Verdunstet man jeden ätherischen Auszug für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten, das man beseitigt. Dann folgen Auszüge, nur Azelaïnsäure enthaltend, hierauf Gemenge dieser Säure mit Korksäure. Die letzten ätherischen Auszüge enthalten nur Korksäure (Arppe, *A.* 120, 288; *A.* 124, 89). Ausbeute: 100 Thle. Ricinusöl geben 4 Thle. Korksäure und 3,3 Thle. Azelaïnsäure (Dale, *A.* 132, 244). Grote (*A.* 130, 208) lässt das Ricinusöl in die Salpetersäure fliefsen, wodurch eine stürmische Reaktion leichter vermieden wird. Die HNO_3 wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Lösen in Ammoniak partiell mit $CaCl_2$ gefällt. Die ersten Niederschläge halten reine Azelaïnsäure, die letzten reine Korksäure. Aus einer heifsen, wässerigen Lösung beider Säuren krystallisirt zuerst Azelaïnsäure aus, bei weiterem Erkalten folgen dann die Körner der Korksäure. (Vgl Dale, Schorlemmer, *A.* 199, 145).

Zolllange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmäfsige Tafeln. Schmelzp.: 140°. Siedep.: 279° bei 100 mm; 258,5° bei 50 mm; 230° bei 15 mm; 219,5° bei 10 mm (Krafft, Nördlinger, *B.* 22, 818). Destillirt unzersetzt, ohne Anhydridbildung, gegen 300° (Gantter, Hell, *B.* 13, 1166). Molek. Verbrennungswärme = 988,6 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 23, 199); 983,7 Cal. (Stohmann, Kleber, *J. pr.* [2] 45, 488). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 283; Bethmann, *Ph. Ch.* 5, 401. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 0,142 Thle. Säure (Gantter, Hell); 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,809 Thle. Säure (G., H., *B.* 14, 1549). Fast unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Hexan und beim Destilliren mit Kalk in CO_2, H_2O und Suberon $C_7H_{12}O$.

Salze: Arppe; Gantter, Hell, *B.* 13, 1166. — $(NH_4)_2.C_8H_{12}O_4$. Quadratische Tafeln. Verliert beim Erwärmen Ammoniak und schmilzt dann bei 120°. Bei stärkerem Erhitzen entsteht Suberaminsäure (A.). Verliert bei 110° allmählich alles Ammoniak. 100 Thle. H_2O lösen bei 25° 37,83 Thle. Salz (G., H.). — $Na.C_8H_{13}O_4$ (A.). — $Na_2.C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 49,91 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $K_2.C_8H_{12}O_4$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 84,66 Thle. Salz (G., H.). — $Mg.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. 100 Thle. H_2O von 20° lösen 13,54 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ca.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,62 Thle. und bei Siedehitze 0,423 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Sr.C_8H_{12}O_4$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,9 Thle. und bei Siedehitze 1,9 Thle. Salz (G., H.). — $Ba.C_8H_{12}O_4$. Krystallpulver oder Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° 2,19 Thle. und bei Siedehitze 1,8 Thle. Salz (G., H.). — $Zn.C_8H_{12}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 0,041 Thle. Salz (G., H.). — $Cd.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. 100 Thle. H_2O von 17° lösen 0,080 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Hg.C_8H_{12}O_4$. Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 7,5° lösen 0,012 Thle. Salz. — $Al_2(C_8H_{12}O_4)_2O$. 100 Thle. H_2O von 6,5° lösen 0,0094 Thle. Salz (G., H.). — $Pb.C_8H_{12}O_4$. Pulveriger Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,008 Thle. Salz (G., H.). — $Pb.C_8H_{12}O_4.2PbO$ (A.). — $Mn.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 13° lösen 1,08 Thle. wasserfreies Salz (G., H.) — $Fe_4(C_8H_{12}O_4)_5O$. Hellrothbrauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 9° lösen 0,0015 Thle. Salz (G., H.). — $Co.C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Blassrothe Blättchen. Beim Fällen in gelinder Wärme erhält man ein purpurrothes Salz mit $2H_2O$ und bei Siedehitze das wasserfreie Salz als blauvioletten Niederschlag. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 1,16 Thle., bei 18° 1,98 Thle., bei Siedehitze 0,85 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni.C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Apfelgrüne Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° 0,791 Thle., bei 18° 1,26 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Blaugrün; bildet mit $2H_2O$ tief ultramarinblaue Krystallkörner. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,024 Thle. wasserfreies Salz (G., H.) — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulverig. 100 Thle. H_2O von 8° lösen 0,0075 Thle. Salz (G., H.).

Dimethylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{12}O_4(CH_3)_2$. Spec. Gew. = 1,014 bei 18° (Laurent).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Man digerirt 3 Thle. Korksäure mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. H_2SO_4 (Gantter, Hell). — Flüssig. Siedep.: 282—286°; 251—253° (i. D.) bei 320 mm; spec. Gew. = 0,98516 bei 15°; 0,97826 bei 25° (Perkin, *Soc.* 45, 517). Wird von wässerigem Ammoniak sehr langsam angegriffen.

Chlorkorksäure $C_8H_{13}ClO_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Korksäure (Bauer, Gröger, *M.* 1, 510). — Syrup. In Wasser viel leichter löslich als Korksäure. Sehr leicht löslich in Aether.

Bromkorksäure $C_8H_{13}BrO_4$. *D.* Man mischt, in Röhren, je 10 g trockne Korksäure mit 0,05 g rothem Phosphor und giebt vorsichtig 3 ccm Brom hinzu. Die Röhren werden zugeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, bis der Röhreninhalt gelb geworden ist. Dann entfernt man den gebildeten Bromwasserstoff durch Erwärmen und behandelt den Röhreninhalt mit heifsem Wasser, wobei Dibromkorksäure ungelöst bleibt. (Die in Lösung verbleibende Bromkorksäure gewinnt man durch Eindampfen und Ausschütteln mit Aether.) Die auskrystallisirte Bromkorksäure behandelt man mit Aether, um Korksäure zu entfernen, und dann mit Wasser von 60—70°, um beigemengte Dibromkorksäure abzuscheiden (Gantter, Hell, *B.* 15, 145; vgl. Gal, Gay-Lussac, *A.* 155, 251). Die in den Aether übergegangene Bromkorksäure befreit man von Korksäure durch Lösen in $CHCl_3$. Den Rest an beigemengter Dibromkorksäure entfernt man durch Uebergiefsen mit Wasser von höchstens 35°. Hierbei schmilzt Monobromkorksäure und kann abgesogen werden (Hell, Rempel, *B.* 18, 813). — Scheidet sich aus koncentrirter, heifser, wässeriger Lösung ölig ab und erstarrt erst beim Umrühren krystallinisch. Krusten (aus Aether). Schmelzp.: 100—101°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich in jedem Verhältniss in Wasser von 60—70°; äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, schwer in Benzol, CS_2 und Ligroïn. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen Oxykorksäure und deren Aethyläthersäure und mit Ag_2O eine bromfreie, krystallisirte, bei 137° schmelzende Säure. Mit KCN entsteht ein Nitril, das, beim Kochen mit alkoholischem Kali, wieder Korksäure regenerirt.

2, 7-Dibromkorksäure $C_8H_{12}Br_2O_4 = CO_2H.CHBr.C_4H_8.CHBr.CO_2H$. *B.* Man verfährt wie bei der Bromkorksäure und verwendet nur je 10 g Korksäure, 0,075 g rothen Phosphor und 6 ccm Brom (Gantter, Hell, *B.* 15, 149; Hell, Rempel, *B.* 18, 814). — Flache, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. In $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Ag_2O eine schwer krystallisirbare Säure. Mit alkoholischem Kali entstehen Diäthylätherdioxykorksäure und Suberkolsäure $C_8H_{10}O_4$.

2. ***Heptansäure-2-Methylsäure, Pentylmalonsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Bromönanthsäureäthylester mit KCN und wässerigem Alkohol und Zerlegen des Produktes mit Kali (HELL, SCHÜLE, *B.* 18, 626). — *D.* Wie bei Malonsäure. — Wasserhelle Prismen. Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 140° in CO_2 und Oenanthsäure. — Ca. $C_8H_{12}O_4$. Wird als Krystallpulver gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,044 Thle. Salz. — Sr.Ā. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,091 Thle. und bei 100° 0,074 Thle. Salz. — Ba.Ā. Niederschlag, aus undeutlich krystallinischen Flocken bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,603 Thle. und bei 100° 0,66 Thle. Salz. — Cd.Ā. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,0173 Thle. Salz. — Pb.Ā. Feinkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,008 Thle. Salz. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 180° 0,089 Thle. Salz.

3. ***Heptansäure-3-Methylsäure, Butylbernsteinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Propylitakonsäure $C_3H_7.CH:C(CO_2H).CH.CO_2H$ mit Natriumamalgam (FITTIG, SCHMIDT, *A.* 256, 107). — Krystallwarzen (aus heifsem Wasser). Schmelzp. 81°.

4. ***Hexan-3,4-Dimethylsäure, s-Diäthylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus α-Jodbuttersäureäthylester und Silberstaub (HELL, *B.* 6, 30). Beim Kochen von α-Brombuttersäureäthylester mit fein vertheiltem Silber entstehen, neben anderen Produkten, die Ester zweier isomeren s-Diäthylbernsteinsäuren. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 100° werden die Ester verseift. Die freien Säuren lassen sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 475 und 479). — Beide Säuren entstehen auch durch Erhitzen von Aethylbutenyltricarbonsäure auf 150—160° oder besser durch 12stündiges Kochen von 50 ccm des Triäthylesters dieser Säure mit 60 ccm H_2O und 50 ccm H_2SO_4 (BISCHOFF, HJELT, *B.* 21, 2089, 2093). $(CO_2H)_2.C(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H = CO_2 + C_8H_{14}O_4$. Durch Erhitzen von Aethenyldiäthyltricarbonsäure (erhalten durch Verseifen von Cyandiäthylbernsteinsäurediäthylester mit Kali) mit schwachen Säuren (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 376).

a. ***Para-s-Diäthylbernsteinsäure (fumaroïde Form).*** *B.* Siehe oben. Beim Erhitzen von Xeronsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,88) auf 180—190° (OTTO, *A.* 239, 279). Entsteht auch durch Erhitzen von (5 g) Anti-s-Diäthylbernsteinsäure mit 20 ccm HCl (spec. Gew. = 1,145) auf 200° (BISCHOFF, *B.* 21, 2103). — Monokline (WÜK, *B.* 21, 2097) Tafeln oder Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 192° unter geringer Zersetzung. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,61 Thle. und bei 95° 6,7 Thle. Säure (B., HJ.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in kaltem Eisessig und $CHCl_3$, kaum in CS_2 und Benzol; unlöslich in Ligroïn. Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *B.* 21, 2096; OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 286. Geht durch längeres Erhitzen auf 200° theilweise in die isomere Antidiäthylbernsteinsäure über, während ein anderer Theil in Wasser und das Anhydrid zerfällt. Wird beim Kochen mit Wasser oder schwacher Salzsäure nicht verändert.

Salze: BISCHOFF, HJELT. — $Na_2.C_8H_{12}O_4$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. — Ca.Ā + $2H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Zn.Ā + $2H_2O$. Blättrige Masse. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heifsem. — Cu.Ā + H_2O. Dunkelblaugrüner, amorpher Niederschlag. — Ag_2.Ā. Pulveriger Niederschlag (HELL, MÜHLHÄUSER).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz mit C_2H_5J (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 381). — Flüssig. Siedep.: 235—237° bei 748 mm; spec. Gew. = 0,9736 bei 18°/0°. Liefert mit alkoholischem Kali nur Para-s-Diäthylbernsteinsäure.

Anhydrid. *B.* Entsteht beim Erhitzen der Para- oder Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY). — Flüssig. Siedep.: 245—246° (BISCHOFF, *B.* 21, 2103). Spec. Gew. = 1,0861 bei 16,5°/0° (B., Z.). Unlöslich in Wasser. Geht, mit Wasser in Berührung, allmählich in ein Gemisch von viel Anti- und wenig Para-s-Diäthylbernsteinsäure über. Liefert, beim Erhitzen mit Brom und $CHCl_3$ auf 100°, Xeronsäureanhydrid.

b. ***Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (maleïnoïde Form).*** *B.* Siehe oben. Entsteht auch bei längerem Erhitzen der Para-s-Diäthylbernsteinsäure auf 200° (BISCHOFF, *B.* 21, 2103). — Warzen. Rhombische (?) Krystalle (GOTTFRIEDT, *B.* 21, 2100). Schmelzp.: 129° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 286. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 2,4 Thle. Säure. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, leicht in $CHCl_3$, schwer in CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit HCl auf 200°, in Paradiäthylbernsteinsäure über. Geht bei 175 bis 180° rasch, bei niederer Temperatur allmählich, in das Anhydrid über.

Salze: BISCHOFF, HJELT, *B.* 21, 2101. — $Na_2.C_8H_{12}O_4$. Körnig. — Ca.Ā + H_2O.

Pulveriger Niederschlag. — Zn.Ā + 6H_2O. Blätterig. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heißem. — Cu.Ā + H_2O. Blaugrüner, pulveriger Niederschlag. — Ag_2.Ā. Pulveriger Niederschlag (HELL, MÜHLHÄUSER).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit C_2H_5J (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 381). — Flüssig. Siedep.: 237—239° bei 747 mm; spec. Gew. = 0,9904 bei 16°/0°. Liefert mit alkoholischem Kali nur Anti-s-Diäthylbernsteinsäure. Wird von Alkalien schwer, von HBr leicht verseift (H., M.).

5. ***5-Methylhexansäure-2-Methylsäure, Isoamylmalonsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Natriummalonsäurediäthylester mit Isoamylbromid und Alkohol (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1496). — Seideglänzende Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt, unter Abspaltung von CO_2, bei 93°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und heißem Benzol, sehr schwer in Ligroïn. — $Ca.C_8H_{12}O_4$. Amorpher Niederschlag. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1496). — Oel. Siedep.: 240—242°.

6. ***2-Methylhexansäure-4-Methylsäure, Methyläthylglutarsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylisobutenyltricarbonsäuretriäthylester entstehen zwei isomere Methyläthylglutarsäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation aus Wasser von einander trennt (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 652). Dieselben Säuren entstehen beim Erhitzen von Methyläthylcarboxylglutarsäure oder Methyläthyldicarboxylglutarsäure über ihren Schmelzpunkt (BISCHOFF, *B.* 24, 1054).

a. ***Para-Säure.*** Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in CS_2 und Xylol, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

b. ***Meso-Säure.*** Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 61° (BISCHOFF). Etwas leichter löslich als die Para-Säure.

7. ***2-Methyl-6-Hexansäure-4-Methylsäure, Isobutylbernsteinsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Isobutylfumarsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 220, 492). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. ***2, 5-Dimethyl-1, 6-Hexandisäure, s-Dimethyladipinsäure*** $\frac{CH_2.CH(CH_3).CO_2H}{CH_2.CH(CH_3).CO_2H}$. *B.* Man löst 1 Vol. Dicyandimethyladipinsäurediäthylester in (1 Vol.) Vitriolöl, verdünnt dann mit viel Wasser und kocht 2—3 Stunden lang (ZELINSKY, *B.* 24, 3998). Hierbei entstehen 2 isomere Dimethyladipinsäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation aus Wasser trennt. Erst scheidet sich die α-Säure aus.

a. ***α-Säure.*** Monokline Prismen. Schmelzp.: 140—141°; Siedep.: 320—322°. Elektrische Leitfähigkeit: ZELINSKY, *B.* 24, 4002. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,5664 Thle. Säure (Z.). Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$. — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

b. ***β-Säure.*** Trimetrische Pyramiden. Schmelzp.: 74—76°; Siedep.: 320—322° (Z.). Elektrische Leitfähigkeit: ZELINSKY, *B.* 24, 4002. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 6,7 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Geht, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200°, in die α-Säure über. — Ag_2.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

9. ***2,2-Dimethylpentansäure-3-Methylsäure, Dimethyläthylbernsteinsäure*** $\frac{(CH_3)_2.C.CO_2H}{C_2H_5\,.\,CH.CO_2H}$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von Natriumäthylmalonsäurediäthylester in Xylol mit α-Bromisobuttersäureester 21 Stunden lang auf 180—190°, kocht das Produkt mit alkoholischem Kali und fraktionnirt die erhaltenen Säuren (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 3411; 24, 1050). — Zolllange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Siedep.: 235—240°. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *B.* 23, 3412. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 27 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

10. ***2, 2, 4-Trimethylpentandisäure, Trimethylglutarsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Tetramethylbernsteinsäure, bei 6 stündigem Erhitzen von (3 Thln.) α-Bromisobuttersäure mit (2 Thln.) Silberpulver auf 120—130° (AUWERS, V. MEYER, *B.* 22, 2013; vgl. HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Die bei 200-250° siedenden Antheile des Produktes werden mit dem gleichen Vol. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt versetzt man

mit überschüssiger fester Soda und destillirt im Dampfstrome. Den Rückstand säuert man an und destillirt wiederum im Dampfstrome. Hierbei geht nur Tetramethylbernsteinsäure (resp. deren Anhydrid) über. Dem Rückstand entzieht Aether die Trimethylglutarsäure (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 300). — Flache Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 97° (A., M.), 95° (H., W). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 406. Leicht löslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in CS_2 und Ligroïn.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 230—231°; spec. Gew. = 1,012 bei 0°, 1,0015 bei 13,5° (HELL, WITTEKIND).

Anhydrid $C_8H_{12}O_3 = \frac{(CH_3)_2.C.CH_2.CH.CH_3}{CO.O.CO}$. *B.* Beim Kochen von Trimethylglutarsäure (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 305). — Flache atlasglänzende Nadeln (aus heifsem Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Siedep.: 262°.

Bromtrimethylglutarsäure $C_8H_{13}BrO_4$.

Anhydrid $C_8H_{11}BrO_3 = \frac{(CH_3)_2.C.CH_2.CBr.CH_3}{CO.O.CO}$. *B.* Beim Eintröpfeln von (16 g) Brom in ein Gemisch aus (6 g) Trimethylglutarsäure und (0,8 g) rothem Phosphor (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 306). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

11. ***Tetramethylbutandisäure, Tetramethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Trimethylglutarsäure, bei 6 stündigem Erhitzen von (3 Thln.) α-Bromisobuttersäureäthylester mit (2 Thln.) getrocknetem Silberpulver auf 120—130° (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 2013; 23, 297). — Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 200°; von 180° an langsam erhitzt, bei 190—192°, dabei in das Anhydrid übergehend. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 404. Schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht, durch Behandeln mit Phosphor und Brom, in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Tetramethylbernsteinsäure (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 304). — Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 147°; Siedep.: 230,5° (i. D.). Riecht campherartig. Aeufserst leicht flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, Ligroïn und Soda, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

12. ***Dialdansäure.*** *B.* Aus Dialdan und Kaliumhypermanganatlösung (WÜRTZ, *Bl.* 28, 170). — Monokline Krystalle; Schmelzp.: 80°; Siedep.: 198° bei 20 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Aether. — $Na.C_8H_{13}O_4$. Tafeln. — $K.C_8H_{13}O_4$. Zerfliefsliche Krystalle. — $Ca(C_8H_{13}O_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$. Glasig. — $Ag.C_8H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

13. ***Oxydiacetessigsäure.*** **Aethylester der Methyläthersäure** $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3O.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. Siehe S. 609.

8. Säuren $C_9H_{16}O_4$.

1. ***Normalazelaïnsäure*** $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 195—200° (TÖNNIES, *B.* 12, 1202). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 117—118°.

2. ***Azelaïnsäure (Lepargylsäure)*** $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf chinesisches Wachs (BUCKTON, *J.* 1857, 303), Cocosöl (WIRZ, *A.* 104, 261), Ricinusöl (ARPPE, *A.* 124, 86). — *D.* Siehe Korksäure. Die ätherischen Mutterlaugen der Darstellung der Korksäure werden abdestillirt, der Rückstand mit $MgCO_3$ neutralisirt und die Lösung zum Syrup eingedampft. Das abgeschiedene Salz wird abgesogen, aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt (GANTTER, HELL, *B.* 14, 1552). — Schmelzpunkte und Verhalten beim Schmelzen der Gemenge von Azelaïnsäure und Korksäure: GANTTER, HELL. — Grofse Blätter oder lange, abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 106°. Destillirt oberhalb 360° gröfstentheils unzersetzt und ohne Anhydridbildung. Siedep.: 286,5° bei 100 mm; 265° bei 50 mm; 237° bei 15 mm; 225,5° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 818). Mol.-Verbrennungswärme = 1140,1 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 216). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 401. Löslich in 700 Thln. Wasser von 15° (ARPPE), in 389 Thln. von 10° (GROTE, *A.* 130, 209), in jedem Verhältniss in siedendem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,108 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 11° 1,88 Thle. und bei 15° 2,68 Thle. Säure (GANTTER, HELL, *B.* 14, 561). Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt, beim Glühen mit Baryt, Normalheptan. Beim Glühen mit Kalk entsteht ein komplexes Gemenge (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149).

Salze: Arppe, *A.* 124, 95 und *Z.* 1865, 296; Gantter, Hell. — Die Salze sind in Wasser viel löslicher als die entsprechenden korksauren Salze und meist in heifsem Wasser löslicher als in kaltem. — $NH_4.C_9H_{15}O_4$. Blättchen; in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz G., H.). — $(NH_4)_2.C_9H_{14}O_4$. Blättchen. Verliert, schon über Schwefelsäure, NH_3 und geht in das saure Salz über. — $Na_2.C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Na_2.C_9H_{14}O_4 + Na.C_9H_{15}O_4$. Krystallkörner (A.). — $K.C_9H_{15}O_4 + C_9H_{16}O_4$. Schwer lösliche, kugelige Aggregate (G., H.). — $K.C_9H_{15}O_4$ (G., H.). — $K_2.C_9H_{14}O_4$. Blättchen (G., H.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen, scheibenförmig gruppirten Nadeln (A.). — $Mg.C_9H_{14}O_4 + 3H_2O$. Fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3,63 Thle. und bei 100° 4,74 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ca.C_9H_{14}O_4$. Eine ammoniakalische Azelaïnsäurelösung giebt, erst beim Kochen mit $CaCl_2$, einen körnig-krystallinischen Niederschlag (charakteristisch) (Grote). 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 0,186 Thle. und bei 100° 0,193 Thle. Salz (G., H.). — $Sr.C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Undeutliche Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,930 Thle. und bei 100° 1,853 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). Scheidet sich, beim Verdampfen seiner warmen, wässerigen Lösung, mit $2H_2O$ in dünnen Krusten ab (A.). — $Ba(C_9H_{15}O_4)_2$. Pulver (A.). — $Ba.C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Undeutliche Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 26,5° 0,650 Thle. und bei 100° 0,628 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $(Ba.C_9H_{14}O_4)_2 + Ba(C_9H_{15}O_4)_2$. Körniger Niederschlag (A.). — $Zn.C_9H_{14}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,026 Thle. Salz (G., H.). — $Cd.C_9H_{14}O_4$. Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,064 Thle. Salz (G., H.). — Vom Thonerdesalz lösen 100 Thle. Wasser bei 13° 0,0011 Thle. (G., H.). — $Pb.C_9H_{14}O_4$. Pulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0,006 Thle. Salz (G., H.). — $Mn.C_9H_{14}O_4 + 3H_2O$. Hellrothe Flitter und Blättchen (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,206 Thle. und bei 100° 0,108 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Fe(OH)(C_9H_{14}O_4) + 2H_2O$. Ziegelrother, pulveriger Niederschlag (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 0,0018 Thle. Salz (G., H.). — $Co.C_9H_{14}O_4 + 6H_2O$. Hellrothe, lange, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,693 Thle. und bei 100° 0,225 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ni.C_9H_{14}O_4 + 6H_2O$. Apfelgrüne Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,683 Thle. und bei 100° 0,563 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Cu.C_9H_{14}O_4$. Blaugrüner Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,010 Thle. Salz (G., H.). — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$. Pulveriger Niederschlag (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,0015 Thle. Salz (G., H.). Hält nach Grote bei 100° noch $^1/_2 H_2O$, das bei 150° entweicht.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Siedet unter Zersetzung bei 260° (Arppe, *Z.* 1865, 298).

3. ***Heptan-4, 4-Dimethylsäure, Dipropylmalonsäure*** $(C_3H_7)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Malonsäureester, Propyljodid und Zink (Fürth, *M.* 9, 318). — Kleine Krystallkörner (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 158°.

4. ***Heptan-3, 5-Dimethylsäure, Diäthylglutarsäure*** $CH_2[CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthyldicarboxylglutarsäure für sich oder von Diäthyldicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit Schwefelsäure (von 70%) (Dressel, *A.* 256, 187). — Krystallmasse. Schmelzp.: 63°. Elektrisches Leitungsvermögen: Bethmann, *Ph. Ch.* 5, 406. Sehr leicht löslich in Aether. — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$. Niederschlag.

5. ***Heptan-2, 4-Dimethylsäure, s-Methylpropylglutarsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Propylisobutenyltricarbonsäure auf 168° entstehen 2 isomere Methylpropylglutarsäuren (Bischoff, Tigerstedt, *B.* 23, 1940).

a. ***α-Säure.*** Nadeln. Schmelzp.: 44—52° (B., T.).

b. ***β-Säure.*** Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 101—102° (B., T.).

6. ***2, 2-Dimethylhexansäure-3-Methylsäure, Dimethylpropylbernsteinsäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C.CO_2H \\ C_3H_7.CH.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen der Säure $(CH_3)_2.C(CO_2H).C(C_3H_7).(CO_2H)_2$ [dargestellt aus 202 g Propylmalonsäurediäthylester mit 195 g α-Bromisobuttersäureester, 23 g Natrium und 200 g Xylol bei 180—200° u. s. w.] (Bischoff, *B.* 24, 1056). — Trimetrische (Doss, *B.* 24, 1059) Prismen (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 140°. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 230 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und CS_2. Wird von Salzsäure bei 250° nicht verändert.

7. ***2, 6-Dimethylheptandisäure, 2, 6-Dimethylpimelinsäure*** $CH_2[CH_2.CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Verseifen von 2, 6-Dimethyl-2, 6-Diacetpimelinsäureester durch verd. alkoholisches Kali (Kipping, Mackenzie, *Soc.* 59, 577). Der Diäthylester entsteht, neben anderen Körpern, aus Methylacetessigsäureester, (wasserhaltigem) Natriumäthylat und Trimethylenbromid (K., M.). Beim Er-

hitzen von Dimethylpentantetracarbonsäure $(CO_2H)_2C(CH_3)[CH_2]_3.C(CH_3)(CO_2H)_2$ auf 200 bis 220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 831). — Prismen (aus Ligroïn); (die unreine Säure krystallisirt schwer). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 250—251° bei 53 mm; 260—262° bei 75 mm (K., M.). Schmelzp.: 74—76° (P., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$; fast unlöslich in kaltem Ligroïn. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER. *Soc.* 61, 701. — $Ba.C_6H_{14}O_4$ (bei 100°). Amorph; unlöslich in Holzgeist. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 190—191° bei 80 mm; 178—180° bei 55 mm (KIPPING, MACKENZIE). Spec. Gew. = 0,9817 bei 4°; 0,9728 bei 15° (P., P.). Mischbar mit Alkohol.

8. Beim Kochen von Dicyandimethylpimelinsäurediäthylester mit konc. Kalilauge und Erwärmen der erhaltenen Säure mit Vitriolöl entstehen 2 isomere ***Dimethylpimelinsäuren*** (ZELINSKY, *B.* 24, 4004).

a. ***α-Säure.*** Allmählich erstarrendes Oel. Schmelzp.: 71—73° (Z.).

b. ***β-Säure.*** Oel.

9. Säuren $C_{10}H_{18}O_4$.

1. ***Sebacinsäure (Fettsäure, Ipomsäure)*** $CO_2H(CH_2)_8.CO_2H$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Oelsäure oder Oelsäure enthaltenden Fetten (REDTENBACHER, *A.* 35, 188). Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali (BOUIS, *A.* 80, 303; 97, 34). Beim Kochen von Wallrath, Stearinsäure (ARPPE, *Z.* 1865, 296), Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapinsäure u. s. w. (MAYER, *A.* 83, 143; 95, 160; NEISON, BAYNE, *J.* 1874, 625) mit Salpetersäure. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* 261, 121). — *D.* Man lässt 100 g Ricinusöl mit 200 ccm Natronlauge (von 40 %) einige Stunden bei 40° stehen, zerschlägt den festen Kuchen, presst ab und erhitzt in einem eisernen Gefäfs 3 Stunden lang mit (1 Mol.) festem Natron, solange das Gemisch nach Oktylalkohol riecht. Dann schüttet man die Masse in 3 l heifsen Wassers und fällt die Lösung mit Salzsäure (WITT, *B.* 7, 220; BÖDTKER, *Dissertat.*). — Federartige Krystalle oder dünne Blättchen. Schmelzp.: 133—133,5°; Siedep.: 294,5° bei 100 mm; 273° bei 50 mm; 243,5° bei 15 mm; 232° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 818). Molek.-Verbrennungswärme = 1291,9 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 200); 1295,3 (STOHMANN). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 284. Löst sich bei 100° in 50 Thln. Wasser, bei 85° in 100 Thln., bei 51° in 240 Thln., bei 23° in 700 Thln., bei 17° in 1000 Thln. (NEISON, BAYNE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Oktan. Beim Glühen mit Kalk erhält man Sebacin $C_{10}H_{18}$, Valeraldehyd und Oenanthol (CALVI, *A.* 91, 110; PETERSEN, *A.* 103, 184; vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149). Wird von Salpetersäure zu Adipinsäure, Bernsteinsäure (ARPPE, *Z.* 1865, 295) und Glutarsäure (CARETTE, *Bl.* 45, 270) oxydirt. Liefert mit $KMnO_4$ dieselben Produkte wie mit HNO_3 (CARETTE). Nach NEISON ist Chromsäuregemisch ohne Wirkung auf Sebacinsäure. Chlor wirkt auf Sebacinsäure nur im Sonnenlichte ein und erzeugt teigige Monochlorsebacinsäure $C_{10}H_{17}ClO_4$ und Dichlorsebacinsäure $C_{10}H_{16}Cl_2O_4$ (CARLET, *J.* 1853, 429).

Salze: NEISON, *Soc.* 27, 301. — $Na.C_{10}H_{17}O_4$. — $Na_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $K.C_{10}H_{17}O_4$. — $K_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $Mg(C_{10}H_{17}O_4)_2$. — $Mg.C_{10}H_{16}O_4$. — $Ca.C_{10}H_{16}O_4$. Niederschlag. — $Sr(C_{10}H_{17}O_4)_2$. — $Ba(C_{10}H_{17}O_4)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $Ba.C_{10}H_{16}O_4$. Krystallkrusten. — $Zn.C_{10}H_{16}O_4$. — $Hg.C_{10}H_{16}O_4$. — $Hg_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $Al(C_{10}H_{17}O_4)_3$. — $Pb.C_{10}H_{16}O_4$. Amorpher Niederschlag. — $Co.C_{10}H_{16}O_4$. Soll nach WITT (*B.* 7, 219) $2H_2O$ enthalten, was NEISON (*B.* 9, 280) nicht bestätigt fand. — $Cu.C_{10}H_{16}O_4$. — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_4$.

Dimethylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(CH_3)_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. Siedet nicht unzersetzt bei 288° (NEISON, *J.* 1876, 576; vgl. CARLET, *J.* 1853, 430).

Monoäthylester (Aethylsebacinsäure) $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}O_4.C_2H_5$ entsteht in kleiner Menge, neben dem Diäthylester, beim Behandeln von Sebacinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (NEISON, *J.* 1876, 577). — Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 713.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Erstarrt bei 4—5°. Siedet unzersetzt bei 307—308°; spec. Gew. = 0,9650 bei 16° (NEISON, *J.* 1876, 576). Spec. Gew. = 0,96824 bei 15°; = 0,96049 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 518).

Normaldibutylester $C_{18}H_{34}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 344—345°; spec. Gew. = 0,9417 bei 0°; 0,9329 bei 15° (GEHRING, *Soc.* 52, 801). Liefert mit Chlor, im Sonnenlicht, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_4Cl_9)_2$.

Diisoamylester $C_{20}H_{38}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$. Siedep.: über 360°. Spec. Gew. = 0,9510 bei 18° (NEISON, *J.* 1876, 577). Beim Behandeln mit verdünntem alkoholischen

Aetznatron entsteht ziemlich viel Sebacinsäure-Monoisoamylesternatrium $(C_5H_{11})Na.C_{10}H_{16}O_4$. Durch Essigsäure wird daraus der freie Monoisoamylester gefällt, ein Oel, das bei 10° krystallinisch erstarrt und bei 325° in Sebacinsäure und Sebacinsäurediisoamylester zerfällt (NEISON). Liefert mit Chlor im Sonnenlicht $C_{10}Cl_{16}O_4(C_5Cl_{11})_2$.

Sebacin $C_{16}H_{30}O_8$ (?) = $(C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$. *B.* Aus Sebacinsäure und Glycerin bei 200°; durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Sebacinsäure und Glycerin bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 293). — Krystallinisch.

Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Aus Sebacylchlorid und sebacylsaurem Natrium bei 200° (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 363). — Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 78°.

Sebacylchlorid $C_{10}H_{16}O_2.Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 220° bei 75 mm; 203° bei 30 mm (AUGER).

Perchlorsebacinsäure $C_{10}Cl_{18}O_4$.

Perchlordinormalbutylester $C_{18}Cl_{34}O_4 = C_{10}Cl_{16}O_4(C_4Cl_9)_2$. *B.* Bei langsamem Einleiten von Chlor, im Sonnenlicht, in $C_{10}H_{16}O_4(C_4H_9)_2$, schliefslich bei 230° (GEHRING, *Soc.* 52, 801). — Schmelzp.: 172°. Siedep.: 200°. Sublimirt leicht in hexagonalen Prismen.

Perchlordiisoamylester $C_{20}Cl_{38}O_4 = C_{10}Cl_{16}O_4(C_5Cl_{11})_2$. *B.* Bei langsamem Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in $C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$, schliefslich bei 230° (GEHRING). — Schmelzp.: 179°. Sublimirt leicht in langen, rhombischen Prismen.

2, 9-Dibromsebacinsäure $C_{10}H_{16}Br_2O_4 = CO_2H.CHBr.C_6H_{12}.CHBr.CO_2H$ (CLAUS, STEINKAULER, *B.* 20, 2882; AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2232). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115° (CL., ST.); 117,5—119° (A., B.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entsteht Oxysebaceïnsäure. Beim Kochen mit Silberoxyd wird Dioxysebacinsäure gebildet. — $Na_2.C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K.C_{10}H_{15}Br_2O_4$. Undeutlich krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2H_2O$. Glänzende Körner. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Warzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag,.

Dimethylester. Kleine, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 50° (CLAUS, STEINKAULER).

2. ***2, 3, 4, 5-Tetramethylhexandisäure*** (?). *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Methyläthylessigsäure, beim Behandeln von Methylbromäthylessigsäure mit Natriumamalgam (PAGENSTECHER, *A.* 195, 121). $2C_5H_9BrO_2 + 2H = C_{10}H_{18}O_4 + 2HBr$. — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 184—194°. In kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in heifsem. Löslich in Aether.

3. ***3-Methyloktansäure-2-Methylsäure, sek. Heptylmalonsäure*** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Sekundärheptylbromid (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Krystallinisch. Schmelzp.: 97—98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 263—265° (VENABLE).

4. ***3-Methylnonandisäure, Methylazelaïnsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).[CH_2]_5.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Isoheptantetracarbonsäure auf 200° (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 218). $(CO_2H)_2.CH.CH(CH_3).[CH_2]_4.CH(CO_2H)_2 = C_{10}H_{18}O_4 + 2CO_2$. Man stellt aus der Säure den Ester dar und zerlegt diesen durch alkoholisches Kali. — Krystallinisch. Schmelzp.: 43—45°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, scheidet sich aber aus dieser Lösung ölig aus und erstarrt erst beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 212—215° bei 100 mm (FR., P.).

5. ***2,5-Dimethylhexan-3,4-Dimethylsäure (?).*** a. ***α-Säure.*** *B.* Die Ester der α- und β-Säure entstehen bei vierstündigem Erhitzen auf 150° von (1 Thl.) α-Bromisovaleriansäureäthylester mit (1 Thl.) fein vertheiltem Silber (HELL, MAYER, *B.* 22, 49). Man fraktionnirt das Produkt, verseift den bei 260—270° siedenden Antheil mit alkoholischem Kali und destillirt die entstandenen Säuren mit Wasserdampf. Hierbei geht die α-Säure über, während die β-Säure im Rückstand bleibt. — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 167—168°. Geht, bei langsamem Erhitzen, bei 150—160° in das Anhydrid über. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, etwas schwerer in Benzol. — $Mg.C_{10}H_{16}O_4 + 7H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 10,6 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 3,3 Thle. wasserfreies Salz. — $Sr.\bar{A} + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 15,3 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 7,7 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn\bar{A}$. Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,066 Thle. Salz. — $Cd.\bar{A} + 4H_2O$.

Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,84 Thle. wasserfreies Salz. — Pb.Ā. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,058 Thle. Salz. — Mn.Ā + $7H_2O$. Fleischfarben; krystallinisch. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 4,71 Thle. wasserfreies Salz. — Co.Ā + $7H_2O$. Lasurblaue Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 8,34 Thle. wasserfreies Salz. — Ni.Ā + $5H_2O$. Hellgrüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 8,32 Thle. wasserfreies Salz. — Cu.Ā + H_2O. Smaragdgrüner, krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,099 Thle. wasserfreies Salz. — Ag_2.Ā. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,062 Thle. Salz.

b. *β-Säure. B.* Siehe die a-Säure (Hell, Mayer, *B.* 22, 52). — Harte, körnige Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 199—200°, ohne ein Anhydrid zu bilden. Sublimirt bei höherer Temperatur in Nadeln. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — Mg.$C_{10}H_{16}O_4$ + $5H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 12,5 Thle. wasserfreies Salz. — Ca.Ā + $2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 5,7 Thle. wasserfreies Salz. — Sr.Ā + $4H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 16,6 Thle. wasserfreies Salz. — Ba.Ā + $2H_2O$. Krystallhaut. — Zn.Ā. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,195 Thle. Salz. — Cd.Ā + $3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 31° 2,292 Thle. wasserfreies Salz. — Pb.Ā. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,045 Thle. Salz. — Mn.Ā + $3H_2O$. Krystallinisch. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 5,9 Thle. wasserfreies Salz. — Co.Ā + $3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 6,65 Thle. wasserfreies Salz. — Ni.Ā + $4H_2O$ 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 4,7 Thle. wasserfreies Salz. — Cu.Ā. Blaugrüner Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen 0,024 Thle. — Ag_2.Ā. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,046 Thle. Salz.

6. ***Säure aus Campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_4$. *B.* Beim Versetzen von 10 g Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$, gelöst in 160 g sehr verd. Natronlauge mit 30 g $KMnO_4$, gelöst in 1 l Wasser (Wallach, *A.* 269, 339). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Destillirt theilweise unzersetzt. — Ag.Ā. Gallertartiger Niederschlag.

10. Säuren $C_{11}H_{20}O_4$.

1. ***Nonan-4, 6-Dimethylsäure, Dipropylglutarsäure*** $CH_2[CH(C_3H_7).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dipropyldicarboxylglutarsäure für sich oder von deren Tetraäthylester mit Schwefelsäure (von 70%) (Dressel, *A.* 256, 190). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt gegen 89°.

2. ***2, 6-Diäthylpimelinsäure*** $CH_2[CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2, 6-Diäthylpentantetracarbonsäure auf 210—220° (Perkin, Prentice, *Soc.* 59, 838). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 96—97°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,234 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: Walker, *Soc.* 61, 701.

Diäthylester $C_{15}H_{28}O_4 = C_{11}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 209—211° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9667 bei 4°; 0,9583 bei 15° (P., Pr.)

3. ***Brassylsäure.*** *B.* Entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassylsäurealdehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (Haussknecht, *A.* 143, 45). Löst man das Gemenge dieser drei Körper in Alkohol, so krystallisirt zuerst Dioxybehenolsäure aus. Das Filtrat scheidet, beim Stehen, den öligen Brassylaldehyd ab. Man destillirt ihn im Dampfstrome über und lässt ihn mit Brom und Wasser stehen, wobei Brassylsäure sich ausscheidet. — Schuppen. Schmelzp.: 108,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. — Ca.$C_{11}H_{18}O_4$ + $3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Ag_2.$C_{11}H_{18}O_4$.

11. Säuren $C_{12}H_{22}O_4$.

1. ***Dekamethylendicarbonsäure*** $CO_2H.(CH_2)_{10}.CO_2H$. *B.* Man kocht Bromundekylsäuremethylester mit Alkohol und KCN und verseift das Produkt mit alkoholischem Kali (Nördlinger, *B.* 23, 2357). Die alkalische Lösung säuert man an und fraktionnirt den Niederschlag im Vakuum. Den bei 10 mm oberhalb 230° siedenden Antheil verwandelt man in das Baryumsalz, behandelt dieses mit Aether und löst es dann in Eisessig. Die essigsaure Lösung fällt man mit Wasser, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus und destillirt ihn zuletzt im Vakuum. — Silberglänzende Schüppchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 124,5—125,5°; Siedep.: 245° bei 10 mm. 1 Thl. Säure löst sich in 891 Thln. Wasser von 100°.

2. ***Georetinsäure.*** *V.* In der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weifsenfels (Brückner, *J.* 1852, 647). — *D.* Die Braunkohle wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand, mit 80procentigem Alkohol erschöpft, hinterlässt Leukopetrin $C_{50}H_{84}O_3$, das aus absolutem Alkohol, (worin es bei Siedehitze

wenig löslich ist) in Nadeln krystallisirt. In die alkoholische Lösung gehen verschiedene Körper über; alkoholische Bleizuckerlösung fällt daraus georetinsaures Blei, das man mit koncentrirter Essigsäure zerlegt. Gelöst bleibt ein durch Bleizucker nicht fällbarer pulveriger Körper $C_{25}H_{40}O_3$. — Georetinsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. — Das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle wurden durch Weingeist (von 80%) Georetinsäure und Harze ausgezogen. Absoluter Alkohol löste aus dem Rückstande Geomyricin, Geocerinsäure und Geoceraïn (Brückner).

Aus dem Alkohol krystallisirt zunächst **Geomyricin** $C_{34}H_{68}O_2$ in mikroskopischen Krystallen. Schmelzp.: 80—83°. — Das Filtrat vom Geomyricin giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei. Die **freie Geocerinsäure** $C_{28}H_{56}O_2$ löst sich leicht in heifsem Weingeist und scheidet sich, beim Erkalten, fast vollständig als gallertartige Masse ab. Schmelzp.: 82°. — Im Filtrat vom geocerinsaurem Blei bleibt das indifferente **Geoceraïn** $C_{28}H_{56}O_2$. Dasselbe scheidet sich, beim Eindampfen, gallertartig aus. Schmelzp.: 80°.

Frühere Versuche über die Bestandtheile der erdigen Braunkohle von Gerstewitz: Wackenroder, *J.* 1849, 710.

12. Säuren $C_{13}H_{24}O_4$.

1. ***2,6-Dipropylpimelinsäure, Undekan-4,8-Dimethylsäure*** $CH_2[CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1,5-Dipropylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure auf 200—220° (Perkin, Prentice, *Soc.* 59, 837). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95—96°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,049 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: Walker, *Soc.* 71, 701. — $Ag_2.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

Diäthylester $C_{17}H_{32}O_4 = C_{13}H_{22}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 224—226° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9578 bei 4°; 0,9495 bei 15° (P., P.).

2. ***2,6-Diisopropylpimelinsäure, 2,8-Dimethylnonan-3,7-Dimethylsäure*** $CH_2[CH_2CH(C_3H_7).CO_2H]_2$. *B.* Analog der Dipropylpimelinsäure (Perkin, Prentice, *Soc.* 59, 840). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96—98°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,096 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: Walker, *Soc.* 71, 701.

Diäthylester $C_{17}H_{32}O_4$. Dickflüssig. Siedep.: 220—222° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9651 bei 4°; 0,9567 bei 15° (P., P.).

13. n-Dodekandicarbonsäure, Tetradekandisäure $C_{14}H_{26}O_4 = CO_2H.[CH_2]_{12}.CO_2H$.

B. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters (Brown, Walker, *A.* 261, 123). — Blättchen. Schmelzpunkt: 123°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Aether. — $K_2.C_{14}H_{24}O_4$. — $Mg.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}$. Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$.

Diäthylester $C_{18}H_{34}O_4 = C_{14}H_{24}O_4(C_2H_5)_2$. Glänzende Krystallmasse. Schmelzp.: 27° (Brown, Walker).

14. 2,6-Diisobutylpimelinsäure, 2,10-Dimethyldekan-4,8-Dimethylsäure

$C_{15}H_{28}O_4 = CH_2[CH_2.CH(C_4H_9).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1,5-Diisobutylpentantetracarbonsäure auf 200—220° (Perkin, Prentice, *Soc.* 59, 842). — Schmelzp.: 82—84°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,038 Thle.

Diäthylester $C_{19}H_{36}O_4 = C_{15}H_{26}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 235—237° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9444 bei 4°; 0,9363 bei 15°.

15. Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$.

B. Durch Behandeln der getrockneten Wurzeln von Thapsia garganica L. mit Aether wird ein Harz ausgezogen, das sich unter Zersetzung, in kalter, koncentrirter wässeriger Kalilauge löst. Durch Säuren werden aus der alkalischen Lösung Thapsiasäure, Normalcaprylsäure und ein indifferenter, blasenziehender Körper ausgeschieden. Bleibt die alkalische Lösung 24 Stunden lang stehen, so krystallisirt thapsiasaures Kalium aus, das man mit wenig kaltem Wasser wäscht und dann durch HCl zerlegt (Canzoneri, *G.* 13, 514). — Glänzende Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Fast unlöslich in Wasser, CS_2 und Benzol; löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Destillirt unzersetzt. Geht, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydrid $C_{16}H_{28}O_3$ über. — $K_2.C_{16}H_{28}O_4 + xH_2O$. Glänzende Prismen. — $Ba.C_{16}H_{28}O_4$ (bei 120°). Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{16}H_{28}O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid $C_{16}H_{28}O_3$. *D.* Man kocht Thapsiasäure mit Essigsäureanhydrid (Canzoneri, *G.* 13, 516). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 71°.

16. Säuren $C_{17}H_{32}O_4$.

1. ***Tetradekylmalonsäure*** $C_{14}H_{29}.CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei viertägigem Kochen von α-Cyanpalmitinsäure oder Tetradekylmalonaminsäure mit alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 991). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 117—118°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $Ca.C_{17}H_{30}O_4$. Pulveriger Niederschlag. — Zn.$\bar{A}$. Niederschlag. — Cd.$\bar{A}$. Niederschlag. — Cu.$\bar{A}$. Hellgrüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

2. ***Roccellsäure.*** *V.* In der Flechte Roccella fuciformis (HEEREN, *Gm.* 7, 1379). — *D.* Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit Salzsäure aufgekocht und das Unlösliche in verdünnter Natronlauge gelöst. Man fällt die Lösung mit Salzsäure, behandelt den Niederschlag mit Chlorwasser in der Wärme und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Oder: man extrahirt die Flechte mit verdünntem Ammoniak und fällt die Lösung mit $CaCl_2$. Der Niederschlag wird mit HCl zerlegt (HESSE, *A.* 117, 334). — Prismen, unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Borax und Soda. Schmelzp.: 132°. In höherer Temperatur verflüchtigt sich die Säure, dabei theilweise in Anhydrid übergehend.

Salze: HESSE. — Roccellsäure quillt in koncentrirter Kalilauge auf und löst sich erst beim Verdünnen mit Wasser. In alkoholischem Kali löst sich die Säure leicht. Beim Abdampfen erhält man fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes. — $Ca.C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ba.C_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $2Pb.C_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{17}H_{30}O_4$.

Diäthylester $C_{21}H_{40}O_4 = C_{17}H_{30}O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Wird von Ammoniak bei 118° kaum angegriffen (HESSE, *A.* 117, 340).

Anhydrid. *D.* Man erhitzt Roccellsäure auf 220—280°, behandelt den Rückstand bis zur schwach basischen Reaktion mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 117, 340). — Oel. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löst sich leicht in warmem Ammoniak, dabei zum Theil in ölige Roccellaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3$ übergehend.

17. Säuren $C_{18}H_{34}O_4$.

1. ***Hexadekylendicarbonsäure, Heptadekansäure-3-Methylsäure (Tetradekylbernsteinsäure)*** $CH_3(CH_2)_{13}.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht bei 30stündigem Erhitzen auf 160—190° von (18 g) Cetenbromid $C_{16}H_{32}.Br_2$ mit (15 g) KCN und (25 g) Alkohol (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2355). Man extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Schicht mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab und fraktionnirt sie im Vakuum. Den bei 15 mm bei 230—280° übergehenden Antheil verseift man mit alkoholischem Kali. — Krystalle. Schmilzt, unter Wasserabspaltung, bei 121°. — $Ag_2.C_{18}H_{32}O_4$. Krystallinisch.

Anhydrid. $C_{18}H_{32}O_3$. *B.* Beim Schmelzen von Hexadekylendicarbonsäure (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2355). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 89°. Siedep.: 245—248° bei 15 mm.

2. ***Oktodekandisäure, n-Dekahexandicarbonsäure*** $CO_2H.(CH_2)_{16}.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* 261, 125). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in Aether. — $K_2.C_{18}H_{32}O_4$. — Mg.$\bar{A}$. — Ba.$\bar{A}$. — Cu.$\bar{A}$. Bläulichgrüner Niederschlag.

Diäthylester $C_{22}H_{42}O_4 = C_{18}H_{32}O_4(C_2H_5)_2$. Krystallmasse. Schmelzp.: 43° (BROWN, WALKER). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

18. Säuren $C_{19}H_{36}O_4$.

1. ***Dioktylmalonsäure, Heptadekan-9, 9-Dimethylsäure*** $(C_8H_{17})_2C.(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Oktyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 163). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 75°. — $Ca.C_{19}H_{34}O_4$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{23}H_{44}O_4 = C_{19}H_{34}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 338—340°; spec. Gew. = 0,896 bei 18°/15° (CONRAD, BISCHOFF).

2. ***Oktodekansäure-2-Methylsäure, Cetylmalonsäure (Hexadekylmalonsäure)*** $CH_3(CH_2)_{15}.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Cetyljodid (GUTHZEIT, *A.* 206,

357). Bei 6—7tägigem Kochen von α-Cyanstearinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2781). — Glänzende rhombische Täfelchen (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 121,5—122° (H., S.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aetheralkohol, warmem Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Salze: HELL, SADOMSKY. — $Ba.C_{19}H_{34}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 270°. — Zn.Ā. Pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich gegen 230°. — Cd.Ā. Pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich gegen 250°. — Cu.Ā. Graugrünes Pulver. Zersetzt sich gegen 210°. Ag_2.Ā. Pulveriger Niederschlag.

19. Säure $C_{25}H_{48}O_4$. *B.* Beim Erhitzen (von 1 Thl.) des Glykols $C_{25}H_{52}O_2$ mit ($2^1/_2$ Thln.) Natronkalk auf 250—260° (STÜRCKE, *A.* 223, 300). — Krystallinische Flocken (aus Ligroïn und Aether). Schmelzp.: 102,5°. Löslich in siedendem Benzol und Alkohol. — $Pb.C_{25}H_{46}O_4$ (bei 105°). Niederschlag. Zersetzt sich bei 125°. Unlöslich in siedendem Aether, Alkohol, Benzol, leicht löslich in siedendem Eisessig.

20. Dicetylmalonsäure $C_{35}H_{68}O_4 = (C_{16}H_{33})_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Cetyljodid (GUTHZEIT, *A.* 206, 362). — Undeutliche Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $Ag_2.C_{35}H_{66}O_4$. Flockiger Niederschlag.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

I. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. — Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen durch Einführen von Säureradikalen $C_nH_{2n-1}O$ in die Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. Behandelt man z. B. das Natriumsalz des Acetylessigäthers mit Acetylchlorid, so erhält man den Ester der Diacetessigsäure. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.Cl = (CH_3.CO)_2.CH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Ebenso entstehen die Homologen: $CH_3.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3OCl = (CH_3CO)_2.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NaCl$. — Auch durch die Einwirkung von Chloraceton C_3H_5ClO auf Acetessigäther hat man eine Ketonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$ dargestellt.

Mehrere dreiatomig-zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ (Itamalsäure $C_5H_8O_5$ u. a.) verlieren sehr leicht Wasser und liefern Anhydride $C_nH_{2n-4}O_4$, die sich wie einbasische Säuren verhalten.

1. Säuren $C_5H_6O_4$.

1. ***Acetbrenztraubensäure, 2, 4-Pentandionsäure (Acetonoxalsäure)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2H$.

Methylester $C_6H_8O_4 = C_5H_5O_4.CH_3$. Schmelzp.: 63—64°; spec. Gew. = 1,1589 bei 60°; 1,1432 bei 100°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 853.

Aethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_5O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Aceton und Oxaläther in die abgekühlte Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. absol. Alkohol (CLAISEN, STYLOS, *B.* 20, 2189). $(CH_3)_2CO + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_7H_{10}O_4 + C_2H_5.OH$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 213—215°; 134—135° bei 40—41 mm; spec. Gew. = 1,124 bei 21° (CL., ST.). Siedep.: 113—116° bei 19 mm; spec. Gew. = 1,1318 bei 15°; 1,1239 bei 25°; 1,1079 bei 50°; 1,0860 bei 100; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 854. Wird durch Eisenchlorid tief dunkelroth gefärbt. Färbt sich, beim Kochen mit Eisessig und etwas festen Natriumacetat, blauviolett (CL., ST., *B.* 21, 1141). Giebt mit Oxaläther (und Natriumäthylat) Acetondioxalsäureester. Bei der Einwirkung von wässeriger Natronlauge entsteht eine bei 90—91° schmelzende Säure $C_9H_{12}O_6$ (?). — Das Kupfersalz bildet hellgrüne Nädelchen (*B.* 21, 1141).

2. ***4, 5-Pentanonalsäure, Glyoxylpropionsäure*** $CHO.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Diacetyl, bei 5—6stündigem Kochen von 20 g Dibromlävulinsäure mit 200 g Wasser (WOLFF, *A.* 260, 91). — Dickes Oel, das im Exsiccator firnissartig erstarrt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether u. s. w. Reducirt leicht FEHLING'sche Lösung. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Bernsteinsäure oxydirt. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin. Die Salze sind meist amorph.

2. Säuren $C_6H_8O_4$.

1. ***Diacetessigsäure, 2,4-Pentandion-3-Methylsäure (Acetylacetessigsäure)*** $(CH_3.CO)_2.CH.CO_2H$.

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von Natriumacetessigäther in eine ätherische Lösung von überschüssigem Acetylchlorid (Elion, *R.* 3, 248). Entsteht, neben Essigäther, Acetessigester und dem Salze $(C_8H_{11}O_4)_3Al$ (s. u.), beim Eintragen der Verbindung $C_6H_7O_3.AlCl_4$ (aus Acetylchlorid und $AlCl_3$ S. 459) in kalt gehaltenen Alkohol (Combes, *A. ch.* [6] 12, 257; Gustavson, *J. pr.* [2] 37, 109). $C_6H_7O_3.AlCl_4 + C_2H_6O = C_8H_{12}O_4 + HCl + AlCl_3$. Man giefst das Produkt in Wasser und destillirt das gefällte Oel erst an der Luft und dann im Vakuum. — *D.* Man löst 9 g Natrium in 65 g Acetessigsäureäthylester, verdünnt mit demselben Volumen Aether und tröpfelt 30 g Acetylchlorid, gelöst in dem doppelten Volumen Aether, hinzu (James, *A.* 226, 211). Man verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit $NaHSO_3$, löst ihn dann in kalter Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt hierauf mit verdünnter H_2SO_4 und destillirt den gefällten Ester, nach dem Waschen und Trocknen, im Vakuum (Elion). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 200—205° (J.). Siedep.: 122—124° bei 50 mm (Nef, *A.* 266, 102). Spec. Gew. = 1,101 bei 15° (E.); bei 15° = 1,064 (J.). Siedep.: 103—105° bei 19 mm; spec. Gew. = 1,1073 bei 4°; 1,0967 bei 15°; 1,0889 bei 25°; 1,0724 bei 50°; 1,0499 bei 100°; magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 61, 856. Wenig löslich in Wasser. Beim Schütteln mit Eisenchloridlösung entsteht eine himbeerrothe Färbung. Wird durch kaltes Wasser langsam zersetzt in Essigsäure und Acetessigäther. Mit Natriumäthylat entstehen Natriumacetessigäther und Essigsäureäthylester. Das Natriumsalz wird von Aethyljodid erst bei 150° angegriffen; dabei entsteht Aethylacetessigester (Elion). Acetylchlorid wirkt auf das Natriumsalz ein unter Rückbildung von Diacetessigester. — Starke Säure; treibt Essigsäure aus.

Salze: James. — $Na.C_8H_{11}O_4$. *D.* Man versetzt Diacetessigester mit Natriumäthylat und dann mit Aether (Elion, *R.* 3, 255). — Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald in Natriumacetat und Acetessigester. — $Al(C_8H_{11}O_4)_3$. Hinterbleibt beim Abdestilliren des Acetylacetessigesters (s. o.) (Combes). Man krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn und dann wiederholt aus absol. Alkohol um. Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Sehr leicht löslich in heifsem, absolutem Alkohol. Wird von kalten Mineralsäuren nicht verändert. NH_3 scheidet Thonerde ab. — $2Hg(C_8H_{11}O_4)_2 + HgCl_2$. *B.* Aus Quecksilberacetessigester und Acetylchlorid (Nef, *A.* 266, 122). — Trikline (Muthmann, *A.* 266, 123) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 105°. — $Ni(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus Diacetessigsäureester, $NiSO_4$ und NH_3. — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Himmelblauer, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupferacetat (Trennung des Diacetessigäthers von Acetessigäther). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und wird dann smalteblau. Schmilzt bei 148° zu einer grünen Flüssigkeit. Sehr wenig löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Alkohol und Aether mit blauer Farbe.

2. ***Triacetsäure, 3,5-Hexandionsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.C(OH):CH.CO.CH_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_6H_6O_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Dehydracetsäure mit 3 Thln. H_2SO_4 (von 90%) auf 130° (Collie, *Soc.* 59, 609). $C_8H_8O_4 + H_2O = C_6H_6O_3 + CH_3.CO_2H$. Man giefst in 4 Thle. kalten Wassers. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt bei 250° in CO_2 und Acetylaceton. Wird durch konc. Natronlauge oder verd. H_2SO_4 in CO_2, Aceton und Essigsäure zerlegt. Brom wirkt bromirend. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes entsteht ein Amid $C_6H_7NO_2$. Verbindet sich mit NH_3O. — $K.C_6H_5O_3$ (über H_2SO_4). Krystallinisch. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). — $Ag.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

Amid $C_6H_7NO_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 100° (Collie, *Soc.* 59, 617). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 315°.

Oxim $C_6H_9NO_4 = C_6H_8(N.OH)O_3$. *B.* Bei 24stündigem Stehen des Anhydrids $C_6H_6O_3$ mit Hydroxylaminlösung (Collie, *Soc.* 59, 614). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 230—231° (kor.).

Bromderivat $C_6H_5BrO_3$. *B.* Beim Stehen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids $C_6H_6O_3$ mit Brom (Collie, *Soc.* 59, 612). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 200°. Wird, durch Aufkochen mit Natronlauge, nicht zerlegt, wohl aber durch verd. H_2SO_4. — $Ba(C_6H_6BrO_4)_2 + H_2O$. Nadeln. Verliert im Vakuum (über H_2SO_4) das Krystallwasser und geht bei 130° über in $Ba(C_6H_4BrO_3)_2$. — $Ag.C_6H_6BrO_4$ (über H_2SO_4). Niederschlag, aus haarfeinen Nadeln bestehend.

Nitroderivat $C_6H_5NO_5 = C_6H_5(NO_2)O_3$. *B.* Durch Lösen des Anhydrids $C_6H_6O_3$ in kaltgehaltener Salpeterschwefelsäure (COLLIE, *Soc.* 59, 616). Man giefst auf Eis. — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—212° (kor.).

3. ***Pentendioxycarbonsäure*** $\begin{matrix} C(OH).CH_2 \\ CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$. **Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure** $C_6H_6Cl_2O_4 = \begin{matrix} C(OH).CHCl \\ CCl.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung der Trichlorpentendioxycarbonsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (HANTZSCH, *B.* 20, 2785). Man trägt nur so lange Natriumamalgam ein, als dieses noch rasch zerfliefst, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, glänzende Prismen. Schmelzp.: 176—177°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom und etwas Wasser auf 100° entstehen CO_2, Oxalsäure und Chlorpentabromaceton. Löst sich in Vitriolöl, dabei in HCl und Chlordiketoamenylcarbonsäure $C_6H_5ClO_4$ zerfallend. Wird von konc. Natronlauge zunächst in HCl und eine Säure $C_6H_5ClO_4$ zerlegt. Bei längerem Erhitzen mit konc. Natronlauge auf 100° erfolgt Spaltung in CO_2, HCl und das Natriumsalz des Diketons $C_5H_5ClO_2$. Liefert ein bei 132—134° schmelzendes **Acetylderivat**.

Das Ammoniaksalz schmilzt bei 185°.

Methylester $C_7H_8Cl_2O_4 = C_6H_5Cl_2O_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HOFFMANN, *B.* 22, 1265). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177 bis 178°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 130° entsteht Dichlordioxypikolin $C_6H_5Cl_2NO_2$.

Trichlor-R Pentendioxycarbonsäure $C_6H_5Cl_3O_4 = \begin{matrix} OH.C.CCl_2 \\ CCl.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung von Phenol oder s-Trichlorphenol (HANTZSCH, *B.* 20, 2781). $C_6H_6O + 10Cl + 3H_2O = C_6H_5Cl_3O_4 + 7HCl$. — *D.* Man löst 40 g Phenol in 800 g Natronlauge (1 Thl. NaOH, 10 Thle. H_2O), verdünnt auf 1 ½ l und leitet, unter Eiskühlung, rasch Chlor ein, bis die schwarz gewordene Lösung wieder hell-chokoladebraun geworden ist (HOFFMANN, *B.* 22, 1264). Dann übersättigt man mit HCl, filtrirt und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der noch etwas Aether enthaltende Rückstand, unter Abkühlen, mit konc. wässerigem NH_3 versetzt. Das gebildete Ammoniaksalz filtrirt man ab, krystallisirt es aus warmem Wasser um, übergiefst es mit mäfsig konc. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Feine, wavellitartige Nädelchen (aus Wasser). Krystallisirt nur in reinem Zustande und auch dann nur langsam aus Lösungsmitteln. Scheidet sich zuweilen mit $4H_2O$ in grofsen Polyedern ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 176 bis 177°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser entsteht erst Trichlorbromketohexamethylen $C_6H_5Cl_3BrO$ und dann (bei 120°) CO_2, Oxalsäure und α-Dichlortetrabromaceton. Löst sich in Vitriolöl, dabei in HCl und Dichlordiketoamenylcarbonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ zerfallend. Wird von HJ und von kochender Salpetersäure nicht verändert. Wird von Natriumamalgam zunächst in Dichlorpentendioxycarbonsäure umgewandelt. Die wässerige Lösung verliert, in der Wärme, rasch HCl. Zerfällt, beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, in HCl und Dioxydiketopentamethylencarbonsäure $C_6H_6O_6$. Koncentrirte alkoholische Kalilauge bewirkt totale Zersetzung in KCl und K_2CO_3. Liefert ein Diacetylderivat. — $NH_4.C_6H_4Cl_3O_4 + 2H_2O$. Stark glänzende, rhomische Prismen. Schmeckt sehr süfs. Zersetzt sich bei 125°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol.

Methylester $C_7H_7Cl_3O_4 = C_6H_4Cl_3O_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HANTZSCH, *B.* 20, 2783). — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 80°, Trichlordioxypikolin $C_6H_4Cl_3NO_2$.

Diacetylderivat $C_{10}H_9Cl_3O_6 = C_6H_3Cl_3O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 188—192°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heifsem langsam verseift. Leicht löslich in Soda und Alkalien.

3. Säuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***3-Methyl-2,4-Pentandion-3-Methylsäure, Methyldiacetessigsäure (Acetylmethylacetessigsäure)*** $(CH_3.CO)_2.C(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Eingiefsen einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid in eine ätherische Lösung von Methylacetessigsäureäthylester (JAMES, *A.* 226, 219). — Siedet nicht unzersetzt bei 205—220°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid himbeerroth gefärbt. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zersetzt. Wird nicht gefällt durch Kupferacetat.

2. ***2,5-Hexandion-3-Methylsäure, Acetonylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Acetessigsäureäthylester und Chloraceton (WELTNER, *B.* 17, 67). $C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_2Cl = C_7H_9O_4.C_2H_5 + HCl$. — **Der Aethylester** ist flüssig. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure liefert er Pyrotritarsäureester $C_7H_7O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht etwas Acetonylaceton $C_6H_{10}O_2$.

4. 3-Aethyl-2,4-Pentandion-3-Methylsäure, Aethyldiacetsäure $C_8H_{12}O_4$ = $(CH_3.CO)_2.C(C_2H_5).CO_2H$.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Natriumäthylacetessigsäureäthylester (erhalten durch Schütteln einer Lösung von Aethylacetessigester in viel Aether mit überschüssigem, wasserfreiem Aetznatron) mit Acetylchlorid (ELION, *R.* 3, 265). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 224—235°. Siedep.: 144—150° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,034 bei 15°. Unlöslich in Kalilauge. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und erzeugt Acetamid und Aethylacetessigester.

5. 2,7-Oktandion-3-Methylsäure, αω-Diacetylvaleriansäure $C_9H_{14}O_4$.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3.CO(CH_2)_3.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man schüttelt eine ätherische Lösung von Diacetyladipinsäureester wiederholt mit verd. Kali, fällt die Kalilösung mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherauszug wird über K_2CO_3 entwässert, dann verdunstet und der Rückstand bei 100 mm destillirt (PERKIN, *Soc.* 57, 227). $C_2H_4(CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5)_2 + KHO = (CO_2.C_2H_5).CH(C_2H_3O).C_2H_4.CH(C_2H_3O).CO_2K + C_2H_5.OH$ und $(CO_2.C_2H_5).CH(C_2H_3O).C_2H_4.CH(C_2H_3O).CO_2H = CO_2 + C_9H_{13}O_3.C_2H_5$. — Flüssig. Siedep.: 195—200° bei 100 mm. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Wird von alkoholischem Kali in Acetylvaleriansäure, Essigsäure, $C_2H_5.OH$ und wenig Methyldihydropentenmethylketon $CH_3.CO.C_6H_9$ zerlegt.

6. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***2,8-Nonandion-3-Methylsäure, αω-Diacetylcapronsäure*** $CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Kochen von 80 g Acetessigsäureäthylester mit 14 g Natrium (gelöst in 150 g absol. Alkohol) und 110 g Methyl-ω-Brombutylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 333). Man verseift den Ester durch 24 stündiges Stehen, in der Kälte, mit konc. alkoholischem Kali. Man verdunstet den Alkohol im Exsiccator, löst den Rückstand in Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus, säuert dann an und schüttelt wieder mit Aether aus. — Flüssig. Mit Wasser mischbar. Zerfällt, beim Erwärmen, in CO_2 und αω-Diacetylpentan $C_9H_{16}O_2$. Die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid schwach braunviolett gefärbt.

Aethylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.C_2H_5$. Dickes Oel. Siedep.: 238—240° bei 200 mm (KIPPING, PERKIN). Zerfällt, beim Kochen mit verd. alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und Diacetylpentan. Mit überschüssigem alkoholischen Kali entsteht daneben noch ω-Acetylcapronsäure $C_8H_{14}O_3$, ein Körper $C_{18}H_{28}O_2$ (dickes Oel, Siedep.: 265—275° bei 35 mm) und ein Körper $C_{27}H_{42}O_3$ (Oel, Siedep.: 320—330° bei 35 mm) (K., P., *Soc.* 57, 26).

2. ***Divalonsäure (Dimethyloxetoncarbonsäure).*** *B.* Beim Erwärmen des Anhydrids $C_{10}H_{14}O_3$ (s. u.) mit verd. Natronlauge auf 80—90° (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 128). — Sechsseitige Täfelchen (aus Aether). Schmilzt bei 130° unter Spaltung in CO_2 und Dimethyloxeton $C_9H_{16}O_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Dimethyloxeton. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2$ (bei 100°). Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4). Amorph. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Tafeln (aus heifsem Wasser).

Anhydrid (Divalolakton) $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 12 stündigem Erhitzen am Kühler von (10 g) γ-Oxyvaleriansäureanhydrid mit (2.5 g) Natrium, gelöst in (25 g) absolutem Alkohol (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 126). $2C_5H_8O_2 = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$. Man versetzt das Natriumsalz mit verd. Salzsäure, löst das abgeschiedene Oel in Aether, verjagt den Aether und schüttelt den Rückstand mit verd. Natron. Der alkalischen Lösung entzieht man das Divalolakton durch Aether. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 39°; siedet unter geringer Zersetzung bei 309° (i. D.) (HÖFFKEN, *A.* 267, 203). Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger in Ligroïn. Beim Erhitzen mit verd. Alkalien entsteht Divalonsäure. Beim Kochen mit Wasser entsteht wenig Dimethyloxeton $C_9H_{16}O_2$.

7. Säuren $C_{11}H_{18}O_4$.

1. ***3-Methyl-2,8-Nonandion-3-Methylsäure, α-Methyl-α ω-Diacetylcapronsäure*** $CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.C(CH_3,CO.CH_3).CO_2H$.

Aethylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_{11}H_{17}O_4.C_2H_5$. *B.* Man trägt allmählich 32 g Methylacetessigsäureäthylester in die Lösung von 5,1 g Natrium in 60 g absol. Alkohol ein, fügt 40 g Methyl-ω Brombutylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ hinzu und kocht 3 Stunden lang (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 345). — Flüssig. Siedep.: 255—260° bei 220 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Methyldiacetylpentan $C_{10}H_{18}O_2$, CO_2 und Alkohol.

2. ***Säure*** $C_{11}H_{18}O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemenge von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, *A.* 218, 83). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unzersetzt (?).

8. Dibutyrylbuttersäure, 5,9-Dodekandionsäure $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von 43 g Butyrylchlorid mit 20 g $AlCl_3$ auf 60° entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{19}O_3.AlCl_4$ (?), die durch Wasser in HCl, $AlCl_3$ und $C_{12}H_{20}O_4$ zersetzt wird. Man behandelt das Produkt mit $CHCl_3$, verdunstet die Chloroformlösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 264). — Durchsichtige Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 107°. Siedep.: 216° bei 14 mm. Verbindet sich mit alkoholischem Kali zu dem Salze $K.C_{12}H_{19}O_4$.

9. Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$.

B. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ (SCHRÖDER, *A.* 143, 35). — Blättchen. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{16}H_{27}O_4$. Wird als körniger Niederschlag erhalten beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

10. Säuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. ***Stearoxylsäure.*** *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (OVERBECK, *A.* 140, 63). Bei 10 Minuten langem Stehen einer alkalischen Lösung von Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ mit Chamäleonlösung (von 1,5%) (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 953). — Blätter. Schmelzp.: 86°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. — $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Zäher, halbfester Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Fällt als krystallinisches Pulver nieder.

2. ***Ricinstearoxylsäure.*** *B.* Beim Schmelzen von gepulverter Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und Kochen der Masse mit Wasser. Das Silbersalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure durch Aether ausgeschüttelt. Mit rauchender Salpetersäure und Ricinstearolsäure erhält man keine Ricinstearoxylsäure (ULRICH, *Z.* 1867, 550). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom. — $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Voluminöser Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Körniger Niederschlag; wird durch Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

11. Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4 + H_2O$.

Einige orientalische Bezoare (Gallensteine einer Antilope) bestehen fast ganz aus dieser Säure. Diese Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen sich in heifsem Weingeist (GÖBEL, *A.* 39, 237; WÖHLER, *A.* 41, 150). Daneben enthalten die Bezoare Lithobilinsäure (ROSTER, *J. Th.* 1879, 241). — *D.* Die Bezoare werden in kochendem Weingeist gelöst. Aus der rohen Säure stellt man das Natriumsalz dar und fällt dieses in der Wärme mit $BaCl_2$, wobei Lithobilinsäure gefällt wird (ROSTER). — Mikroskopische, hexagonale (GRATTAROLA, *J.* 1880, 831) Säulen. Schmelzp.: 204 bis 205°. Krystallisirt aus 33procent. Alkohol mit $1H_2O$ (R.). Unlöslich in Wasser. Löslich in 6,5 Thln. kochendem absoluten Alkohol und in 29,4 Thln. bei 20°. Löslich in 47 Thln. kochendem und in 444 Thln. kaltem absoluten Aether (G.). Die Säure und ihre Salze drehen nach rechts. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in ein braunes Harz über (HOPPE, *J.* 1863, 655). Giebt mit Zucker und Vitriolöl die violettrothe Gallenreaktion (STRECKER, *A.* 67, 53). Färbt sich mit warmer konc. Salzsäure intensiv rothviolett (R.). — Verhalten gegen Salpetersäure: MALAGUTI, SARZEAUD, *A.* 44, 289.

Das Natriumsalz krystrallisirt nicht aus Alkohol beim Verdampfen, sondern nur beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung (HOPPE). — $Ba(C_{20}H_{35}O_4)_2 + 10H_2O$. Lange, hexagonale Prismen (GRATTAROLA). Schmelzp.: 185—186° (R.). In Wasser und Alkohol

leicht löslich (Unterschied von Cholalsäure). — Beim Fällen der Salze mit Bleizucker entstehen basische Bleisalze. — $Ag.C_{20}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag, löslich in Weingeist (ETTLING, WILL, *A.* 39, 242).

12. Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$. *B.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 46). — Kleine, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 90—91°. In Alkohol schwer löslich. — $Ag.C_{22}H_{39}O_4$. Niederschlag.

2. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Es giebt gesättigte und ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. Die ungesättigten Säuren entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$: 1. Durch Entziehung von Halogenwasserstoff aus den monohalogen-substituirten Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. So zerfällt Brombernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in HBr und Fumarsäure. $C_4H_5BrO_4 = HBr + C_4H_4O_4$. — 2. Mehrere dihalogen-substituirte Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ liefern, beim Erhitzen mit Jodkalium und Kupfer, Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. $C_4H_4Br_2O_4$ (Dibrombernsteinsäure) $+ 2KJ = C_4H_4O_4 + 2KBr + J_2$. — 3. Durch Einführen eines ungesättigten Alkoholradikals an die Stelle von Wasserstoff in der Malonsäure (vgl. S. 637): $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ Allylmalonsäure. Diese Reaktion gelingt, bei der Allylmalonsäure, durch Behandeln von Natriummalonsäureester mit Allyljodid. Man kann aber auch ähnlich konstituirte Säuren darstellen durch Erwärmen eines Gemenges von Malonsäure, Aldehyden und Eisessig auf 100°. $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O$. Natürlich sind die entstandenen Verbindungen wenig beständig und zerfallen, in der Wärme, leicht in CO_2 und ungesättigte Säure, so dass z. B. beim Erhitzen von Malonsäure mit Acetaldehyd und Eisessig überhaupt keine Aethylidenmalonsäure entsteht, sondern nur deren Zersetzungsprodukte. $CH_3.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O$. Wendet man aber ein Gemenge von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und Malonsäureester an, so resultirt Aethylidenmalonsäureester.

Aus den ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ durch Einführung von CO_2, ebenso wie die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $C_3H_3BrO_2$ (Bromakrylsäure) $+ CNK = C_3H_3(CN)O_2 + KBr$ und $C_3H_3(CN)O_2 + 2H_2O = NH_3 + C_3H_3(CO_2H)O_2$ (Maleïnsäure). Auch aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ ist es gelungen, Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ darzustellen. So wird beim Behandeln von α-Chlorpropionsäureester mit Natriumäthylat Tetrylendicarbonsäureester gebildet. $2C_3H_4ClO_2.C_2H_5 = 2HCl + C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Durch Zerlegung von zweifach gebromten alkylirten Acetessigestern mit alkoholischem Kali entstehen Mesakonsäure und deren Homologe. $C_5H_5Br_2O_3.C_2H_5 + 2H_2O = C_5H_6O_4 + 2HBr + C_2H_5.OH$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen ferner aus den zweibasischen Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ durch Erwärmen, wobei H_2O austritt. $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H = CO_2H.CH:CH.CO_2H + H_2O$. Die Aethylester der Anhydride von γ-Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ wandeln sich, beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumäthylat in Salze von Estern der isomeren Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ um (FITTIG, *A.* 256, 51). $C_4H_9.\overline{CH.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2}$ (mit Ringschluss —O—CO) $+ NaOC_2H_5 = C_4H_9.CH:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.Na + C_2H_5.OH$.

Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind fest und meistens leicht löslich in Wasser. Sie verbinden sich direkt mit Haloïden, Haloïdsäuren und HClO. Eine direkte Anlagerung von H_2O gelingt aber nur ausnahmsweise (Bildung von Aepfelsäure aus Fumarsäure). Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind nicht flüchtig; beim Erhitzen spalten sich viele von ihnen in H_2O und Anhydrid. Diejenigen Säuren, welche beide Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatome enthalten, verlieren, in der Wärme, natürlich CO_2 und hinterlassen eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. $C_3H_5.CH(CO_2H)_2$ (Allylmalonsäure) $= CO_2 + C_3H_5.CH_2.CO_2H$ (Allylessigsäure).

Die Zerlegung der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ durch den elektrischen Strom erfolgt überhaupt wie bei den organischen Säuren (vgl. S. 95). Bei den Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ kommen sehr häufig Umlagerungen vor. Fumarsäure $C_4H_4O_4$ liefert z. B., beim Erhitzen, das Anhydrid der isomeren Maleïnsäure. Ebenso entsteht aus Itakonsäure Citrakonsäureanhydrid, und die Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit Salpetersäure, in die isomere Mesakonsäure um. Aber auch die entgegengesetzte Reaktion gelingt: Citrakonsäure wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in Itakonsäure um.

Die gesättigten Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ haben eine ringförmig geschlossene Lagerung der Atome. Ihre Ester entstehen durch Einwirkung von αβ-Dibromderivaten der Kohlenwasserstoffe auf Natriummalonsäureester. $2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2Br.CH_2Br = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!\!>C$

$(CO_2.C_2H_5)_2 + 2\,NaBr + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Dieselben Ester entstehen beim Destilliren von Pyrazolincarbonsäureestern (Anlagerungsprodukte von Estern der ungesättigten Säuren an Diazoessigsäureester). $NH\langle{N:C(CO_2.CH_3) \atop CH(CO_2.CH_3)}\rangle CH_2 = N_2 + {CH(CO_2.CH_3) \atop CH(CO_2.CH_3)}\rangle CH_2$. Diese gesättigten Säuren unterscheiden sich sehr scharf von den ungesättigten dadurch, dass sie von Natriumamalgam und von alkalischer Chamäleonlösung (in der Kälte) nicht angegriffen werden. Selbst Brom wirkt nur sehr langsam ein.

I. Säuren $C_4H_4O_4$.

1. ***Fumarsäure (Butendisäure)*** ${CO_2H.CH \atop HC.CO_2H}$. *V.* In Fumaria officinalis (WINCKLER, *A.* 4, 230), Lichen islandicus (PFAFF, *Berz. Jahresber.* 7, 216), Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 248), im Kraut von Corydalis bulbosa (WICKE, *A.* 87, 225), in verschiedenen Schwämmen: Agaricus piperatus (BOLLEY, *A.* 86, 44), Boletus pseudoignarius u. A. (DESSAIGNES, *A.* 89, 120). — *B.* Beim Erhitzen von Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ auf 150° (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 11,93; PELOUZE, *A.* 11, 265) und beim Kochen derselben mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit viel HBr (KEKULÉ, *A.* 130, 21). Beim Behandeln von äpfelsaurem Kalk mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids mit Wasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 24). $Ca.C_4H_4O_5 + 3\,PCl_5 = C_4H_2O_2.Cl_2 + CaCl_2 + 3\,POCl_3 + 2\,HCl$ und $C_4H_2O_2.Cl_2 + 2\,H_2O = C_4H_4O_4 + 2\,HCl$. Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali (MESSEL, *A.* 157, 20); beim Erhitzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ); aus Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure, Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* 1868, 259). Fumarsäureester entsteht aus Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäureester (gelöst in feuchtem Aether) und Zinkspänen (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 591). Fumarsäureester entsteht beim Kochen von Diazobernsteinsäureester mit Wasser (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 477). Beim Kochen von malonsaurem Silber mit Dichloressigsäure und wenig Wasser (KOMNENOS, *A.* 218, 169). $Ag_2.C_3H_2O_4 + C_2H_2Cl_2O_2 = C_4H_4O_4 + 2\,AgCl + CO_2$. Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit Methyljodid und Aetzkali (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 352). Fumarsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). $C_4H_4O_2.Cl_2 + Cl_2 = C_4H_2O_2.Cl_2 + 2\,HCl$. Beim Abdampfen einer mit 2 Mol. Brom versetzten wässerigen Lösung von Brenzschleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 289). Beim Behandeln von β-Dichlorpropionsäureester mit Cyankalium und Zerlegen des Produktes mit Kali; daneben entsteht wesentlich inaktive Aepfelsäure (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). $C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5 + 2\,KCN = C_3H_3(CN)O_2.C_2H_5 + 2\,KCl + HCN$ und $C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 3\,H_2O = C_4H_4O_4 + NH_3 + C_2H_5(OH)$. Beim Kochen von Chloräthenyltricarbonsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 214, 46). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3\,H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + HCl + 3\,C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von koncentrirtem Königswasser auf Proteïnstoffe (MÜHLHÄUSER, *A.* 101, 176). Das Nitril entsteht aus festem Acetylendijodid und KCN (KAISER, *Am.* 12, 101). Maleïnsäure (s. d.) lässt sich sehr leicht in Fumarsäure umwandeln. Sie geht beim Erhitzen für sich im Rohr oder in wässeriger Lösung auf 210° theilweise in Fumarsäure über (TANATAR, *Ж.* 22, 310; SKRAUP, *M.* 12, 112). — *D.* Man erhitzt Aepfelsäure in Portionen von ½ kg 40 Stunden lang, in einem emaillirten offenen Topf auf 140—150° im Oelbade, löst die völlig erstarrte Masse in heifsem Wasser, lässt erkalten und filtrirt die Fumarsäure ab; das Filtrat wird eingedampft und nochmals in gleicher Weise behandelt (BAEYER, *B.* 18, 676; vgl. JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 147). Man giefst Bromsuccinylbromid $C_4H_3BrO_2.Br_2$ in siedendes Wasser (250 ccm auf je 100 g in Arbeit genommene Bernsteinsäure), kocht ¼ Stunde lang, giefst genügend siedendes Wasser hinzu, um Alles zu lösen, und filtrirt oder man dampft die Brombernsteinsäure wiederholt mit Wasser ab (VOLHARD, *A.* 242, 158; 268, 256).

Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. Sublimirt bei 200° fast unzersetzt, ohne zu schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen entsteht, unter starker Verkohlung, Maleïnsäure, resp. deren Anhydrid. Spec. Gew. = 1,625 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, *Ж.* 22, 549). Löslich in 148,7 Thln. Wasser von 16,5° (CARIUS, *A.* 142, 153); in 21 Thln. kaltem Weingeist von 76% (PROBST). Neutralisationswärme (durch Natron) = 26,597 Cal.; Lösungswärme = —5,901 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 159). Molekularbrechungsvermögen des Natriumsalzes = 47,08 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 380. Verbrennungswärme = 319,278 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 186); 320,7 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 216). Maleïnsäureanhydrid liefert mit PCl_5 wieder Fumarsäurechlorid. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit konc. HJ, in Bernsteinsäure über. Ebenso wirkt Zink bei Gegenwart von Kalilauge. In freier Fumarsäure löst sich Zink zu fumarsaurem Zink (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 110). Bei der Elektrolyse einer konc. wässerigen Lösung von fumarsaurem Na-

trium treten am + Pol Acetylen (und CO_2) auf, während am — Pol Natriumsuccinat gebildet wird (KEKULÉ, *A.* 131, 85). Fumarsäure verbindet sich, langsam in der Kälte, rasch bei 100°, mit Brom zu Dibrombernsteinsäure. Fumarsäure verbindet sich mit rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure erst bei 100° (im Rohr) zu Brombernsteinsäure. Verbindet sich, beim Kochen mit Kaliumsulfitlösung, zu sulfobernsteinsaurem Kalium. Der Diäthylester liefert mit Natriummalonsäurediäthylester eine Tetracarbonsäure, die, beim Kochen mit konc. Kali, in CO_2 und Tricarballylsäure zerfällt (MICHAËLIS, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 56). Wird von Chamäleonlösung zu Traubensäure oxydirt. Bei 56 stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge auf 100° entsteht inaktive Aepfelsäure $C_4H_6O_5$. Eine isomere Aepfelsäure entsteht beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf 150°. Beim Kochen von Fumarsäure mit Anilin entsteht kein Anilid (Unterschied von Maleïnsäure) (MICHAEL, *B.* 19, 1373). — Fumarsäureanhydrid existirt nicht: aus fumarsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen Fumarsäure und Essigsäureanhydrid (A. LIAPIN, *Ж.* 13, 140). Von reinem Acetylchlorid wird Fumarsäure, in hoher Temperatur, völlig zersetzt; mit essigsäurehaltigem Acetylchlorid entsteht aber ein Produkt, das bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid liefert (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2792), neben etwas Chlorbernsteinsäureanhydrid. Nach PERKIN (B. 15, 1073) wird auch mit reinem Acetylchlorid und Fumarsäure bei 140° ein Produkt erhalten, das Maleïnsäureanhydrid und wenig Chlorbernsteinsäureanhydrid enthält.

Konstitution. (WISLICENUS, räumliche Anordnung der Atome S. 28). Aus der „bevorzugten Konfiguration“ $\begin{matrix} OH \\ CO_2H.\dot{C}.H \\ H\dot{C}.CO_2H \\ H \end{matrix}$ der Aepfelsäure ergiebt sich für die bei höchstens 150° entstehende Fumarsäure die Formel $\begin{matrix} CO_2H.C.H \\ H\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. Die Maleïnsäure $\begin{matrix} H.C.CO_2H \\ H.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ kann aus der weniger bevorzugten Konfiguration $\begin{matrix} H \\ OH.C.CO_2H \\ H\dot{C}.CO_2H \\ H \end{matrix}$ der Aepfelsäure entstehen. Da in höherer Temperatur Moleküle mit weniger bevorzugter Konfiguration in gröfserer Menge entstehen, so wird auch, je höher man die Aepfelsäure erhitzt, um so mehr Maleïnsäure entstehen. Aus dem Aepfelsäureanhydride (welches nur aus der weniger bevorzugten Konfiguration hervorgehen kann) $\begin{matrix} H \\ OH.C.CO \\ H.\dot{C}.CO \\ H \end{matrix}\!\!>O$ kann überhaupt keine Fumarsäure entstehen. Daher entsteht aus Acetäpfelsäureanhydrid, aus Chlor- oder Brombernsteinsäureanhydrid, in der Hitze, immer nur Maleïnsäureanhydrid.

Salze: RIECKHER, *A.* 49, 31; CARIUS, *A.* 142, 153. — $NH_4.C_4H_3O_4$. Monokline Prismen (DELFFS, *J.* 1850, 371). — $Na_2.C_4H_2O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ und mit $3H_2O$. — $K.C_4H_3O_4$. Krystallisirt in dicken (monoklinen?) Tafeln (CARIUS, *B.* 4, 929), in kaltem Wasser schwer löslich. — $2K.C_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$. Nadelförmige Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 2,66 Thle. In Alkohol unlöslich. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert (CARIUS). — $K_2.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist. — $Mg.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. Hält bei 100° noch $2H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 538. — $Ca.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Tafeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2H_2O$ (CARIUS). — $Sr.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, Tafeln oder Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,9663 Thle. wassertreies Salz (CARIUS). Hält $3H_2O$; geht, beim Kochen mit Wasser, in das wasserfreie, in Wasser so gut wie unlösliche, Salz über (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). — $Zn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$ und $+ 4H_2O$. — $Hg_2.C_4H_2O_4$. — $Pb.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Schiefrhombische Täfelchen und Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO + H_2O$ (bei 100°). Wird durch Fällen von kochender Bleiessiglösung mit fumarsaurem Ammoniak erhalten (vgl. OTTO, *A.* 127, 178). — $Mn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH).C_4H_2O_4$ (bei 200°). Zimmtbrauner, unlöslicher Niederschlag. — $Co.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Wird als blaugrünes Krystallmehl erhalten beim Erwärmen von Kupferacetat mit Fumarsäure (R.). Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $1H_2O$ (CARIUS). — $Ag_2.C_4H_2O_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Nach CARIUS hält das kalt gefällte Salz $1H_2O$, das bei 90° entweicht. Es löst sich reichlich in heifsem Wasser.

Fumarsäureester. Man stellt dieselben am besten dar durch Behandeln von Fumarsäure mit Alkoholen und H_2SO_4. Wendet man HCl an der Stelle von H_2SO_4 an, so

ist dem Produkte Chlorbernsteinsäureester beigemengt. Beim Erwärmen der Fumarsäureester mit (alkoholhaltigen) Natriumalkoholaten entstehen Ester von Oxybernsteinäthersäuren (PURDIE, *Soc.* 39, 356). $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2 + Na.C_2H_5O = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CHNa.CO_2.C_2H_5$ und $C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.NaO$. Beim Erwärmen mit Jod gehen die Maleïnsäureester glatt in Fumarsäureester über (ANSCHÜTZ). Die Fumarsäureester verhalten sich gegen NH_3 und Methylamin ganz wie die Maleïnsäureester. Die Fumarsäureester der Phenole zerfallen beim Destilliren erst in CO_2 und Zimmtsäureester und dann in CO_2 und Kohlenwasserstoffe (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = CO_2 + C_9H_7O_2.C_6H_5$ und $C_9H_7O_2.C_6H_5 = CO_2 + C_{14}H_{12}$ (STILBEN).

Dimethylester $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Holzgeist und HCl (OSIPOW, *Ж.* 11, 288). Beim Kochen von Diazobernsteinsäuredimethylester mit Wasser (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 477). $CH_3O.CO.CN_2.CH_2.CO_2.CH_3 = C_4H_2O_4(CH_3)_2 + N_2$. — Trikline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 717). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 192° (i. D.) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Natriummethylat entsteht ein Körper $C_{11}H_{12}O_7$ (?) (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 472).

Monoäthylester (**Aethylfumarsäure**) $C_6H_8O_4 = C_4H_3O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Fumarsäure mit 1,5 Thln. absolutem Alkohol auf 120° (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 297). Man versetzt die Lösung von 50 g Fumarsäurediäthylester in 150 ccm absol. Alkohol mit der Lösung von 17,5 g KOH in 500 ccm absol. Alkohol, unter Schütteln, filtrirt, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird dann mit HCl übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (SHIELDS, *Soc.* 59, 738). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 714. — K.A. Schuppen. Leicht löslich in Alkohol (SH.). — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Thln. Wasser von 8,9°; in 331 Thln. von 12,1°.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aepfelsäurediäthylester und PCl_5 (HENRY, *A.* 156, 177). Aus fumarsaurem Silber und C_2H_5J (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1644; 12, 2282). Bei der Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Dibrombernsteinsäurediäthylester (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1801). — Siedep.: 218,5° (kor.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 299). Spec. Gew. = 1,0626 bei 10°; 1,0496 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 575, 710). Spec. Gew. bei $t^0/4^0$ = $1,073\,99 - 0,001\,13.t + 0,0_5151.t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 190). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Molek. Verbrennungswärme = 661,25 Cal. (OSIPOW, *A. ch.* [6] 20, 390). Liefert mit Natriummethylat zunächst Fumarsäuredimethylester; mit überschüssigem Natriummethylat entsteht dann Trimethylmalat $CH_3O.C_4H_4O_4(CH_3)_2$. Mit alkoholischem NH_3 entstehen bei 105°: Asparaginsäurediäthylester, Asparaginimid $C_4H_6N_2O_2$ und ein Syrup (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 227).

Diisopropylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_2O_4(C_3H_7)_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 225—226° (OSIPOW, *Ж.* 20, 256). Spec. Gew. bei $t^0/4^0 = 1,04047 - 0,0_39101.t - 0,0_659.t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 191). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

Diisobutylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_4H_2O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 170° bei 160 mm (PURDIE, *Soc.* 39, 354). Liefert, beim Erwärmen mit Natriumisobutylat, Isobutoxylbernsteinsäure $C_4H_5(OC_4H_9)O_4$.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *B.* Aus PCl_5 und Aepfelsäure (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 26), Fumarsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86) oder Maleïnsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 14, 2548). Vgl. Maleïnsäurechlorid. — Siedep.: 160° (P.); 60° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1947). Spec. Gew. = 1,4202 bei 15°; 1,4095 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 575). Liefert mit fumarsaurem Silber Maleïnsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 14, 2545).

Chlorfumarsäure $C_4H_3ClO_4 = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Weinsäure oder (wasserfreier) Traubensäure mit 5,5 Thln. PCl_5 wird Chlorfumarsäurechlorid $C_4HClO_2.Cl_2$ erhalten, das man durch Erhitzen im Luftstrome auf 120° von beigemengtem $POCl_3$ befreit (PERKIN, DUPPA, *A.* 115, 105; PERKIN, *Soc.* 53, 695). I. $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + 4PCl_5 = C_2H_2Cl_2(COCl)_2 + 4POCl_3 + 4HCl$ und II. $C_2H_2Cl_2(COCl)_2 = C_2HCl(COCl)_2 + HCl$. Chlorfumarsäurechlorid entsteht auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 28). Chlorfumarsäure entsteht bei der Oxydation von β-Chlorbrenzschleimsäure (durch verd. HNO_3), von βδ- oder x-Dichlorbrenzschleimsäure (durch Bromwasser) (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*) — Kleine Warzen. Schmelzp.: 191° (KAUDER). Sublimirt unzersetzt und ohne ein Anhydrid zu bilden. Zersetzt sich beim Kochen, unter Abgabe von HCl, CO und CO_2. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, kaum löslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PERKIN, *A.* 129, 373). Durch Erhitzen

von Chlorfumarylchlorid mit PCl_5 auf 230° entstehen die beiden Chloride C_4Cl_6O (s. S. 704), und zwar das β-Chlorid in gröfserer Menge. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Anilidomaleïnanilsäure. Verbindet sich nicht mit Brom bei 100°.

Salze: KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 30. — $(NH_4)_2.C_4HClO_4$. Monokline (MUSHMAN, *Soc.* 53, 699) Krystalle. Mäfsig löslich in Wasser (PERKIN, *Soc.* 53, 699). — $K.C_4H_2ClO_4$. Trikline (USSING, *Soc.* 53, 698) Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,843 Thle. Salz (PERKIN). — $Ba.C_4HClO_4 + 3H_2O$. Wasserklare Prismen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag_2.C_4HClO_4$. Ziemlich unbeständiger, amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_7ClO_4 = C_4HClO(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 224° (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 32).

Diäthylester $C_8H_{11}ClO_4 = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$. HENRY (*A.* 156, 178) erhielt Chlorfumarsäureester aus Weinsäureester und PCl_5. Zur Darstellung desselben lässt man absoluten Alkohol allmählich zu Chlorfumarsäurechlorid fliefsen. Man fällt mit viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 250°; Siedep.: 202—203° bei 210 mm; spec. Gew. = 1,2048 bei 4°; 1,19372 bei 15°; 1,1849 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 701; vgl. CLAUS, *A.* 191, 80). Liefert mit verd. NH_3 den Ester $NH_2.CO.C_2HCl.CO_2.C_2H_5$ und mit koncentrirtem Ammoniak: $NH_2.C_2H(CO.NH_2)_2$. Cyankalium wirkt in wässerig-alkoholischer Lösung auf den Ester leicht ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Substitutionsproduktes. Kocht man das Produkt mit Kali oder Salzsäure, so resultirt Bernsteinsäure (CLAUS). $C_4H_3ClO_4 + HCN = C_4H_3(CN)O_4 + HCl$. — $C_4H_3(CN)O_4 + HCN = C_4H_4(CN)_2O_4$ (Dicyanbernsteinsäure) und $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 2NH_3$.

Chlorid $C_4HCl_3O_2 = C_2HCl(COCl)_2$. Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 184,5 bis 187,5° (kor.); Siedep.: 142—144° (kor.) bei 210 mm; spec. Gew. = 1,5890 bei 4°; 1,5731 bei 15°; 1,5623 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 696).

Bromfumarsäure $C_4H_3BrO_4 = \begin{matrix} H.C.CO_2H \\ \| \\ CO_2H.C.Br \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Isobrombernsteinsäure auf 180° oder Kochen derselben mit Wasser (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 91; *A.* 130, 1), oder durch Zerlegen derselben mit Silberoxyd, in der Kälte (DEMUTH, MEYER, *B.* 21, 267). Aus Dibrombernsteinsäure und Wasser, im Rohr, bei 140° (BANDROWSKI, *B.* 12, 345). Aus Brommaleïnsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (PETRI, *A.* 195, 67; ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1885). Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2697). Beim Kochen von β-Brombrenzschleimsäure oder βδ-Dibrombrenzschleimsäure mit verdünnter HNO_3 (HILL, SANGER, *A.* 232, 64). — *D.* Siehe Brommaleïnsäure. — Blätter. Schmelzp.: 177—178° (PETRI, *A.* 195, 63). In Wasser ausnehmend löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die freie Säure geht durch Destillation oder Erhitzen auf 200° in Brommaleïnsäure, resp. deren Anhydrid über. Giebt mit Brom dieselbe Tribrombernsteinsäure wie Brommaleïnsäure. Giebt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, Fumarsäure und dann Bernsteinsäure (PETRI). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, sehr langsam in der Kälte, rasch bei 100° unter Bildung von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. — $Ba.C_4HBrO_4 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,67 Thle. wasserfreies Salz (WISLICENUS, *A.* 246, 56). — $Pb.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Niederschlag, leicht löslich in Bleizucker. Wird aus dieser Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt (KEKULÉ, *A.* 130, 8). 1 Thl. des Salzes löst sich bei 20° in 993 Thln. Wasser (MICHAËL, *J. pr.* [2] 46, 215). — $Ag_2.\bar{A}$. Körnig krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich äufserst leicht beim Kochen mit Wasser. Die Lösung des Salzes in verdünnter HNO_3 scheidet, beim Kochen, kein AgBr ab (K.).

Dimethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J in Gegenwart von trockenem Aether (HILL, PALMER, *Am.* 9, 152). — Dickflüssig. Nicht flüchtig. Beim Erwärmen von Brommaleïnsäuredimethylester mit Jod (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284). — Schmelzp.: 30°.

Aethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4H_2BrO_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J, in Gegenwart von gewöhnlichem Aether (HILL, PALMER). — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Benzol, weniger in CS_2 oder Ligroïn.

Diäthylester $C_8H_{11}BrO_4 = C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz, C_2H_5J und wasserfreiem Aether (H., P.). — Dickflüssig. Nicht flüchtig.

Dibromfumarsäure $C_4H_2Br_2O_4 = \begin{matrix} CO_2H.C.Br \\ \| \\ BrC.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (BANDROWSKI, *B.* 12, 2213).

Scheidet sich, aus kaltem Wasser, in langen Krystallen ab. Schmilzt bei 219—220° unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether äufserst leicht löslich. Wird von überschüssigem Brom total zerstört. Scheint beim Destilliren in die isomere Dibrommaleïn-

säure überzugehen. Eine wässerige Lösung der freien Säure wird nicht gefällt durch Bleizucker (Unterschied von Dibrommaleïnsäure). — $Ba.C_4Br_2O_4$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch absol. Alkohol, in glasglänzenden Prismen gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 59,52 Thle. Salz (WISLICENUS, *A.* 246, 59). — $Pb.C_4Br_2O_4$. Kurze Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 17° in 92 Thln. Wasser (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 215). Verbrennt ohne Explosion. — $Ag_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, explodirt heftig beim Erhitzen.

Diäthylester $C_8H_{10}Br_2O_4 = C_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68° (MICHAEL). Beim Erhitzen mit Zinkstaub (und feuchtem Aether) entsteht Acetylendicarbonsäureester.

2. ***Maleïnsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.C.H \\ \ddot{} \\ CO_2H.\ddot{C}.H \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von Aepfelsäure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 11, 93; PELOUZE, *A.* 11, 263) oder Fumarsäure (PELOUZE). Fumarsäure liefert, beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Eisessig auf 100°, Maleïnsäureanhydrid; dieser Körper entsteht auch aus fumarsaurem Silber und Fumarsäurechlorid (PERKIN, *B.* 14, 2545). Chlor- und Brombernsteinsäureanhydrid zerfallen bei der Destillation glatt in HCl, resp. HBr und Maleïnsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 643). Ebenso verhält sich Acetyläpfelsäureanhydrid, also, wie es scheint, die Anhydride aller monosubstituirten Bernsteinsäuren. Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf 180°, neben Bernsteinsäure, Silber und Kohle (BOURGOIN, *Bl.* 20, 70). $Ag_2.C_4H_4O_4 = C_4H_4O_4 + Ag_2$. Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Aethyldichloracetat entsteht ein Ester (Maleïnsäureester?), der beim Verseifen mit Baryt, Maleïnsäure liefert (TANATAR, *B.* 12, 1563). $2CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + 4Na = 4NaCl + C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Entsteht, neben Aepfelsäure, beim Kochen von α-Bromakrylsäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten α-Cyanakrylsäure durch Kali (TANATAR, *B.* 13, 159). Beim Kochen von Trichlorphenomalsäure mit Baryt (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 185). $C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = C_4H_4O_4 + CHCl_3$. — *D.* Man destillirt Aepfelsäure rasch bei 200° und führt das Destillat, durch Behandeln mit Acetylchlorid, in Maleïnsäureanhydrid über. Dies wird durch Destillation gereinigt, aus Eisessig oder $CHCl_3$ umkrystallisirt und dann mit Wasser behandelt (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). — Man übergiefst Aepfelsäure mit überschüssigem Acetylchlorid und destillirt das Produkt, sobald die Entwickelung von HCl nachlässt (PERKIN, *B.* 14, 2547; ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791).

Monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 716; vgl. LOSCHMIDT, *J.* 1865, 394). Schmelzp.: 130°. Spec. Gew. = 1,590 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, *Ж.* 22, 549). Löslich in 2 Thln. Wasser von 10° (LASSAIGNE). Lösungswärme = —4,438 Cal; Neutralisationswärme (durch Natron) = 26,620 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 158). Mol. Verbrennungswärme = 327,480 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 189); 326,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 217). Molekularbrechungsvermögen = 39,90 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 380. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 100° völlig in Wasser und Anhydrid (REICHER, *R.* 2, 312). Fängt bei 160° zu sieden an und geht bei rascher Destillation gröfstentheils unzersetzt über, weil das überdestillirende Anhydrid sich sofort wieder mit dem abgespaltenen Wasser verbindet. Bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Wasser und Anhydrid gespalten. Erhitzt man Maleïnsäure für sich im Rohr oder in 10—30 procentiger Lösung auf 200°, so geht sie vollständig in Fumarsäure über. Gegen Natriumamalgam, Kaliumsulfitlösung oder bei der Elektrolyse verhält sich Maleïnsäure wie Fumarsäure. Mit Brom verbindet sie sich, schon in der Kälte, rasch zu Isodibrombernsteinsäure, dabei geht aber auch zugleich ein Theil Maleïnsäure in Fumarsäure über (PETRI, *A.* 195, 59). Beim Aufkochen mit konc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure geht Maleïnsäure in Fumarsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 134), ebenso beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93) und beim Erwärmen mit Salzsäure (KEKULÉ, STRECKER, *A.* 223, 186). Bleibt Maleïnsäure (oder ihr Anhydrid) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure kalt stehen, so entstehen äquivalente Mengen Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 188, 91). Auch andere Mineralsäuren (H_3PO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, H_3AsO_4) und organische Säuren (besonders Oxalsäure) bewirken eine theilweise Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure. Ebenso die aufeinander folgende Wirkung von SO_2 und H_2S (obgleich SO_2 oder H_2S, einzeln angewandt, nicht wirken). Bei der Zerlegung maleïnsaurer Salze (des Pb, Cu, Cd) durch H_2S entsteht Fumarsäure, neben Maleïnsäure (SKRAUP, *M.* 12, 119, 133). Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu inaktiver Weinsäure oxydirt. Maleïnsäure liefert, beim Kochen mit Anilin, ein Anilid (MICHAEL, *B.* 19, 1373).

Von der Fumarsäure unterscheidet sich die Maleïnsäure in auffallender Weise durch ihre bedeutend gröfsere Löslichkeit in Wasser. Sie wird daher, aus ihren Salzen, nicht durch Mineralsäuren gefällt. Maleïnsäure wird von Barytwasser gefällt, Fumarsäure nicht.

Salze: BÜCHNER, *A.* 49, 60. — $Na.C_4H_3O_4 + 3H_2O$. Trikline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 716). — $Na_2.C_4H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_4H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K_2.C_4H_2O_4$ (bei 100°). — $Mg(C_4H_3O_4)_2 + 6H_2O$. — $Mg.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 538. — $Ca(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4 + H_2O$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Sr(C_4H_3O_4)_2 + 8H_2O$. — $Sr.C_4H_2O_4 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ba(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Beim Neutralisiren einer konc. wässerigen Maleïnsäurelösung mit Barytwasser entsteht, nach einigen Minuten, eine zitternde Gallerte, die zu Krystallblättchen austrocknet. Hält $1H_2O$ (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2283) und krystallisirt monoklin (HINTZE, *J.* 1884, 463). Nach BÜCHNER krystallisirt das Salz aus kochendem Wasser in Nadeln. — $Zn(C_4H_3O_4)_2 + 2H_2O$. Große, trikline Krystalle. Schmelzp.: 105° (RICHTER, *Z.* 1868, 454). — $Zn.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4 + H_2O$ (bei 100°). — $Pb.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Freie Maleïnsäure wird durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag geht, auf Wasserzusatz, in Blättchen über. Unlöslich in Essigsäure (PELOUZE). — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO$ (bei 100°). *D.* Man tröpfelt maleïnsaures Ammoniak in Bleiessig. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich später krystallinisch aus (OTTO, *A.* 127, 178). — $Cu.C_4H_2O_4 + H_2O$ (bei 100°). Hellblaue Krystalle, in kochendem Wasser wenig löslich. — $Cu.C_4H_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$ — $Ag.C_4H_3O_4$ (bei 100°).

Die Maleïnsäureester werden durch Behandeln von maleïnsaurem Silber mit Alkyljodiden erhalten. Dabei ist jede Spur freien Jods zu vermeiden, weil die Maleïnsäureester, beim Erwärmen mit Jod, quantitativ in Fumarsäureester übergehen (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). Mit alkoholischem Ammoniak verbindet sich Maleïnsäurediäthylester zu (inaktivem) Asparaginsäurediäthylester; mit alkoholischem Methylamin entstehen ebenso Methylasparaginsäureester und das Amid $NH(CH_3).C_2H_3.(CO.NH.CH_3)_2$.

Dimethylester $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.); spec. Gew. = 1,1529 bei 14° (A.). Spec. Gew. bei $t^0/4^0 = 1,17309 - 0,001\,093.t + 0,0_5122.t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 192). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Mol.-Verbrennungswärme = 669,6 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 484). Geht, mit Bromdämpfen in Berührung, allmählich in Fumarsäureester und dann in Dibrombernsteinsäureester über. Liefert mit Natriummethylat Methoxybernsteinsäureester.

Monoäthylester $C_6H_8O_4 = C_4H_3O_4.C_2H_5$. *B.* Aus $Ag.C_4H_3O_4$ und C_2H_5J (OSIPOW, *Ж.* 20, 263). Aus dem Anhydrid und absol. Alkohol (SHIELDS, *Soc.* 59, 740). — Syrup. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 714. — Na.Ā. Eisblumenartige Krystalle (O.). — K.Ā. Schuppen (aus Alkohol).

Diäthylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.) (ANSCHÜTZ). Siedep.: 223,0° (kor.); 180,5° (kor.) bei 212 mm; spec. Gew. = 1,0780 bei 10°; 1,0740 bei 15°; 1,0658 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 573, 710). Spec. Gew. bei $t^0/4^0 = 1,089\,72 - 0,001\,071.t + 0,0_5217.t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 193). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Natriummalonsäurediäthylester erzeugt den Ester $C_3H_4(CO_2.C_2H_5)_4$.

Diisopropylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_2O_4(C_3H_7)_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 232—235° (OSIPOW, *Ж.* 20, 256). Spec. Gew. bei $t^0/4^0 = 1,04778 - 0,0_39467.t + 0,0_635.t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 194). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *B.* Siehe Fumarsäurechlorid (S. 699). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Maleïnsäureanhydrid scheint zunächst Maleïnsäurechlorid zu entstehen (ANSCHÜTZ, WIRTZ). Destillirt man das Produkt im Vakuum, so geht bei 70—71° bei 11 mm Maleïnsäurechlorid über, das aber, bei längerem Stehen oder beim Destilliren an der Luft, sich in Fumarsäurechlorid umwandelt.

Anhydrid $C_4H_2O_3$. *D.* Man destillirt ein Gemenge gleicher Vol. Fumarsäure und P_2O_5 (TANATAR, *Ж.* 22, 312). Aus Fumarsäure und $\frac{1}{3}$ Mol. PCl_5 oder $\frac{1}{2}$ Mol. $POCl_3$ (VOLHARD, *A.* 268, 255). — Trimetrische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 716). Schmelzp.: 60° (FITTIG, *A.* 188, 87); 53° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). Siedep.: 196° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 88); 202° (i. D.) (ANSCHÜTZ); 82° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791). Mol.-Verbrennungswärme = 336,9 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 484). Verbindet sich mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid. Giebt mit PCl_5 Fumarsäurechlorid (PERKIN, *B.* 14, 2548). Liefert, beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von HCl in Eisessig auf 100°, Chlorbernsteinsäure.

Chlormaleïnsäure $C_4H_3ClO_4 = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$. a. *α-Derivat.* *B.* Siehe das Anhydrid (PERKIN, *Soc.* 53, 706). Man erwärmt das Anhydrid mit Wasser. — Mikroskopische Tafeln. Wandelt sich, beim Abdampfen mit konc. HCl, in Chlorfumarsäure um. — $2Na.C_4H_2ClO_4 + 3H_2O$. Glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $K.C_4H_2ClO_4$. Trimetrische (HAUSHOFER, *Soc.* 53, 707), glänzende Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 29,2 Thle. Salz. — $Ag_2.C_4HClO_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{11}ClO_4 = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (PERKIN, *Soc.* 53, 708). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 235°; Siedep.: 189,5—190,5° (kor.) bei 210 mm; spec. Gew. = 1,1821 bei 15°; 1,1740 bei 25°.

Anhydrid C_4HClO_3. *B.* Bei raschem Destilliren von Chlorfumarsäure; beim Erhitzen von Chlorfumarsäure mit Chlorfumarylchlorid auf 125° (PERKIN, *Soc.* 53, 703). Wird am besten dargestellt durch Erhitzen von Chlorfumarsäure mit Acetylchlorid auf 150—160° (P.). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 34,5°. Siedep.: 196,3° (kor.); 150—151° bei 210 mm; spec. Gew. = 1,5664 bei 4°; 1,5526 bei 15°; 1,5421 bei 25°.

b. ***Chlormaleïnsäure.*** *B.* Benzol vereinigt sich mit chloriger Säure zu Trichlorphenomalsäure $C_5H_3Cl_3O_3$. In den Mutterlaugen von dieser Säure ist eine amorphe (isomere?) Säure enthalten, die sich mit Aether ausschütteln lässt (CARIUS, *A.* 142, 139; vgl. dagegen: KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 183). Erwärmt man sie mit Barytwasser, so entstehen $BaCl_2$, $BaCO_3$ und chlormaleïnsaures Baryum. Man entfernt das gelöste Chlor mit Silberoxyd, das Baryum mit Schwefelsäure, neutralisirt die Hälfte der Lösung mit Potasche und erhält, durch Hinzufügen der anderen Hälfte Säure, schwerlösliches saures chlormaleïnsaures Kalium (CARIUS, *A.* 155, 217). — Die freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt bei 180° unter Anhydridbildung; das Anhydrid verbindet sich mit Wasser zu Chlormaleïnsäure. Wird von HJ zu Bernsteinsäure reducirt.

Salze: CARIUS. — $K.C_4H_2ClO_4 + H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 6,13 Thle. wasserhaltigen Salzes. — $Ba.C_4HClO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallrinden in heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Pb.C_4HClO_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

c. ***Chlormaleïnsäure*** (oder ***Chlorfumarsäure?***). *B.* Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ mit rauchender Salzsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2695). — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 178° (B.). Destillirt unter Zersetzung bei etwa 190°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_4H_2ClO_4$. Tetragonale Prismen (B.). Schwer löslich in Wasser. $Pb.C_4HClO_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker. Wird sehr bald krystallinisch. — $Ag_2.C_4HClO_4 + H_2O$. Feinkrystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen bestehend (B.).

Dichlormaleïnsäure $C_4H_2Cl_2O_4 = C_2Cl_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Imids (s. d.) $C_4Cl_2O_2.NH$ dieser Säure (dargestellt durch Kochen von Perchlorpyrokoll-Oktochlorid mit Wasser) mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2395). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die Säure entsteht, neben NH_3 und Tetrachlorpyrrol, beim Schütteln von Pyrrol mit einer Lösung von NaClO (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1744). Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erwärmen der beiden Chloride C_4Cl_6O (s. unten) mit Vitriolöl (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 3). Eine kleine Menge Dichlormaleïnsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 27). Dichlormaleïnsäure bildet sich bei der Oxydation von $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure oder von Trichlorbrenzschleimsäure durch verd. HNO_3 (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). Beim Schütteln von Hexachlor-p-diketohexen mit überschüssiger Natronlauge (von 10%) (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 20). $CO\langle{}^{CCl:CCl}_{CCl_2.CCl_2}\rangle CO + 2H_2O = C_4H_2Cl_2O_4 + C_2HCl_3 + HCl$. Beim Auflösen von Perchloracetylakrylsäure in Natronlauge (ZINCKE, *B.* 25, 2230). $CCl_3.CO.CCl:CCl.CO_2H + H_2O = C_4H_2Cl_2O_4 + CHCl_3$. — Feine Nadeln (aus Ligroïn + Aether). Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid. Umwandlung in α-Dichlorakrylsäure s. d. Imid der Dichlormaleïnsäure. — $Ba.C_4Cl_2O_4 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen (Z., *B.* 25, 2230). — $Ag_2.C_4Cl_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Verpufft beim Erhitzen.

Dimethylester $C_6H_6Cl_2O_4 = C_4Cl_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 5). — Flüssig. Siedep.: 225°.

Anhydrid $C_4Cl_2O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Dichlormaleïnsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2396). Blättchen. Schmelzp.: 119—120°. Sublimirbar. Sehr löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Chloride C_4Cl_6O. *B.* Beim Erhitzen von Succinylchlorid mit PCl_5 auf 230° entstehen zwei isomere Chloride (α und β) C_4Cl_6O (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 2). $C_4H_4O_2.Cl_2 + 4PCl_5 = C_4Cl_6O + 4HCl + POCl_3 + 3PCl_3$. Beim Erhitzen von Chlorfumarsäurechlorid (aus Weinsäure und PCl_5) mit PCl_5 auf 230° entsteht vorwiegend das β-Chlorid C_4Cl_6O, neben dem α-Chlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 33). — *D.* Man kocht (1 Mol.) Bernsteinsäure mit (2 Mol.) PCl_5 und destillirt das Produkt, wobei das über 130° Siedende getrennt aufgefangen wird. Je 30 g dieses Destillates erhitzt man mit 45 g PCl_5, im Rohr, auf 230° und fraktionnirt das erhaltene Produkt. Den bei 125—215° siedenden

Antheil trägt man in Wasser ein und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Hierbei geht zunächst flüssiges α-Chlorid über, dann festes β-Chlorid (KAUDER).

a. *α-Chlorid* $C_2Cl_2<\begin{smallmatrix}CCl_2\\CO\end{smallmatrix}>Cl_2$ (?). Flüssig. Siedet gegen 200°. Destillirt unzersetzt mit Wasserdämpfen. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 130° oder durch Kochen mit wässeriger Natronlauge sehr langsam in Dichlormaleïnsäure umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt rasch durch alkoholisches Natron und beim Erhitzen mit Vitriolöl. Nimmt direkt weder Chlor, noch Brom auf. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) entsteht Bernsteinsäure. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Chlorids wird sofort NH_4Cl abgeschieden. Mit Anilin entsteht eine bei 196° schmelzende, krystallisirte Verbindung. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 240—270° geht das α-Chlorid C_4Cl_6O zum Theil in das β-Chlorid über, gleichzeitig wird C_2Cl_6 gebildet.

b. *β-Chlorid* $C_2Cl_2<\begin{smallmatrix}CCl_2\\CCl_2\end{smallmatrix}>O$ (?). *B.* Siehe das α-Chlorid. Entsteht auch beim Erhitzen des α-Chlorids mit PCl_5 auf 240—250° (KAUDER). — Blätter. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 209°. Riecht campherig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Sublimirt äufserst leicht. Ist gegen Wasser beständiger als das α-Chlorid, da es selbst beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 130° kaum zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Vitriolöl erfolgt aber Bildung von Dichlormaleïnsäureanhydrid. Alkoholisches Ammoniak wirkt selbst bei 130° schwer ein; bei 140° erfolgt bereits Verkohlung. Wird durch Kochen mit Anilin nicht verändert.

Brommaleïnsäuren $C_4H_3BrO_4 = \begin{smallmatrix}H.C.CO_2H\\ \vdots \\ BrC.CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht, neben Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure, Isobrommaleïnsäure und Dibrommaleïnsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 180° (KEKULÉ, *A.* 130, 1). Beim Kochen von neutralem dibrombernsteinsauren Baryum fällt traubensaures Baryum nieder, während $BaBr_2$ und saures brommaleïnsaures Baryum gelöst bleiben (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 367). $2C_4H_2Br_2O_4.Ba = Ba(C_4H_2BrO_4)_2 + BaBr_2$. Dieselbe Säure entsteht, neben Isobrommaleïnsaure und sehr wenig einer Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Fumarsäure mit (zwei Atomen) Brom und 20 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° (CARIUS, *A.* 149, 264). Man entzieht die Säuren der Lösung mit Aether, verdunstet den Aether und erhält, beim Krystallisiren des Rückstandes über Schwefelsäure, zunächst Isobrommaleïnsäure und dann Brommaleïnsäure. Das Bromid $C_2HBr(CO.Br)_2$ der Brommaleïnsäure entsteht beim Eintragen von Brom in, mit Wasser angerührte, β-Dibrombrenzschleimsäure (HILL, SANGER, *B.* 17, 1761). Brommaleïnsäure entsteht beim Erwärmen von βδ-Dibrombrenzschleimsäure mit rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 421). Der Diäthylester (Bromfumarsäurediäthylester?) entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibrombernsteinsäurediäthylester (PUM, *M.* 9, 446). — *D.* 1 Thl. Dibrombernsteinsaure wird zwei bis drei Stunden lang mit 20 Thln. Wasser gekocht und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (PETRI, *A.* 195, 62). — Strahlig vereinigte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 128°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 381. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfliefst an sehr feuchter Luft. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Wird von Natriumamalgam in Fumarsäure (PETRI) und dann in Bernsteinsäure übergeführt. Bei der Elektrolyse von brommaleïnsaurem Natrium entsteht am + Pol Kohlenoxyd (neben HBr) (KEKULÉ, *A.* 131, 87). $Na_2.C_4HBrO_4 = Na_2 + 4CO + HBr$. Beim Kochen mit verdünnter Barytlösung wird Brommaleïnsäure nicht verändert; beim Kochen mit überschüssigem, koncentrirtem Aetzbaryt entstehen HBr, Essigsäure und Oxalsäure (CARIUS). Beim Kochen von Brommaleïnsäure mit Anilin entsteht dieselbe Anilidomaleïnsäure wie aus Chlorfumarsäure oder Bromfumarsäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure; daneben wird Isobrommaleïnsäure gebildet (PETRI). Aus Brommaleïnsäurediäthylester und Natriummalonsäurediäthylester resultirt Propargylentetracarbonsäureester $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$.

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 371. — $Ca.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen. Verliert $1H_2O$ über Schwefelsäure (K.). — $Ca.C_4HBrO_4 + Na_2.C_4HBrO_4 + 4H_2O$. — $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol (K.). — $Ba.C_4HBrO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallpulver; 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 1,74 Thle. wasserfreies Salz (WISLICENUS, *A.* 246, 58). Wird aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. — $Pb.C_4HBrO_4 + H_2O$. Brommaleïnsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden Niederschlag. Später wird der Niederschlag beständig und löst sich beim Kochen leicht auf. Beim Erkalten wird er als ein körniges Pulver abgeschieden. Er löst sich leicht in viel Bleizucker (KEKULÉ, *A.* 130, 10). — $Ag_2.C_4HBrO_4$. Käsiger Niederschlag, fast unzersetzt

löslich in siedendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend (KEKULÉ; SCHERKS, *A.* 227, 234).

Dimethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (bei Abwesenheit freien Jodes) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284). — Siedep.: 237—238°, oder 126—129° bei 30—40 mm. Geht, beim Erwärmen mit Jod, in Monobromfumarsäureester über.

Diäthylester $C_8H_{11}BrO_4 = C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 256°, oder 143° bei 30—40 mm, spec. Gew. = 1,4095 bei 17,5° (ANSCHÜTZ).

Bromid $C_4HBr_3O_2 = C_2HBr(CO.Br)_2$. Siehe Brombrenzschleimsäure.

Anhydrid C_4HBrO_3. *B.* Bei der Destillation von Brommaleïnsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 368). Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureanhydrid, im Rohr, auf 180° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 88). Aus Dibrombernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120—130° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). — Siedep.: 215° (i. D.). Verbindet sich mit rauchender HBr, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure; daneben entsteht Isobrommaleïnsäure (ANSCHÜTZ).

Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4 = \begin{matrix}CBr.CO_2H\\ \vdots\\ CBr.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Bromiren von Bernsteinsäure (s. Brommaleïnsäure). Die Säure ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, sehr leicht aber mit den Dämpfen von koncentrirter Bromwasserstoffsäure. Sie lässt sich daher durch Destillation von Brommaleïnsäure trennen. Das Destillat wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (KEKULÉ, *A.* 130, 2). Entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure; von Oxydationsmitteln (Ag_2O, Bromwasser, HNO_3) auf Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ (HILL, *B.* 13, 734; vgl. LIMPRICHT, *A.* 165, 294). Bei der Oxydation von α-Dibrombrenzschleimsäure und Tribrombrenzschleimsäure mit verdünnter Salpetersäure (HILL, SANGER, *A.* 232, 90). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Brom, in Gegenwart von Natron, auf Pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1765). Beim Erwärmen von Dibromdinitropyrrol mit Vitriolöl (C., S., *B.* 20, 2599). $NH.C_4Br_2(NO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_2Br_2O_4 + NH_3 + 2NO$. Beim Eintragen von (1 Thl.) Tetrabromthiophen in (10 Thle.) auf —18° gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* 24, 76). Entsteht, neben Dibromfumarsäure u. s. w., bei der Einwirkung von Brom, in Gegenwart von viel Wasser, auf Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (WISLICENUS, *A.* 246, 85). — *D.* Man lässt Mucobromsäure einige Tage mit rauchender Salpetersäure stehen, verdunstet die fest gewordene Masse auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand (HENDRIXSON, *Am.* 12, 326). — Undeutliche, nadelförmige Krystallaggregate. Schmelzp.: 123,3° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 558). Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn. Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in das Anhydrid über.

$Ba.C_4Br_2O_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 19° 5,66 Thle. wasserfreies Salz (HILL). Krystallisirt auch mit $3H_2O$; wird aus der wässerigen Lösung, durch absol. Alkohol, wasserfrei gefällt (WISLICENUS, *A.* 246, 60). — $Pb.C_4Br_2O_4 + H_2O$. Die freie Säure wird von Bleizucker gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 17° in 721 Thln. Wasser (MICHAËL, *J. pr.* [2] 46, 215). — $Ag_2.C_4Br_2O_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen werden feine Nadeln erhalten. Detonirt heftig beim Schlag. Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Erst beim Erhitzen mit Wasser auf 150° scheidet sich AgBr ab, und es entsteht Essigsäure (HENDRIXSON).

Dimethylester $C_6H_6Br_2O_4 = C_4Br_2O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 158° bei 20 mm (PUM, *M.* 9, 451).

Diäthylester $C_8H_{10}Br_2O_4 = C_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Acetylendicarbonsäurediäthylester in $CHCl_3$ (PUM, *M.* 9, 449). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 170—175° bei 15 mm (P.). Siedep.: 162—164° bei 20 mm (MICHAEL). Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester den Dimalonylmaleïnsäureester $C_{10}H_2O_{12}(C_2H_5)_6$.

Anhydrid $C_4Br_2O_3$. *D.* Durch Destillation von Dibrommaleïnsäure im Kohlensäurestrome (HILL, *B.* 13, 736). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 114—115° (H.); 117—118° (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* 24, 1347). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn.

Jodmaleïnsäure (**Jodfumarsäure**) (?) $C_4H_3JO_4$. *B.* Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2697). — Feine, glasglänzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 182—184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_4H_2JO_4$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.C_4HJO_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $Ag_2.C_4HJO_4$. Amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylendicarbonsäuredijodid (**Dijodmaleïnsäure** ?) $C_4H_2J_2O_4 = CO_2H.CJ:CJ.CO_2H$. *B.* Bei 5—6 stündigem Erhitzen auf 100° einer alkoholischen Lösung gleicher Mol. von Acetylendicarbonsäure und Jod (BRUCK, *B.* 24, 4118). — Nädelchen (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 192°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. — $Ba.C_4J_2O_4 + 3H_2O$ (?). — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

3. ***Butanolalsäure*** $CHO.CH:C(OH).CO_2H$ (?).

Mucooxychlorsäure $C_4H_3ClO_4 = CHO.CCl:C(OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Thl. Mucochlorsäure und 35 Thln. Wasser, bei 0°, mit 1½ Mol. feingepulvertem Barythydrat (HILL, PALMER, *Am.* 9, 160). $C_4H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_4H_3ClO_4 + HCl$. Man lässt über Nacht stehen, entfernt den noch gelösten Baryt durch CO_2 und fällt durch das gleiche Vol. Alkohol mucooxychlorsaures Baryum. Man zerlegt das Baryumsalz durch die theoretische Menge verd. H_2SO_4. — Prismen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 114—115°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird durch Eisenchlorid, selbst in sehr verdünnter Lösung, tief granatroth gefärbt. $C_4H_3ClO_4 + Br_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + C_2HClBr_2O + 2HBr$. Wird von Bromwasser in Oxalsäure und Chlordibromacetaldehyd C_2HClBr_2O zerlegt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt erfolgt Spaltung in CO_2 und Ameisensäure, Oxalsäure und HCl. — $K_2.C_4HClO_4$. Kleine Tafeln. — $Ba.C_4HClO_4 + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_4HClO_4$. Niederschlag.

Monoäthylester $C_6H_7ClO_4 = C_4H_2ClO_4.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J, in Gegenwart von wasserhaltigem Aether (HILL, PALMER, *Am.* 9, 164). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 94—95°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Diäthylester $C_8H_{11}ClO_4 = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (H., P.). — Dickflüssig.

Mucooxybromsäure $C_4H_3BrO_4 = CHO.CBr:C(OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Versetzen einer kalten, wässerigen Lösung von Mucobromsäure mit (1½ Mol.) Barythydrat (HILL, PALMER, *Am.* 9, 148). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_4H_3BrO_4 + HBr$. Aus der (durch CO_2 vom Baryt befreiten) Lösung wird durch Alkohol das Baryumsalz gefällt. — Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch H_2SO_4 abgeschieden, ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 111—112°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv granatroth gefärbt. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzt sich, beim Kochen mit Barytwasser (oder mit $BaCO_3$) in HBr, CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure. Bromwasser bewirkt Spaltung in Oxalsäure und Bromal. — $K_2.C_4HBrO_4 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $1H_2O$. — $Ag_2.C_4HBrO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

4. ***Methylenmalonsäure (Methylenpropandisäure)*** $C_4H_4O_4 = CH_2:C(CO_2H)_2$.

Dimethylenmalonsäurediäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = [CH_2:C(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und CH_2J_2 entsteht ein öliger Methylenmalonsäureester, der sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Bei der Destillation zerfällt derselbe in einen festen und einen flüssigen polymeren Ester (ZELINSKY, *B.* 22, 3295).

a. ***Feste Modifikation.*** Paraffinähnliche, amorphe Masse. Schmelzp.: 155—156°. Liefert, bei der Destillation, ein flüssiges Destillat, das sich allmählich wieder in die feste Modifikation umwandelt. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Nimmt 1 Mol. Brom auf. Liefert mit konc. Kalilauge eine Säure $C_4H_6O_5$.

b. ***Flüssige Modifikation.*** Siedep.: 280—300° bei 90—100 mm (Z.).

2. Säuren $C_5H_6O_4$.

Itakon-, Citrakon- und Mesakonsäure (Methylbutendisäure) $CH_3.C(CO_2H):CH.CO_2H$ stehen in demselben Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleïnsäure. Itakonsäureanhydrid entsteht bei der Destillation von Citronensäure und geht bei der Destillation in Citrakonsäureanhydrid über. Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit konc. Jodwasserstoffsäure, in Mesakonsäure um. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° wird Citrakonsäure in Itakonsäure zurückgeführt. Alle drei Säuren geben mit Natriumamalgam dieselbe Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Die Additionsprodukte von Brom, Haloidsäuren u. s. w. sind aber verschieden.

Durch Erhitzen der drei Säuren $C_5H_6O_4$ mit Isobutylalkohol bestimmte MENSCHUTKIN (*Z*. 13, 527) die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung dieser Säuren. Er fand dieselbe für Itakonsäure = 29,30, für Mesakonsäure = 37,87 und für Citrakonsäure = 47,42. — Citrakon- und Mesakonsäureester besitzen eine gleiche Molekularrefraktion (BRÜHL, *B*. 14, 2736).

1. ***Itakonsäure.*** *B*. Bei der Destillation von Citronensäure (BAUP, *A*. 19, 29), Akonitsäure (CRASSO, *A*. 34, 63) oder Itamalsäure $C_5H_8O_5$ (SWARTS, *Z*. 1867, 649). Aus Citronensäure und reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser bei 160° (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z*. 1867, 264). Aus Akonitsäure und Wasser bei 180° (PEBAL, *A*. 98, 94). Entsteht, in geringer Menge, beim Erhitzen von Citrakonsäure mit konc. Natronlauge auf 100° (DELISLE, *A*. 269, 82). Beim Erhitzen von citrakonsaurem Natrium mit Wasser auf 170—190° (D.). Beim Behandeln von β-Chlor-β-Crotonsäure mit alkoholischem Cyankalium in der Kälte scheint ein Itakonsäurenitril zu entstehen (CLAUS, LISCHKE, *B*. 14, 1090). — *D*. Citrakonsäureanhydrid wird mit 2—3 Vol. Wasser 6—8 Stunden lang auf 150° erhitzt und der Röhreninhalt in flache Schalen ausgegossen. Die von der auskrystallisirten Itakonsäure abgegossene Mutterlauge, welche, beim Koncentriren, keine Krystalle mehr giebt, wird auf's neue mit Wasser erhitzt (FITTIG, *A*. 188, 72; WILM, *A*. 141, 28). — Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 161°. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°, in 12 Thln. Wasser von 20°, in 4 Thln. Alkohol (von 88%) bei 15° (BAUP). Löslich in Aether. Spec. Gew. = 1,573—1,632 (SCHRÖDER, *B*. 13, 1072). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch*. 3, 383. Molek. Verbrennungswärme = 477,815 Cal. (LUGININ, *A. ch*. [6] 23, 194). Lösungswärme (in Wasser): 5,923 Cal. (bei 20°); Neutralisationswärme (durch Natron) = 25,695 Cal. (GAL, WERNER, *Bl*. 47, 160). Molekularbrechungsvermögen der Itakonsäure: KANONNIKOW, *J. pr*. [2] 31, 348. Verbindet sich mit Chlor, Brom, HCl, HBr, HJ; mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. Bei der Elektrolyse von Itakonsäure werden s-Allylen $CH_2:C:CH_2$ (?), Akrylsäure und Mesakonsäure erhalten (AARLAND, *J. pr*. [2] 6, 265). Verhalten der Itakonsäure gegen Blausäure: BARBAGLIA, *B*. 7, 465. Freie Itakonsäure wird durch Eisenchlorid wenig geröthet. Bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein unlöslicher, rothbrauner Niederschlag; itakonsaures Ammoniak giebt mit $FeCl_3$ einen braunen Niederschlag, der sich mit dunkelrothbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst. Durch Kochen wird diese Lösung gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten (AARLAND, *J. pr*. [2] 6, 263).

Salze: BAUP. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Tafeln, löslich in 1,25 Thln. Wasser von 12°. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Nadeln. — $K.C_5H_5O_4 + H_2O$. Blätter (CRASSO, *A*. 34, 65). — Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch*. 1, 538. — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Löslich in 13 Thln. Wasser von 12°. — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Nadeln, löslich in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heifsem Wasser. — $Sr.C_5H_4O_4 + H_2O$ (CRASSO). — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$. — $Ba.C_5H_4O_4 + H_2O$ (CR.). — $Pb.C_5H_4O_4 + H_2O$. Pulver. — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$ (OTTO, A, 127, 181). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *B*. Aus Itakonsäure mit HCl und Holzgeist (ANSCHÜTZ, *B*. 14, 2787). — Siedep.: 210—212,5°; spec. Gew. = 1,1399 bei 14,7° (A.). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,14974 — 0,001 597.t + $0,0_41005.t^2$ (KNOPS, *A*. 248, 200). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

Polymerer Dimethylester. Brechungsvermögen: KNOPS, *A*. 248, 202.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *B*. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (SWARTS, *J*. 1873, 579). Beim Behandeln von Itakonsäure mit HCl und Alkohol (PETRI, *B*. 14, 1634; ANSCHÜTZ, *B*. 14, 2787). — Flüssig. Siedep.: 227,7—227,9° (kor.); spec. Gew. = 1,0504 bei 15°; 1,0427 bei 25° (PERKIN, *Soc*. 53, 584). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,06562 — $0,0_39654.t - 0,0_646.t^2$ (KNOPS, *A*. 248, 201). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Wird beim Aufbewahren dickflüssig und wandelt sich endlich in eine glasartige Modifikation um. Diese ist durchsichtig, spröde, von glasartigem Bruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. Bei der Destillation zersetzt sich die glasartige Modifikation völlig (A.). Brechungsexponenten der glasartigen Modifikation: KNOPS, *A*. 248, 203.

Chlorid $C_5H_4O_2.Cl_2$. *B*. Aus Itakonsäure-Anhydrid und PCl_5 (PETRI, *B*. 14, 1635). — Flüssig. Siedep.: 89° bei 17 mm; riecht heftig zu Thränen reizend.

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *B*. Findet sich unter den Destillationsprodukten der Citronensäure (ANSCHÜTZ, *B*. 13, 1542). Bildet sich beim Erwärmen von Itakonsäure (A., *B*. 13, 1539) oder itakonsaurem Silber (MARKOWNIKOW, *B*. 13, 1844) mit Acetylchlorid. — Rhombische Prismen (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J*. 1881, 732). Schmelzp.: 68°. Siedet unzersetzt bei 139—140° bei 30 mm. Wandelt sich, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, in Citrakonsäureanhydrid um. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$; sehr wenig

in kaltem Aether. Mol. Verbrennungswärme = 481,8 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Verbindet sich mit Wasser (viel rascher als Citrakonsäureanhydrid) zu Itakonsäure.

Chloritakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *B.* Beim Erhitzen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit Salzsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). — Krystallinische Krusten, in Wasser wenig löslich. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Akonsäure über.

Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *B.* Aus Akonsäure $C_5H_4O_4$ und HBr; bei der trocknen Destillation von Itadibrombrenzweinsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). Das Anhydrid $C_5H_3BrO_3$ entsteht bei der Destillation von Itadibrombrenzweinsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1637). — Krystallwarzen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 164° unter Zersetzung. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und Akonsäure zerlegt; Zink oder Zinn reduciren die wässerige Lösung zu Itakonsäure.

2. ***Citrakonsäure*** = $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ HC.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von Citronensäure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 21, 100) oder Itakonsäure (CRASSO, *A.* 34, 68), Milchsäure (ENGELHARDT, *A.* 70, 243 und 246), Citramalsäure (CARIUS, *A.* 129, 160), Oxypyroweinsäure (DEMARÇAY, *B.* 9, 962). Aus Citronensäure und HJ, neben CO_2 und wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). Entsteht, neben Mesakonsäure und Carboxymesakonsäure, beim Erhitzen von Monochlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). — *D.* Bei 100° getrocknete Citronensäure wird (in Antheilen zu 100 g) möglichst rasch destillirt, bis hellbraune Flüssigkeit übergeht. Durch wiederholte Rektification wird reines Citrakonsäureanhydrid dargestellt und dies mit Wasser verbunden (KEKULÉ, *Lehrb.* 2, 319 und 320; WILM, *A.* 141, 28). — Vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 80°. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Zerfliefslich. Löslich in 0,42 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Spec. Gew. = 1,617 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 382; des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 107. Neutralisationswärme (durch Natron) = 27,023 Cal.; Lösungswärme in Wasser bei 19° = —2,793 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 159). Mol. Verbrennungswärme = 483,522 (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 194). — Das Molekularbrechungsvermögen der Citrakonsäure ist = 48.16 und jenes des Citrakonsäureanhydrides = 42,45 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349). Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in Itakonsäure über. Bei der Elektrolyse von citrakonsaurem Kalium tritt Allylen auf, neben wenig Akrylsäure und Mesakonsäure (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Citrabrombrenzweinsäure. Beim Kochen mit HCl, HBr oder HJ wird Mesakonsäure gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Mesakonsäure und Oxalsäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 265), mit koncentrirter Salpetersäure werden Eulyt und Dyslyt erhalten (BAUP, *A.* 81, 96). Beim Erhitzen mit konc. Natronlauge entstehen Mesakonsäure und wenig Itakonsäure; beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 190° entsteht nur Itakonsäure (DELISLE, *A.* 269, 82). Chlor, in wässeriges citrakonsaures Natrium geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ und daneben Chlormethakrylsäure, offenbar durch Zersetzung zunächst gebildeter Citradichlorbrenzweinsäure entstanden. Durch überschüssiges Chlor entstehen dann (aus der Chlormethakrylsäure) Trichlorisobuttersäure (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8,87) und Trichloraceton (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). Brom, in eine wässerige Lösung von citrakonsaurem Kalium eingetragen, erzeugt Dibrombuttersäure und bei überschüssigem Kali Dibrompropionsäure (CAHOURS, *A.* 64, 353). Citrakonsäure verbindet sich leicht mit aromatischen Monoamidoderivaten (Anilin, m-Amidobenzoësäure), aber nicht mit sekundären und tertiären, aromatischen Basen (MICHAEL, *B.* 19, 1390). — Freie Citrakonsäure wird von Eisenchlorid, in der Kälte, nicht verändert; beim Erhitzen mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Färbung, die beim Erkalten verschwindet. Citrakonsaures Ammoniak färbt sich mit Eisenchlorid roth, beim Kochen fällt ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sich löst. Stark überschüssiges Eisenchlorid erzeugt, in der Hitze, nur eine rothe Färbung (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 263).

Salze: CRASSO, *A.* 34, 71. — $NH_4.C_5H_5O_4$. — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. Monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1881, 731). — $Ca.C_5H_4O_4 + 5H_2O$. Tafeln (FITTIG, *A.* 188, 65, vgl. KÄMMERER, *A.* 148, 326). Hält bei 100° $1H_2O$ zurück. — $Sr(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, schwer löslich in heifsem Wasser (ENGELHARDT, *A.* 70, 246). — $Pb(C_5H_5O_4)_2$. Krystalldrusen (DUMAS, *A.* 8, 19; GOTTLIEB, *A.* 77, 267). — $Pb.C_5H_4O_4$. Fällt bei Siedehitze als sandiger wasserfreier Niederschlag aus. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein gallertartiger Niederschlag mit $2H_2O$. — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$. Weifses, in Wasser fast unlösliches Krystallmehl (CRASSO; OTTO, *A.* 127, 181). — $Ag.C_5H_5O_4$. Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das neutrale Salz (GOTTLIEB, *A.* 77, 266). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen Nadeln, aus kalter Lösung in Säulen mit $1H_2O$.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. Aromatisch riechendes Oel. Löslich in 35 Thln. Wasser bei 15°. Siedep.: 210,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,1172 bei 13,8° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785). Spec. Gew. = 1,1312 bei 4°; 1,1208 bei 15°; 1,1131 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 583; vgl. *B.* 14, 2541). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,13093—0,0₂1037.t + 0,0₆59.t² (KNOPS, *A.* 248, 197). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *D.:* PETRI, *B.* 14, 1634; PERKIN, *B.* 14, 2542. — Flüssig. Siedep.: 231°; spec. Gew. = 1,047 bei 15° (ANSCHÜTZ). Siedep.: 230,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0567 bei 4°; 1,0468 bei 15°; 1,0395 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 583). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,08139 — 0,0₃9301.t — 0,0₆94.t² (KNOPS, *A.* 248, 198). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 127° und bei 178—179° schmelzende Krystalle.

Chlorid $C_5H_4O_2.Cl_2$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Flüssig. Siedep.: 95° bei 17,5 mm; Spec. Gew. = 1,408 bei 16,4°. — Beim Behandeln von Citrakonsäureanhydrid mit PCl_5 entsteht wesentlich Mesakonsäurechlorid (PETRI, *B.* 14, 1635; vgl. dagegen GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294).

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *D.* Durch Destillation von Citrakonsäure (s. d.) oder Citronensäure. — Schmelzp.: 7° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2788). Siedep.: 213—214° (i. D.); 122° bei 43 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542). Spec. Gew. = 1,2617 bei 4°; 1,2504 bei 15°; 1,2420 bei 25°; 1,2246 bei 51,45°; 1,2119 bei 77,5°; 1,2055 bei 98,6° (PERKIN, *Soc.* 53, 577). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,26739—0,001111.t + 0,0₇2.t² (KNOPS, *A.* 248, 199). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Geht bei anhaltendem Kochen, zum Theil auch schon bei der Destillation, in Xeronsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$ über (FITTIG, *A.* 188, 64).

Chlorcitrakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *B.* Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser und Chlorcitrakonsäureanhydrid (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 73). Ebenso verhält sich Citradichlorbrenzweinsäure (SWARTS, *J.* 1873, 582). — Die freie Säure existirt nicht: beim Zerlegen ihrer Salze (des Baryumsalzes mit Schwefelsäure) wird sofort das Anhydrid in Freiheit gesetzt. Durch Zink und Salzsäure wird dieses in Brenzweinsäure übergeführt (G.).

$Ca.C_5H_3ClO_4$. Mikroskopische Warzen, wenig löslich in Wasser (S.). — $Ba.C_5H_3ClO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (G.), $+ 4H_2O$ (S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch weniger in Weingeist. — $Pb.C_5H_3ClO_4$. Amorphes, wenig lösliches Pulver. — $Ag.C_5H_4ClO_4$. Kleine Prismen. — $Ag_2.C_5H_3ClO_4$. Sehr kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich. In der Wärme ziemlich beständig.

Anhydrid $C_5H_3ClO_3$. Blättchen. Schmelzp.: 98—100°. Siedet unzersetzt bei 212° (SWARTS, *J.* 1873, 583). Sublimirt bei niederer Temperatur. Löst sich langsam in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Bromcitrakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 103); bei der Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97); beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299; FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 19). Beim Eintragen von (1 Thl.) Tribrom-β-Thiotolen in (10 Thle.) auf —18° gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* 24, 76). Das Silbersalz der Bromcitrakonsäure entsteht beim Eintragen von Ag_2O in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 31, 252; 32, 388). — Die freie Bromcitrakonsäure erhält man beim Lösen des Anhydrids in heißem Wasser. Sie geht schon beim Eindampfen im Wasserbade, und selbst beim Stehen über Schwefelsäure, in Anhydrid über. Von Natriumamalgam wird sie in Brenzweinsäure übergeführt (L.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (F., K.).

Salze: LAGERMARK. — $(NH_4)_2.C_5H_3BrO_4$. — $K_2.C_5H_3BrO_4$. Zerfließliche, krystallinische Masse. — $Ca.C_5H_3BrO_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol fällbar. Scheidet sich aus heißer, koncentrirter Lösung in charakteristischen Krystallen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ ab (F., K.). — $Ba.C_5H_3BrO_4 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösuug, in der Hitze, in feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., K.). — $Ag_2.C_5H_3BrO_4$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt (L., B.). Unlöslich in Wasser (L.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in CO_2 und Allylen (B.).

Anhydrid $C_5H_3BrO_3$. Bromcitrakonsäure geht, schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung oder beim Stehen über Schwefelsäure, in das Anhydrid über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 104). — *D.* Man erhitzt je 10 g Brenzweinsäure, 8 ccm Brom und 10 ccm Wasser 42 Stunden lang auf 120° oder 9 Stunden lang auf 133—134°. Im letzteren Falle ist die Ausbeute kleiner durch sekundäre Zersetzungsprodukte (CO_2 u. a.) (BOURGOIN, *Bl.* 28, 99).

- Große Blätter (aus CS_2). Schmelzp.: 99—100° (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 19). Siedep.: 220° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 300). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Spec. Gew. = 1,935 bei 23°/4° (B.). Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, *G.* 22 [2] 26. Wenig löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in heißem, leicht in heißem Schwefelkohlenstoff, wenig in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Eulyt und Dyslyt. *B.* Aus Citrakonsäure und konc. Salpetersäure (BAUP, *A.* 81, 102). — *D.* 10 g Citrakonsäure, gelöst in 10 g H_2O, werden mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) am Kühler erwärmt, bis die Reaktion beginnt, nach deren Beendigung man mit Wasser fällt. Das ausgeschiedene Oel wäscht man mit Wasser, bringt es durch Umrühren zum Erstarren und unterwirft es einer fraktionnirten Krystallisation aus Alkohol. Zunächst krystallisirt Dyslyt (BASSETT, *Z.* 1871, 701; *Soc.* 59, 979). CIAMICIAN, ZATTI (*G.* 19, 264) lassen die salpetersaure Lösung in der Kälte stehen, waschen das Auskrystallisirte mit Soda, lösen es dann in Benzol und fällen, durch Ligroïn, Eulyt. Die Darstellung von Dyslyt gelang ihnen nicht.

Dyslyt $C_8H_6N_4O_6$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 200,5° (BASSETT, *Soc.* 59, 979). Löslich bei 10° in 2200 Thln. Alkohol von (88%) und in 1500 Thln. Alkohol (von 97%). In Wasser unlöslich. Giebt mit alkoholischem Kali salpetrigsaures Salz.

Eulyt $C_6H_6N_4O_7$. Krystallisirt aus Chloroform in großen Prismen. Schmelzp.: 101 bis 102,5° (C., Z.). Sublimirbar (?). Löslich bei 10° in 170 Thln. Alkohol (88%) und in 10000 Thln. Wasser. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol und Essigäther. Wird von alkoholischem Kali, schon in der Kälte, unter Bildung von salpetrigsaurem Salz und braunem Harz zersetzt. Jod und Kali erzeugen CHJ_3. Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat entsteht ein Körper, dessen Phenylhydrazinderivat $C_{18}H_{18}N_6O_4$ orangegelbe Blättchen bildet und bei 110—111° schmilzt (ANGELI, *B.* 24, 1304).

3. ***Mesakonsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.C.C.CH_3 \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Citrakonsäure mit verdünnter Salpetersäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 268), konc. HJ (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 94), HBr (FITTIG, *A.* 188, 77 und 80) oder konc. Natronlauge (DELISLE, *A.* 269, 82). Beim Behandeln von Citrakonsäure mit Alkohol und HCl entsteht Mesakonsäureester (?) (SWARTS, *J.* 1873, 579). Beim Erhitzen einer konc. wässerigen Lösung von Itakon- und Citrakonsäure auf 180—200° (SWARTS, *J.* 1873, 579). Aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure mit Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* 1868, 259). Beim Behandeln von Dibrommethylacetessigester mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 448). $C_6H_5Br_2O_3.C_2H_5 + 2H_2O = C_5H_6O_4 + 2HBr + C_2H_5.OH$. Das Monoäthylester entsteht beim Kochen von Dibrommethylacetessigester mit 30 Thln. Wasser und $BaCO_3$ (CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 599). Entsteht, neben Citrakonsäure und Carboxymesakonsäure, beim Erhitzen von Monochlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester mit HCl (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). Beim Kochen des Bromirungsprodukts von Propenyltricarbonsäure mit konc. HCl (BISCHOFF, *B.* 23, 3421). — *D.* Man verdampft ein Gemenge von 2 Thln. Citrakonsäureanhydrid, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,074, d. h. 1 Thl. konc. Säure und 4 Thle. Wasser) bis zum Beginn der Entwickelung rother Dämpfe. Die abgeschiedene Säure wird einmal aus Wasser umkrystallisirt (FITTIG, *A.* 188, 73). — Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. Schmelzp.: 202° (SWARTS). 100 Thle. Wasser von 18° lösen 2,7 Thle. und bei Siedehitze 117,9 Thle. Mesakonsäure (PEBAL, *A.* 78, 130). Löslich in 38 Thln. Wasser von 14° und in 29 Thln. bei 22° (BAUP, *A.* 81, 97). 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei 17° 30,6 Thle. und bei Siedehitze 95,7 Thle. Säure (P.). 1 Thl. Säure löst sich in 2,6 Thln. Weingeist (von 88%) bei 22° (B.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 382. Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 538. Neutralisationswärme (durch Natron) = 27,267 Cal.; Lösungswärme in Wasser bei 19° = —5,493 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 159). Mol. Verbrennungswärme = 479,060 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 2, 550). Molekularbrechungsvermögen = 47,98 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349). Sublimirt unzersetzt. Ein Mesakonsäureanhydrid existirt nicht: aus Mesakonsäure und Acetylchlorid entsteht Citrakonsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1636). Beim Erhitzen mit konc. Natronlauge entstehen Citrakonsäure und Itakonsäure (DELISLE). Verbindet sich nicht mit Bromwasserstoff in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen auf 100—140° zu Citrabrombrenzweinsäure. Ebenso verhält sich Mesakonsäure gegen rauchende Salzsäure. Auch mit Brom verbindet sich Mesakonsäure, erst in der Wärme, zu Mesadibrombrenzweinsäure. Chlor in wässerige Mesakonsäure geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$. Dieselbe Säure entsteht, neben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von mesakonsaurem Natrium. Bei der Elektrolyse von mesakonsaurem Kalium tritt Allylen auf (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). Mesakonsäure liefert, beim Kochen mit Anilin, kein Anilid (Unterschied von Citrakonsäure und Itakonsäure). — Mesakonsäure färbt sich wenig mit

Eisenchlorid. Beim Kochen entsteht ein gelatinöser, braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. Mesakonsaures Ammoniak giebt mit $FeCl_3$ einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim Kochen, noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264).

Salze: PEBAL. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Sehr kleine Prismen, löslich in 8 Thln. Wasser von 15° (BAUP). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Thln. Wasser von 20°. Unlöslich in Alkohol (B.). Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung entstehen glänzende Prismen $Ca.C_5H_4O_4 + 6H_2O$ (DELISLE). — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Tafeln. — $Ba.C_5H_4O_4 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich. In Wasser viel leichter löslich als das Baryumsalz der Itakon- oder Citrakonsäure (PETRI). — $Pb(C_5H_5O_4)_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. — $Pb.C_5H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Fällt in der Kälte krystallinisch aus. Beim Fällen in der Siedehitze ist das Salz harzartig und hält nur $1H_2O$. — Essigmesakonsaures Blei. $2Pb.C_5H_4O_4 + Pb(OH).C_2H_3O_2 + PbO$. Durch Fällen von mesakonsaurem Salz mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 182). — $Cu.C_5H_4O_4 + 2H_2O$ (B.). — $Ag.C_5H_5O_4$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *D.:* PERKIN, *B.* 14, 2542; *Soc.* 53, 586. — Flüssig. Siedep.: 203,5°; spec. Gew. = 1,1293 bei 11,8° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785). Siedep.: 205,5—206,5° (kor.); spec. Gew. = 1,1360 bei 4°; 1,1253 bei 15°; 1,1170 bei 25° (PERKIN). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,14243—0,001 073.t (KNOPS, *A.* 48, 195). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und mol. Brechungsvermögen: KNOPS. Löslich in 122 Thln. Wasser bei 15°.

Monoäthylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_5O_4.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (CLOËZ). — Prismen. Schmelzp.: 67—68°.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 229° (i. D.) bei 760 mm (PETRI, *B.* 14, 1634). Spec. Gew. = 1,0598 bei 4°; 1,0492 bei 15°; 1,0415 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 585). Spec Gew. bei t°/4° = 1,06849—0,001 152.t + $0,0_5323.t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 196). Brechungsexponenten, Dispersionskoëfficient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem.

Chlorid $C_5H_4O_2.Cl_2$. *B.* Aus Mesakonsäure und PCl_5. Ist auch das Hauptprodukt der Einwirkung von PCl_5 auf Citrakonsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1635). — Flüssig. Siedep.: 80° bei 17 mm.

4. ***1,1-α-Trimethylendicarbonsäure (Vinakonsäure, Aethylenmalonsäure)*** $\frac{CH_2}{CH_2}\!>\!C(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Aethylenbromid (W. PERKIN, *B.* 17, 54; *Soc.* 47, 807; FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 13). PERKIN trägt die Lösung von 9 g Natrium in 90—100 g absolutem Alkohol in ein abgekühltes Gemisch aus 30 g Malonsäureester und 36 g Aethylenbromid ein. Man erhitzt das Gemisch, im Rohr, auf 100°, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über K_2CO_3 entwässert und fraktionnirt. Aus dem bei 203—210° übergehenden Antheil wird, durch Natriumäthylat und Benzylchlorid, der beigemengte Malonsäureester als Benzylmalonsäureester entfernt. Der Aethylenmalonsäureester wird durch alkoholisches Kali verseift und das gebildete Kalisalz mit Schwefelsäure und Aether behandelt (vgl. STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 478). — FITTIG und RÖDER erzielen eine gröfsere Ausbeute durch Anwendung von blos einem Atom Natrium. Das Natrium wird in der 15—20fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dann 1 Mol. Malonsäureester zugegeben und hierauf 1 Mol. Aethylenbromid. Das Gemisch wird 25—30 Stunden lang gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird destillirt und der bei 200—215° übergehende, rohe Diäthylester in kochende Aetzbarytlösung eingetragen. Man kocht einige Zeit, löst dann alles in Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die auskrystallisirte Säure abgepresst und aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Hierbei bleibt Malonsäure ungelöst. Aus der Aethylenmalonsäure wird zunächst das Baryumsalz dargestellt. — Dünne Prismen oder Nadeln (aus $CHCl_3$); trikline (HAUSHOFER, *J.* 1885, 1392) Prismen (aus Aether). Krystallisirt aus Wasser mit 1 H_2O in Prismen. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Aether, äufserst leicht in Wasser. Mol. Verbrennungswärme = 483,3 Cal. (ST., KL.). Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2, eine Säure $C_4H_6O_2$ und das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Verbindet sich mit HBr zu γ-Bromäthylmalonsäure $C_5H_7BrO_4$. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in γ-Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$ über. Wird von Natriumamalgam oder von alkalischer $KMnO_4$-Lösung (BUCHNER, *B.* 23, 704) nicht verändert. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, keine CO_2 (FRANCHIMONT, *B.* 19, 1051). — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 4H_2O$.

Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ bereitet. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser (F., R.). — $Ba.C_5H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (F., R.). — Pb.Ā. Amorpher Niederschlag, etwas löslich in heifsem Wasser (P.). — Cu.Ā + H_2O. Tiefblaue Krystalle. Hält, nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°, 1 H_2O (P.). Wenig löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_5H_5O_4$. Wird durch Versetzen des sauren Baryumsalzes mit $AgNO_3$ in langen Nadeln erhalten. — Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in heifsem Wasser.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 210° bei 720 mm; 213° bei 760 mm; spec. Gew. = 1,06463 bei 15°; 1,05664 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 47, 810). Wird von einem Gemisch von Natriumäthylat und Benzylchlorid nicht angegriffen (PERKIN, *B.* 18, 1735). Molek. Brechungsvermögen = 75,57 (GLADSTONE, *Soc.* 51, 852); magnetisches molek. Drehungsvermögen = 9,166 (PERKIN, *Soc.* 51, 853).

5. ***1, 2-(β)-Trimethylendicarbonsäure*** $CH_2\langle{CH.CO_2H \atop CH.CO_2H}$. a. ***Maleïnoïde Säure,*** ***Δ^{cis}-Trimethylen-1, 2-Dicarbonsäure*** (Strukturformel: H H H / C C / CO_2H C CO_2H / H). *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Trimethylentricarbonsäure auf 184—190° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1187). $(CO_2H)_2.C\langle{CH_2 \atop CH.CO_2H} = C_5H_4O_3 + H_2O + CO_2$. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Trimethylentetracarbonsäure auf 200—230° (DRESSEL, *A.* 256, 197). Durch Erhitzen des Anhydrides mit Wasser auf 140° erhält man die Säure. — Glasglänzende, durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139° (BUCHNER, *B.* 23, 705). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mol.-Verbrennungswärme = 484,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 483). Wird von Natriumamalgam und von alkalischer $KMnO_4$-Lösung nicht verändert. — $Ca.C_5H_4O_4$. Seideglänzende Krystalle.

Anhydrid $C_5H_4O_3$. Glänzende Nadeln (C., G.). Schmelzp.: 59° (BUCHNER). Schwer löslich in Aether.

b. ***Fumaroïde Säure, $\Delta^{cistrans}$-Trimethylen-1, 2-Dicarbonsäure*** (Strukturformel: H H CO_2H / C C / CO_2H C H / H). *B.* Der Dimethylester entsteht, neben Glutakonsäuredimethylester, beim Erhitzen von Pyrazolin-3,5-Dicarbonsäuredimethylester auf 160—185° (BUCHNER, *B.* 23, 703). $C_3H_4N_2(CO_2CH_3)_2 = C_3H_4(CO_2CH_3)_2 + N_2$. Man trennt die beiden aus den Estern dargestellten Säuren durch fraktionnirte Krystallisation aus Wasser. Zuerst scheidet sich Trimethylendicarbonsäure aus. — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 175°. Destillirt unzersetzt. In Wasser etwas schwerer, in Aether etwas leichter löslich als Glutakonsäure. Wird von Natriumamalgam oder von alkalischer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Acetylchlorid ist ebenfalls ohne Einwirkung. Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht das Anhydrid der isomeren Δ^{cis}-Dicarbonsäure. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 205—215° bei 718 mm (BUCHNER).

6. ***Aethylidenmalonsäure*** $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen eines Gemenges von (1 Mol.) Malonsäurediäthylester, (2 Mol.) Aldehyd und 1½ Mol. Essigsäureanhydrid auf 100° (KOMNENOS, *A.* 218, 157). $C_3H_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4O = C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Man entfernt aus dem Produkte, durch Erhitzen, zunächst den überschüssigen Aldehyd und Malonsäureester und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. Erst geht Aethylidenmalonsäureester über, dann Aethylidendimalonsäureester $C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. — Aetherisch, etwas nach Campher riechendes Oel. Siedep.: 115—118° bei 17 mm. Spec. Gew. = 1,0435 bei 15°. Bei längerem Stehen des Esters mit Barytwasser, in der Kälte, entstehen Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$, Malonsäure,

Alkohol und Aldehyd. Beim Verseifen des Esters durch alkoholische Kalilauge scheint Aethylidenmalonsäuresalz zu entstehen, daneben aber auch Malonsäure. Unterwirft man die erhaltenen, freien Säuren der Destillation, so geht das Anhydrid der Aethylidendiessigsäure $C_6H_{10}O_4$ über.

Trichloräthylidenmalonsäure $C_5H_3Cl_3O_4 = CCl_3.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{11}Cl_3O_4 = C_5HCl_3O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Chloral, Malonsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (KOMNENOS, *A.* 218, 169). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 160—164° bei 23 mm.

7. ***Crotakonsäure*** $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ (?). (Identisch mit Aethylidenmalonsäure?). *B.* β-Chlor-α-Crotonsäure (S. 508) wird mit Cyankalium in Cyancrotonsäure übergeführt und diese mit Salzsäure zerlegt (CLAUS, *A.* 191, 74). $C_4H_4ClO_2.C_2H_5 + KCN + H_2O = C_4H_5(CN)O_2 + KCl + C_2H_5.OH$ und $C_4H_5(CN)O_2 + 2H_2O = C_5H_6O_4 + NH_3$. — Die Säure bildet undeutliche, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 119°. Zerfällt oberhalb 130° in CO_2 und Crotonsäure. Verbindet sich mit HBr zu einer Säure $C_5H_7BrO_4$. — $NH_4.C_5H_5O_4$. — $K.C_5H_5O_4 + 2H_2O$. — $K_2.C_5H_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_5H_4O_4$. Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CLAUS). — Flüssig, nicht flüchtig. Spec. Gew. = 1,14 bei 15°.

8. ***Glutakonsäure, Pentendisäure*** $CO_2H.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dicarboxyglutakonsäureester mit Natronlauge oder mit Alkohol und HCl (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 253). $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + 4H_2O = C_5H_6O_4 + 2CO_2 + 4C_2H_5.OH$. Beim Kochen von Aethoxypyrondicarbonsäureester (s. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$) mit Kalilauge oder Salzsäure

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.C \quad C.OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad > CH > O \\ C_2H_5O.CO.C\text{——}CO \end{array} + 4H_2O = 3C_2H_5.OH + 2CO_2$$

(GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22,1421).

$+ C_5H_6O_4$. Beim Kochen von Cumalinsäure mit Aetzbarytlösung (PECHMANN, *A.* 264, 301). $C_6H_4O_4 + 2H_2O = H.CO_2H + C_5H_6O_4$. Aus β-Oxyglutarsäure, bei der Destillation im Vakuum oder beim Kochen mit Schwefelsäure (von 60%) (PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3256). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure übergeführt. — $Zn.C_5H_4O_4$. Krystalle. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 59, 744). — Flüssig. Siedep.: 236—238°.

Dieselbe (?) ***Säure*** entsteht in Form ihres Dimethylesters, neben dem Dimethylester der fumaroïden Trimethylendicarbonsäure (s. d.), beim Destilliren von Pyrazolin-1, 2-Dicarbonsäuredimethylester (BUCHNER, *B.* 23, 703). — Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 138°. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht das bei 86—87° schmelzende **Anhydrid.** Alkalische $KMnO_4$-Lösung wirkt momentan oxydirend. Natriumamalgam reducirt zu Glutarsäure.

3-Chlorglutakonsäure $C_5H_5ClO_4 = CO_2H.CH_2.CCl:CH.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Uebergiefsen von 160 g PCl_5 mit 50 g Acetondicarbonsäureester (BURTON, PECHMANN, *B.* 20, 143). $CO(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + PCl_5 = C_5H_3ClO_4(C_2H_5)_2 + POCl_3 + HCl$. Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und verdunstet den gut mit Wasser gewaschenen, ätherischen Auszug. Der Rückstand (1 Thl.) wird mit 20—25 Thln. konc. HCl 2—3 Stunden lang gekocht. — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Benzol. Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure umgewandelt. Alkoholisches Kali erzeugt Glutinsäure $C_5H_4O_4$.

Tetrachlorglutakonsäure $C_5H_2Cl_4O_4$. *B.* Die Lösung der Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure in Soda wird mit Natronlauge versetzt (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2698). $C_6HCl_7O_3 + H_2O = C_5H_2Cl_4O_4 + CHCl_3$. — Tafeln und Blätter (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Wasser, Alkohol u. s. w.

9. ***Säure*** $C_5H_4Cl_2O_4$. *B.* Beim Kochen der Mutterlauge von der Darstellung der Trichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$ mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 177, 288). Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und schüttelt mit Aether aus. — Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Zerfliefst in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt.

$Ca(C_5H_3Cl_2O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba.C_5H_2Cl_2O_4 + H_2O$. Blättchen. Wird beim Neutralisiren der Säure mit Aetzbaryt erhalten. Neutralisirt man die Säure mit $BaCO_3$, so entsteht $Ba(C_5H_3Cl_2O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln.

3. Säuren $C_6H_8O_4$.

1. ***2-Hexendisäure, $\Delta^{\alpha\beta}$-Dihydromukonsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei gelindem Sieden von (1 Thl.) $\Delta^{\beta\gamma}$-Dihydromukonsäure mit (10 Thln.) Natronlauge (von 20%) bis zur Bildung eines Niederschlages (Rupe, *A.* 256, 14). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 168—169°. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *A.* 256, 15. Mol. Verbrennungswärme = 629,1 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch*, 10, 417). 1 Thl. löst sich, bei Zimmertemperatur, in 111 Thln. Wasser. Aeufserst schwer löslich in Aether. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu Bernsteinsäure oxydirt. Brom wirkt nur substituirend ein. Der Dimethylester liefert mit Brom $\alpha\beta$-Dibromadipinsäuredimethylester.

Brom-$\Delta^{\alpha\beta}$-Dihydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$. *B.* Aus $\Delta^{\alpha\beta}$-Dihydromukonsäure und Brom (Rupe, *A.* 256, 18). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 158—160°.

4.5-Dibromdihydromukonsäurediäthylester $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = (CO_2.C_2H_5).CHBr.CHBr.CH:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Mukonsäureester gelöst in $CHCl_3$ und Brom (Ruhemann, Dufton, *Soc.* 59, 752). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Beim Kochen mit (4 Mol.) alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_6H_7BrO_5$.

2. ***3-Hexendisäure, $\Delta^{\beta\gamma}$-Dihydromukonsäure*** $CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ mit Natriumamalgam (Bode, *A.* 132, 98), mit Zinkstaub und Eisessig (Rupe, *A.* 256, 10) oder besser mit Sn und HCl (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 57, 371, 936). Beim Behandeln von Diacetylendicarbonsäure $CO_2H.C:C.C:C.CO_2H$ mit Natriumamalgam (Baeyer, *B.* 18, 680). Beim Behandeln von Mukonsäure $CO_2H.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ mit Natriumamalgam (Rupe, *A.* 256, 26). — *D.* Man trägt (120—140 g) Natriumamalgam (von 4%) in eine auf 0° gekühlte Lösung von (10 g) Dichlormukonsäure in (24 g) Natronlauge und (100 g) Wasser. Man neutralisirt, nach 4—5stündigem Stehen, mit verd. H_2SO_4, dampft ein, filtrirt nach dem Erkalten das Glaubersalz ab und fällt das Filtrat durch verd. Salzsäure (Rupe, *A.* 256, 9). — Lange Säulen. Schmelzp.: 195°. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *A.* 256, 15. Mol. Verbrennungswärme = 629,4 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 417). Löslich in 110 Thln. Wasser von 16°, leicht in heifsem und in Weingeist, schwerer in Aether. Geht, beim Kochen mit verd. Natronlauge, in $\Delta^{\alpha\beta}$-Dihydromukonsäure über. Wird von Natriumamalgam in Adipinsäure übergeführt (Limpricht, *A.* 165, 263). Bringt man (1 Mol.) Brom in eine heifse wässerige Lösung von Dihydromukonsäure, so entstehen β-Bromdihydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ und βγ-Dibromadipinsäure. Lässt man überschüssiges Brom einwirken, so wird Tribromadipinsäure erhalten und beim Erhitzen von Dihydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom im Rohr auf 100° Tetrabromadipinsäure. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Malonsäure. Dihydromukonsäure ätherificirt sich äufserst leicht, schon beim Kochen mit Alkohol. — Die Salze sind meist lösliche, amorphe oder undeutlich krystallisirende Verbindungen. — $Zn.C_6H_6O_4$. Amorph, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$ (Baeyer).

Chlordihydromukonsäure $C_6H_7ClO_4 = CO_2H.CH_2.CH\langle{CHCl \atop O.CO}\rangle CH_2$. *B.* Beim Sättigen einer heifsen, wässerigen Lösung von Dihydromukonsäure mit Chlor (Ruhemann, *Soc.* 57, 940). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser rasch in Mukolaktonsäure $C_6H_6O_4$ umgewandelt. Beim Behandeln des Aethylesters mit NH_3 entsteht Mukonamid $C_6H_4O_2(NH_2)_2$.

4-(β-)Bromdihydromukonsäure $C_6H_7BrO_4 + H_2O = CO_2H.CH_2.CH:CBr.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Aus Dihydromukonsäure, in heifser, wässeriger Lösung, und (1 Mol.) Brom (Limpricht, *A.* 165, 265). — Prismen. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von Silberoxyd in Oxyhydromukonsäure $C_6H_8O_5$ übergeführt. — Der **Dimethylester** schmilzt bei 80° (Rupe, *A.* 256, 18). — Der flüssige **Diäthylester** siedet bei 162—163° bei 35 mm (R., Bl.).

3. ***Fum.-Acetcrotonsäure, 3-Methyl-2-Pentendisäure*** ${CO_2H.CH_2 \atop CH_3}\rangle C:C\langle{H \atop CO_2H}$. *B.* Entsteht, neben mal.-Acetcrotonsäure, beim Erwärmen von Carbacetessigsäureester mit etwas über (1 Mol.) Aetzbarytlösung (Genvresse, *A. ch.* [6] 24, 108). $C_6H_5O_3.C_2H_5 + 2H_2O = C_6H_8O_4 + C_2H_5.OH$. Man entfernt den Ueberschuss an Baryt durch CO_2 und dampft ein. Das ausgeschiedene Baryumsalz wird durch H_2SO_4 zerlegt und die freien

Säuren mit $CHCl_3$ behandelt, wodurch nur die fum.-Säure gelöst wird. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 115—116°. Giebt mit Acetylchlorid das Anhydrid der mal.-Säure. — $Ba.C_6H_4O_4 + 6H_2O$. Nadeln.

4. ***Mal.-Acetcrotonsäure*** $\begin{matrix}CO_2H.CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\!\begin{matrix}CO_2H\\H\end{matrix}$. *B.* Siehe fum.-Acetcrotonsäure (Genvresse, *A. ch.* [6] 24, 110). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 141°. — $Ba.C_6H_4O_4 + 5H_2O$. Unlöslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}$ (bei 120°). Amorph. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 244—246°; spec. Gew. = 1,02 bei 0° (Genvresse).

Anhydrid $C_6H_6O_3$. *B.* Aus Mal.- oder Fum.-Acetcrotonsäure und Acetylchlorid (Genvresse). — Schuppen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 86°.

5. ***Homomesakonsäure (mal.-Acetcrotonsäure?)*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben CO_2, Alkohol, Mesityloxyd und Essigsäure, beim Erhitzen von Oxymesitendicarbonsäuremonoäthylester mit überschüssigem Alkali (Hantzsch, *A.* 222, 31). $CH_3.C(OH):C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3):CH.CO_2H + 2H_2O = C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH + C_6H_8O_4$. Die alkalische, mit HCl neutralisirte Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt, dann stark mit HCl übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand einige Tage über H_2SO_4 stehen, presst die ausgeschiedenen Krystalle scharf ab und krystallisirt sie aus Wasser um. — Kompakte, kleine Prismen. Schmelzp.: 147°. Sublimirt schon gegen 120°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. — $NH_4.C_6H_7O_4$. Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol fallen Blätter des neutralen Salzes aus, die, schon beim Stehen über H_2SO_4, in das saure Salz übergehen. — $K.C_6H_7O_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich in überschüssigem Kali und wird daraus durch Essigsäure gefällt. — $Ca.C_6H_6O_4 + H_2O$. Warzen. — $Ba.C_6H_6O_4 + 4^1/_2H_2O$. Firniss, der beim Reiben krystallinisch wird. — $Cu.C_6H_6O_4 + 2H_2O$. Blaugrüner, kaum krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 240—242° (Hantzsch, *A.* 222, 34).

6. ***Aethylfumarsäure (Methylmesakonsäure), 2-Pentensäure-3-Methylsäure*** $\begin{matrix}C_2H_5.C.CO_2H\\CO_2H.C.H\end{matrix}$. *B.* Durch aufeinander folgendes Behandeln von Aethylacetessigsäureäthylester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (Demarçay, *A. ch.* [5] 20, 485; Semenow, *Ж.* 23, 432). Beim Kochen von (α- oder β-) Monobromäthylbernsteinsäure mit konc. HCl (Bischoff, *B.* 24, 2013). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 193 bis 195°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in $CHCl_3$ (Unterschied von Aethylmaleïnsäure) und Ligroïn. Leicht in Aether. — $Ca.C_6H_6O_4 + 3^1/_2H_2O$. Prismen (Semenow). — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Warzen (S.). — $Ag_2.\bar{A}$. Nädelchen.

Chlorid $C_6H_6O_2Cl_2$. Flüssig (Demarçay).

Amid $C_6H_{10}N_2O_2 = C_6H_6O_2(NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 203—204° (Demarçay).

Aminsäureäthylester $C_8H_{13}NO_3 = NH_2.CO.C_4H_6.CO_2.C_2H_5$. Lange, glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 77—77,5° (Demarçay).

7. ***Methylcitrakonsäure (Aethylmaleïnsäure)*** $\begin{matrix}C_2H_5.C.CO_2H\\H.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Methylitakonsäure u. a. Körpern, beim Erhitzen von Methylparakonsäure $CH_3.\overset{O}{C}H.CH(CO_2H).\overset{CO}{C}H_2$ auf 210—220° (Fränkel, *A.* 255, 33). Man verdünnt das Destillat mit Wasser, übersättigt es mit Soda und entfernt, durch Aether, Valerolakton. Dann wird die alkalische Lösung stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt, wobei Methylitakonsäure zurückbleibt. Das saure Destillat neutralisirt man mit Baryt und erhält dann, beim Verdunsten der Lösung, erst das Baryumsalz der Aethylidenpropionsäure und hierauf jenes der Methylcitrakonsäure. Das Baryumsalz behandelt man mit starker Salzsäure und Aether. Entsteht auch bei der Destillation der isomeren Methylitakonsäure (Fränkel). Beim Erhitzen von Chlorbutenyltricarbonsäureester oder α- oder β-Bromäthylbernsteinsäure mit HCl (Bischoff, *B.* 23, 1936; 24, 2011). Das Anhydrid entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 110° von 1 Thl. Aethylfumarsäure mit 1 Thl. Acetylchlorid (Semenow, *Ж.* 23, 434). — Grofse, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 100—101°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Wasser und Aether, löslich in warmem $CHCl_3$. Verflüchtigt sich leicht mit Wasser-

dämpfen. Geht schon bei 70° in das Anhydrid über. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in Methylitakonsäure um. Wird von Natriumamalgam in Aethylbernsteinsäure übergeführt. — $Ca.C_6H_6O_4 + H_2O$. Blättchen. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nädelchen. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. Krystallisirt (aus heifsen Lösungen) auch mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Nadeln (S.). — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nädelchen.

Anhydrid $C_6H_6O_3$. Flüssig. Siedep.: 142° bei 66 mm (SEMENOW).

8. ***2-Methyl-3-Pentendisäure, Methylglutakonsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methyldicarboxylglutakonsäuretetraäthylester $CH_3.C(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ (dargestellt aus der Natriumverbindung von Dicarboxylglutakonsäure-Tetraäthylester und Methyljodid) mit konc. alkoholischen Kali (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 259). — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

9. ***Methylitakonsäure*** $CH_3.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe Methylcitrakonsäure. Entsteht auch beim Erhitzen von Methylcitrakonsäure mit wenig Wasser auf 150° (FRÄNKEL, *A.* 255, 36; SEMENOW, *Ж.* 23, 437). Man wäscht das Rohprodukt mit $CHCl_3$ und krystallisirt es aus Wasser um. — Prismen. Schmelzp.: 166—167°. Nich flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in $CHCl_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Wandelt sich, bei der Destillation, theilweise in Methylcitrakonsäure um. Liefert mit Natriumamalgam Aethylbernsteinsäure. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heifsem. — $Ba.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

10. ***Allylmalonsäure, 4-Pentensäure-2-Methylsäure*** $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 168). — Trikline (HAUSHOFER, *J.* 1884, 1160), monokline (LIWEH, *J.* 1886, 1370) Prismen (HJELT, *A.* 216, 52). Schmelzp,: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Mol. Verbrennungswärme = 638,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 417). Löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure unter Bildung von höchst unbeständiger γ-Brompropylmalonsäure $CH_3.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$. Wird die Lösung verdunstet, so tritt Zerlegung in HBr und das Anhydrid der Oxypropylmalonsäure $C_6H_{10}O_5$ ein. — $Ca.C_6H_6O_4$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei 100° vollständig.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 222—223° (kor.); 193,5—194,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,01397 bei 15°; 1,00620 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 538).

11. ***Dimethylfumarsäure (Pyrocinchonsäure, Pyrocamphresinsäure, Metacamphresinsäure, Dimethylbutendisäure)*** $\begin{matrix}CH_3.C.CO_2H\\ \vdots\\ CH_3.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid entsteht bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1151; vgl. *A.* 173, 107; WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 608). $C_7H_6O_5 = C_6H_6O_3 + CO_2$. Bei der Oxydation von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure (ROSER, *B.* 15, 293, 2013). Entsteht, neben Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure, bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. α_2-Dichlorpropionsäure mit 2 Thln. Silber (dargestellt durch Erwärmen von 1 Thl. AgCl mit 2 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. = 1,35 und Glykose) auf 180° (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 829). Man kocht das Produkt mit Benzol, lässt erkalten, verdunstet die filtrirte Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasser. Entsteht auch aus α_2-Dibrompropionsäure und Silber (O., B., *B.* 18, 836). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von α-Brompropionsäureäthylester mit Silberpulver (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 64). Beim Kochen von Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure $CH_3.CCl(CO_2H).CCl(CO_2H).CH_3$ mit Silberpulver und Benzol (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 849). Beim Behandeln von Anti- oder Para-s-Dimethylbernsteinsäure mit Brom (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 646; ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 653). Beim Erhitzen des Anhydrids der βγ-Dicarboxyl-γ-Valerolaktonsäure auf 180° (RACH, *A.* 234, 44).

$\overbrace{CH_3.C(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO}^{O} = C_6H_6O_3 + CO_2 + H_2O$. Bei der Destillation von s-Dimethyläpfelsäure (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 300). Beim Erhitzen eines Gemisches aus Brenztraubensäure, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110° (FITTIG, PARKER, *A.* 267, 204). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Terebinsäure wird destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherschicht mit Natron behandelt. Die alkalische Lösung säuert man an und destillirt sie mit Wasser. Die übergehenden Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt (ROSER, *B.* 15, 1318). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig; aus den Salzen abgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid über. Das Natronsalz giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Salze: Otto, Beckurts, *B.* 18, 832. — $Na_2.C_6H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Blumenkohlartige Massen; wird aus der koncentrirten wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, kleisterartig gefällt und hält dann $^1/_2 H_2O$. — Ca.Ā. Blättchen. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (Roser; W., B.). — Ba.Ā. Perlmutterglänzende Blättchen. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (Fittig, Parker). — Ag_2.Ā. Voluminöser Niederschlag. Liefert bei der trockenen Destillation das Anhydrid (Roser).

Diäthylester. Durch Behandeln des Anhydrids mit Alkohol und HCl (Roser). Siedep.: 235—240°.

Anhydrid $C_6H_6O_3$. Grofse, weiche, perlmutterglänzende Blättchen oder trimetrische Tafeln (aus Wasser) (Brezina, *M.* 3, 609; Fock, *J.* 1882, 879). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 223° (Roser). Sublimirt sehr leicht; schon beim Liegen an der Luft. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmeckt sehr süfs. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$, Benzol, Alkohol und Aether. Wird von koncentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Wird von PCl_5 und Acetylchlorid nicht angegriffen. Geht mit Alkalien in Berührung sofort in die Säure über. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Pyrocinchonimid. Brom wirkt erst in der Wärme ein; erhitzt man das Anhydrid mit Brom und Wasser, im Rohr, auf 100°, so entsteht Dibromessigsäure. Wird von Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220° in s-Dimethylbernsteinsäure und die isomere Methyläthylmalonsäure umgewandelt. Beim Erwärmen des Anhydrides mit Wasser und Zinkpulver entstehen s-Dimethylbernsteinsäure und dimethylfumarsaures Zink (O., B.).

12. ***s-(p-)Tetrylendicarbonsäure, Homoitakonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ CO_2H.\dot{C}H.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel α-Aethylmilchsäure und Aethylmilchsäureester, bei der Einwirkung von trocknem Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureäthylester (Markownikow, Krestownikow, *A.* 208, 333). $2C_3H_4ClO_2.C_2H_5 - 2HCl = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. — Die freie Säure wird durch Kochen des Diäthylesters mit rauchender Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 170 bis 171°. Sublimirt in feinen Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 17—20° in 26 Thln. kalten Wassers (Markownikow, *Ж.* 22, 279). In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wandelt sich bei der Destillation theilweise in das Anhydrid der o-Tetrylendicarbonsäure um. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom werden CO_2 und HBr gebildet. Verbindet sich nicht mit HBr oder HJ. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Das Silbersalz liefert mit Acetylchlorid ein Anhydrid $C_4H_6(CO_2.C_2H_3O)_2$, das bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und das Anhydrid der isomeren o-Säure zerfällt. — Die Salze krystallisiren meist schwer.

Das Natriumsalz ist ein Syrup. — $Pb.C_6H_6O_4 + {^1/_2}H_2O$. Krystallrinden; einmal ausgeschieden, löst sich das Salz sehr schwer in Wasser. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_6O_4(CH_3)_2$. Siedep.: 220° (Markownikow, Krestownikow).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230° (M., K.).

13. ***o-Tetrylendicarbonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) und Wasser (Markownikow, *Ж.* 22, 285). — Rhomben oder Prismen. Schmelzp.: 138—139°. Siedet, unter Anhydridbildung, bei 252°. 1 Thl. löst sich bei 21° in 2,9 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, sehr schwer in absol. Aether. — $Ba.C_6H_6O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 150 Thln. kalten Wassers; in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Ag_2.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_6H_6O_3 = \begin{matrix} CH_2.CH.CO \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *D.* Man übergiefst s-tetrylendicarbonsaures Silber mit absol. Aether, fügt allmählich (weniger, als die theoretische Menge) Acetylchlorid hinzu, erwärmt 5 Stunden lang am Kühler und filtrirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel unterwirft man der fraktionnirten Destillation (Markownikow, *Ж.* 22, 282). Dasselbe Anhydrid entsteht auch, in geringer Menge, bei der Destillation der s-Tetrylendicarbonsäure (Schmelzp.: 170°) (M.). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Siedep.: 254—255° (kor.). Schwer löslich in Aether.

14. ***1,1-Tetramethylendicarbonsäure*** $CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht, wenn man in eine abgekühlte Lösung von (14,5 g) Natrium in (160 g)

absolutem Alkohol ein Gemisch von (100 g) Malonsäurediäthylester und (64 g) Trimethylenbromid einträgt (W. H. PERKIN, *Soc.* 51, 2). Man gießt die völlig neutral reagirende Flüssigkeit in das 2—3fache Vol. Wasser, sättigt mit NaCl, schüttelt mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung ab. Der Rückstand wird im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und destillirt. Durch Erwärmen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man das Kaliumsalz der Säure, aus welchem man, durch H_2SO_4 und Aether, die freie Säure isoliren kann. — Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 5) Prismen (aus Aether oder Benzol). Schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen, bei 154—156°. Leicht löslich in Wasser, mäßig leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, spärlich in Ligroïn. Mol. Verbrennungswärme = 642,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 486). Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 705. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Tetramethylencarbonsäure. Wird von Brom oder HBr, in der Kälte, nicht angegriffen. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, keine CO_2 (FRANCHIMONT, *B.* 19, 1051). — Salze: PERKIN. — $Ba.C_6H_6O_4 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4, im Vakuum getrocknet). Amorpher Niederschlag, der bei heftigem Schütteln krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blaue Nadeln. $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 220—221° bei 720 mm; spec. Gew. = 1,05328 bei 9°; = 1,04817 bei 15°; = 1,04051 bei 25° (PERKIN). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 51, 4; magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 51, 4. Riecht campherartig.

15. ***1,2-Tetramethylendicarbonsäure (Aethylenbernsteinsäure)*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.CO_2H. \end{matrix}$ *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylentetracarbonsäure über den Schmelzpunkt (PERKIN, *Soc.* 51, 22). $\begin{matrix} CH_2.C(CO_2H)_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}(CO_2H)_2 \end{matrix} = 2CO_2 + C_6H_8O_4$. — *D.* Man erhitzt Tetramethylentetracarbonsäure mit etwas Wasser, im Rohr, auf 180—200°. Zur Reinigung stellt man aus der Säure (mit Alkohol und HCl) den Diäthylester dar, destillirt diesen im Vakuum, verseift ihn hierauf mit alkoholischem Kali und behandelt das Kaliumsalz mit verd. H_2SO_4 und Aether. — Federähnliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (P.), 138° (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 480). Geht bei 300° in das Anhydrid über. Mol.-Verbrennungswärme = 642,5 Cal. (ST., KL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Oxalsäure oxydirt. — Die ammoniakalische Lösung der Säure scheidet mit $BaCl_2$, erst beim Kochen, sechsseitige Tafeln des schwer löslichen B a r y u m s a l z e s ab (charakt.). — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_8(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 238—242° bei 720 mm (PERKIN).

Anhydrid $C_6H_6O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 300° (PERKIN, *Soc.* 51, 25). Krystalle. Schmelzp.: 76—78°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Wird von kaltem Wasser sehr langsam in Tetramethylendicarbonsäure umgewandelt.

16. ***Anhydro-δ-Oxy-α-Methylglutarsäure*** $C_6H_8O_4 + H_2O$. *B.* Bei der Destillation von δ-Oxy-α-Methylglutarsäure im Vakuum (WEIDEL, *M.* 11, 513). — Schwach glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 133,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Benzol. Wird von Natriumamalgam in α-Methylglutarsäure umgewandelt.

17. ***Diakrylsäure.*** *B.* Die paradipimalsauren Salze $Me'_2.C_6H_8O_5$ gehen bei 200 bis 250° in Diakrylate $Me'_2.C_6H_6O_4$ über. Letztere nehmen an feuchter Luft begierig Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über (WISLICENUS, *A.* 174, 293).

$Na_2.C_6H_6O_4$. Amorph, sehr zerfließlich. — $Ca.C_6H_6O_4$. Lässt sich auch durch Erhitzen von hydrakrylsaurem Calcium $Ca(C_3H_5O_3)_2$ auf 220° darstellen. — $Ba.C_6H_6O_4$.

18. Die S. 506 beschriebene ***Parakrylsäure*** $C_3H_4O_2$ (aus β-Jodpropionsäure) ist vielleicht $C_6H_8O_4 = CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ zusammengesetzt (BAEYER, *B.* 18, 680).

19. ***Säure*** $C_6H_8O_4$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 5 g Saccharon $C_6H_8O_6$ mit 40 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 g rothem Phosphor (KILIANI, *A.* 218, 368). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Löslich in Wasser und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Entfärbt Bromwasser schon in der Kälte. Zweibasische Säure.

4. Säuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Propylfumarsäure, Aethylmesakonsäure, 2-Hexensäure-3-Methylsäure*** $\begin{array}{l} C_3H_7.C.CO_2H \\ H.C.CO_2H \end{array}$. *B.* Durch aufeinander folgendes Behandeln von Propylacetessigsäureäthylester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 489; SEMENOW, *Ж.* 23, 438). — Blättchen. Schmelzp.: 172,5—173°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht, durch Erhitzen mit Acetylchlorid, in Aethylcitrakonsäureanhydrid über. — $Ca.C_7H_8O_4 + 2(?)H_2O$. Prismen. Scheidet sich, beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung, in Nadeln aus. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln.

2. ***Aethylcitrakonsäure.*** *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Aethylmesakonsäure mit 1 Thl. Acetylchlorid auf 100° (SEMENOW, *Ж.* 23, 439). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 92—94°. — $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallpulver.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. Flüssig. Siedep.: 152—153° bei 68 mm (S.).

Aminsäureester $C_9H_{15}NO_3 = NH_2.C_7H_8O_2.CO_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (DEMARÇAY).

Amid $C_7H_{12}N_2O_2 = C_7H_8O_2(NH_2)_2$. Schmilzt unter Zersetzung bei 214—215° (D.).

3. ***Aethylitakonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen von Aethylcitrakonsäure mit Wasser auf 150° (SEMENOW, *Ж.* 23, 440). — Blättchen. Schmelzp.: 164—165°. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

4. ***Aethylglutakonsäure, 4-Hexen-6-Säure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CH{:}CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Aethyldicarboxylglutakonsäuretetraäthylester mit alkoholischem Kali (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 23, 3182). $(CO_2.C_2H_5)_2.C{:}CH.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2 + 6KOH = K_2.C_7H_8O_4 + 4C_2H_5.OH + 2K_2CO_3$. Krystallinisch. Schmelzp.: 118—120°. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Niederschlag.

5. ***Methyläthylmaleïnsäure, 2-Methyl-2-Pentensäure-3-Methylsäure*** $\begin{array}{l} CH_3.C.CO_2H \\ C_2H_5.C.CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Lösen des Anhydrids (s. u.) in Natronlauge (FITTIG, PARKER, *A.* 267, 214). — Geht, aus ihren Salzen abgeschieden, in das Anhydrid über. — $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Blättchen. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A}$. Glänzende Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag; Blättchen (aus Wasser).

Anhydrid $C_7H_8O_3 = \begin{array}{l} CH_3.C.CO \\ C_2H_5.C.CO \end{array} \!\!> O$. *B.* Beim Erhitzen von s-Methyläthylbernsteinsäureanhydrid mit Brom und $CHCl_3$ auf 90—100° (BISCHOFF, *B.* 23, 3422). Bei 24stündigem Erhitzen auf 140° von (30 g) Brenztraubensäure mit (60 g) brenzweinsaurem Natrium und (36 g) Essigsäureanhydrid (FITTIG, PARKER, *A.* 267, 214). Bei der Destillation von s-Methyläthyläpfelsäure (MICHAEL, TISSOT, *B.* 24, 2545; *J. pr.* [2] 46, 303). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 237° (i. D.) (B.); 122° bei 30 m (M., T.). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w.

6. ***Terakonsäure, 2-Methyl-2-Penten-5-Säure-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.C{:}C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der trockenen Destillation der isomeren Terebinsäure (GEISLER, *A.* 208, 50). Terebinsäureester $C_7H_9O_4.C_2H_5$ wandelt sich, durch Auflösen von (einem Atom) Natrium, glatt in Terakonsäuremonoäthylester um. Löst man das Produkt in Wasser und setzt HCl hinzu, so fällt der ölige Monoäthylester aus (W. ROSER, *A.* 208, 53). Derselbe Monoäthylester entsteht auch beim Behandeln von Terebinsäureester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (ROSER, *A.* 220, 255). Beim Digeriren von Brompimelinsäure mit alkoholischem Kali (SCHLEICHER, *A.* 267, 130). — Grofse, trikline Krystalle (aus Aether); glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 161—163°. Molek.-Verbrennungswärme = 796,1 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4. 484). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und ein öliges, bei 270—280° unter geringer Zersetzung siedendes **Anhydrid**, das von Wasser langsam in Terakonsäure zurückverwandelt wird. Mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure längere Zeit in Berührung, geht Terakonsäure wieder in Terebinsäure über. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure oder beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 50%) auf 100°. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Brom erzeugt, in Gegenwart von Wasser (aber nicht von CS_2), Bromterebinsäure. Ebenso wirkt Chlor.

Salze: GEISLER. — $Ca.C_7H_8O_4$. Terakonsaures Ammoniak giebt mit $CaCl_2$, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, einen pulverigen Niederschlag, der, einmal ausge-

schieden, sich selbst in heifsem Wasser sehr wenig löst. — Ba.Ā. Terakonsaures Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ in der Kälte, selbst bei längerem Stehen, keinen Niederschlag; beim Erwärmen scheidet sich aber sehr bald alles Baryumsalz in glänzenden Krystallen ab, die sich in heifsem Wasser sehr wenig lösen. — Ag_2.Ā. Nadeln oder Krusten. Ziemlich leicht löslich (ROSER).

Monoäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. Bildung des Natriumsalzes s. die freie Säure (ROSER). — Flüssig. Nicht destillirbar. Etwas löslich in Wasser. — $Na.C_9H_{13}O_4$. Kleine Nadeln (aus wasserfreiem Aether). — $Ag.C_9H_{13}O_4$. Nadeln. Wird durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten. Aeufserst unbeständig.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FROST, *A.* 226, 365). — Bleibt bei -20^0 flüssig. Siedep.: 254—255° (i. D.).

7. ***Isopropylfumarsäure, 2-Methyl-3-Penten-5-Säure-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Isopropylacetessigsäureester mit (2 Mol.) Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. ***Allylbernsteinsäure, 5-Pentensäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Allyläthenyltricarbonsäure auf 160° (HJELT, *B.* 16, 334). $(CO_2H)_2.C(C_3H_5).CH_2.CO_2H = CO_2 + C_7H_{10}O_4$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure in das isomere Anhydrid der Säure $C_7H_{12}O_5$ umgewandelt. — $Ca.C_7H_8O_4$. Scheidet sich, beim Abdampfen der Lösung, krystallinisch ab und löst sich wieder beim Erkalten. — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und amorph. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Amorph. Schwer löslich.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *B.* Bei der Destillation der Allylbernsteinsäure (HJELT). — Flüssig. Siedep.: 250°. Unlöslich in Wasser.

9. ***Pentamethylendicarbonsäure*** $CH_2\langle{CH_2.CH.CO_2H \atop CH_2.CH.CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Pentamethylentetracarbonsäure $C_9H_{10}O_8$ auf 200—220° (PERKIN, *Soc.* 51, 244). Zur Reinigung stellt man aus der Säure den Diäthylester dar. — *D.:* PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 828. — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Essigäther, heifsem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Mol.-Verbrennungswärme = 775,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 487). Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 705. Destillirt fast unzersetzt. Liefert bei längerem Erhitzen auf 300° ein Anhydrid. — Das charakteristische Calciumsalz fällt in Krystallen nieder beim Kochen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$. Es löst sich nicht wieder beim Erkalten. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Man übergiefst 1 Thl. (rohe) Pentamethylendicarbonsäure mit 3 Thln. absol. Alkohol, der vorher völlig mit Salzsäuregas gesättigt ist, lässt 3—4 Stunden stehen, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über K_2CO_3 getrocknet, dann verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt (PERKIN, *Soc.* 51, 245). — Flüssig. Siedep.: 249—252°.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Pentamethylendicarbonsäure auf 300° (PERKIN, *Soc.* 51, 247) — Krystalle. Schmelzp.: 64—67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn, fast unlöslich in CS_2.

5. Säuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***Propylitakonsäure, 3-Heptensäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Heptylensäure $C_7H_{12}O_2$ und γ-Oxyönanthsäureanhydrid, bei langsamem Destilliren (je 15 g in 1 Stunde) bei 240° von Propylparakonsäure $C_3H_7.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (O—CO) (FITTIG, *A.* 255, 84; 256, 106). Man übersättigt das Destillat mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Sodalösung wird dann mit H_2SO_4 angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt. Den nicht flüchtigen Rückstand übersättigt man mit Soda, dampft stark ein, übersättigt dann mit verd. H_2SO_4 und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der trockene Rückstand mit Chloroform behandelt, wodurch γ-Oxyönanthsäureanhydrid in Lösung geht und Propylitakonsäure ungelöst bleibt. Der Diäthylester entsteht bei 1½ stündigem Erhitzen, am Kühler, von Propylparakonsäureäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (1 Thl. Na, 10 Thle. absol. Alkohol) (FITTIG, SCHMIDT, *A.* 256, 106). — Kleine, glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in warmem Aether. Natriumamalgam erzeugt Butylbernsteinsäure; rauchende Bromwasserstoffsäure

ist bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung. Brom erzeugt die bei 124—124,5° schmelzende Propakonsäure $C_3H_7.CH.C(CO_2H):\dot{C}H$ (?) (−O—CO). — $Ba.C_8H_{10}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, glasglänzende Krystalle.

2. ***Isobutylfumarsäure, 5-Methyl-2-Hexensäure-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Isobutylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser.

3. ***Xeronsäure, 3-Hexen-3,4-Dimethylsäure*** $\frac{C_2H_5.C.CO_2H}{C_2H_5.\dot{C}.CO_2H}$. *B.* Xeronsäureanhydrid entsteht beim anhaltenden Kochen von Citrakonsäureanhydrid, daher auch schon bei der Destillation der Citronensäure (FITTIG, *A.* 188, 59). Das rohe Anhydrid wird mit Wasserdampf überdestillirt und das Destillat mit Wasser und $CaCO_3$ gelinde digerirt. Man filtrirt und erhitzt zum Sieden, wobei xeronsaures Calcium niederfällt. Das Anhydrid entsteht, neben anderen Körpern, bei 70—80stündigem Kochen von α_2-Dibrombuttersäure mit Silberpulver und Benzol (OTTO, *A.* 239, 277). — Die freie Säure existirt nicht; aus den Salzen wird, durch Mineralsäuren, ihr Anhydrid in Freiheit gesetzt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Auch mit Brom verbindet sie sich nicht. Wird von HJ zu Diäthylbernsteinsäure reducirt. Bei der Oxydation des Calciumsalzes mit Chromsäuregemisch entsteht Propionsäure (ROSER, *B.* 15, 2012).

$Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$ (charakteristisches Salz). Neutrales xeronsaures Ammoniak giebt mit Chlorcalcium, erst beim Kochen, einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das gefällte Salz löst sich beim Erkalten kaum auf. Bei 130—140° entweicht nur $^1/_2H_2O$. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + ^1/_2H_2O$. Dem Calciumsalze ähnlich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. *B.* Siehe die Säure. Beim Erhitzen von s-Diäthylbernsteinsäureanhydrid mit Brom und $CHCl_3$ auf 90—100° (BISCHOFF, *B.* 23, 3423). — Erstarrt nicht bei —18° (FITTIG). Siedep.: 242° (i. D.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwerer als Wasser. Löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. ***Methylallylbernsteinsäure, 2-Methyl-5-Hexensäure(1)-3-Methylsäure*** $\frac{CH(CH_3).CO_2H}{\dot{C}H(C_3H_5).CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Methylallyltricarbonsäure auf 150° entstehen zwei isomere Methylallylbernsteinsäuren (HJELT, 25, 490).

a. ***Para-Säure.*** Lange Prismen. Schmelzp.: 147—148°. Elektrisches Leitungsvermögen: COLLAN, *B.* 25, 491. Löst sich in 66 Thln. Wasser von 200°. Liefert bei 170° das Anhydrid der Mesosäure. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulver.

b. ***Meso-Säure.*** Kleine Nadeln. Schmelzp.: 86—87° (HJELT). Elektrisches Leitungsvermögen: COLLAN, *B.* 25, 491. Löst sich in 27 Thln. Wasser. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

5. ***Methylpentamethylendicarbonsäure*** $CH_2\langle{}^{CH_2.CH.CH_3}_{CH_2.\dot{C}(CO_2H)_2}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 13 g Natrium in 130 g absol. Alkohol, erst mit 91 g Diäthylmalonat und dann, unter guter Kühlung, mit 65 g 1,4-Dibrompentan $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 193). Man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali (3 Mol.), verjagt den Alkohol, säuert den Rückstand mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 173—175°, dabei in CO_2 und Methylpentamethylencarbonsäure zerfallend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickflüssig. Siedep.: 243—244° (COLMAN, PERKIN).

6. ***1,3-Hexamethylendicarbonsäure*** $CO_2H.CH\langle{}^{CH_2 \quad - \quad CH_2}_{CH_2.CH(CO_2H)}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hexamethylentetracarbonsäure auf 200—220° entstehen zwei isomere Hexamethylen-1,3-Dicarbonsäuren, die man in viel Wasser löst und mit $CaCO_3$ neutralisirt. Beim Einengen der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der I^{cis}-Säure (PERKIN, *Soc.* 59, 808).

a. *Γcis-Säure* $\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH.CO_2H \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ H.C.CO_2H \end{array}$. Nadeln. Schmelzp.: 161—163°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Benzol, mäſsig in Aether, schwer in Ligroïn. Geht, durch Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, theilweise in die Γcis trans-Säure über. — $Ca.C_8H_{10}O_4 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich. Krystallisirt auch mit H_2O in Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid (PERKIN, *Soc.* 59, 812). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 187—189°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, äuſserst leicht in $CHCl_3$.

b. *Γcis trans-Säure* $\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH.CO_2H \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ CO_2H.C.H \end{array}$. Nadeln. Schmelzp.: 118—120° (P., *Soc.* 59, 814). Geht, durch Erhitzen mit konc. HCl, theilweise in die Γcis-Säure über. Mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid der Γcis-Säure. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

7. *Säure* $C_8H_{12}O_4$. *B.* Der Diäthylester entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf α-Brombuttersäureäthylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 348). — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 250—253° (M., K.).

6. Säuren $C_9H_{14}O_4$.

1. *Isobutylitakonsäure, 2-Methyl-4,7-Heptensäure-5-Methylsäure* $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Isobutylparakonsäure $C_4H_9.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (mit O—CO-Brücke) (SCHNEEGANS, *A.* 255, 107). Beim Erhitzen, am Kühler, von (20 g) Isobutylparakonsäureäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (1 Thl. Na, 10 Thle. absol. Alkohol) (FITTIG, KRÄNCKER, *A.* 256, 97). Man erwärmt 2—3 Stunden lang, destillirt dann den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure neutralisirt man, in der Kälte, mit $CaCO_3$ und kocht dann auf, wobei sich isobutylitakonsaures Calcium abscheidet. — Undeutliche Krystalle (aus heiſsem Wasser). Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Aufkochen mit konc. Salzsäure oder mit Schwefelsäure kaum verändert. Auch Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Brom erzeugt Isobutakonsäure $C_4H_9.CH.C(CO_2H):CH$ (mit O—CO-Brücke). — $Ca.C_9H_{12}O_4$. Pulveriger Niederschlag. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in heiſsem. — $Ba.\bar{A}$. Gleicht dem Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 268° (FITTIG, KRÄNCKER).

2. *Aethylallylbernsteinsäure, 6-Hepten-3,4-Dimethylsäure* $\begin{array}{l} CH(C_2H_5).CO_2H \\ CH(C_3H_5).CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylallyltricarbonsäure auf 150° entstehen zwei isomere Aethylallylbernsteinsäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation aus Wasser trennt (HJELT, *B.* 25, 489). Zuerst scheidet sich die Para-Säure aus.

a. *Para-Säure.* Rhombische Blätter. Schmelzp.: 163—166°. Löst sich bei 20° in 110 Thln. Wasser (HJ.). Beim Erhitzen entsteht wesentlich das Anhydrid der Mesosäure.

b. *Meso-Säure.* Kleine trikline Tafeln. Schmelzp.: 108—111°; löst sich in 37 Thln. Wasser (HJ.).

3. *Methylhexamethylendicarbonsäure* $\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH.CH_3 \\ CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2 \end{array}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Versetzen einer erkalteten Lösung von 4,4 g Natrium in 50 g absol. Alkohol erst mit 30 g Diäthylmalonat und dann mit 21 g 1,5-Dibromhexan $CH_3.CHBr[CH_2]_3.CH_2Br$ (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 206). Man kocht 5 Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Den Rückstand fraktionnirt man im Vakuum und kocht den erhaltenen Ester 6 Stunden lang mit (4 Mol.) alkoholischem KOH. — Krystall-

krusten (aus Wasser). Schmilzt gegen 147°, dabei theilweise in CO_2 und Methylhexamethylencarbonsäure zerfallend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

4. ***Pyrocamphensäure*** $C_5H_{10}\langle{}^{CH.CO_2H}_{CH.CO_2H}$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Isopyrocamphensäure, beim Destilliren von Camphensäure $C_{10}H_{14}O_6$ (MARSH, GARDNER, *Soc.* 59, 650). Beim Umkrystallisiren des Destillates aus Alkohol scheidet sich zunächst das Anhydrid aus. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 209°. — $Ba.C_9H_{12}O_4 + H_2O$ (bei 120°). Büschel; sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_9H_{12}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (M., G.).

5. ***Isopyrocamphensäure*** $C_9H_{14}O_4$. *B.* Siehe Pyrocamphensäure (MARSH, GARDNER). — Körner (aus Wasser). Schmelzp.: 157°. Geht, bei der Destillation, theilweise in Pyrocamphensäureanhydrid über.

7. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***Camphersäure*** $\frac{CH_2.C(CH_3).CO_2H}{CH_2.C(C_3H_7).CO_2H} = \frac{CH_2.C(OH,CO_2H).CO}{CH_2\ .\ CH(C_3H_7)\ .\ CH_2}$ (?). a. ***Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure.*** *B.* Bei anhaltendem Kochen von Campher $C_{10}H_{16}O$ (LAURENT, *A.* 22, 135) oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit koncentrirter Salpetersäure. — *D.* Man erhitzt 150 g Campher (50 Stunden lang) im Wasserbade mit 2 l Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,27 (2 Vol. käufliche Säure und 1 Vol. Wasser) in einem Kolben (von 8 Pfund Inhalt), an den ein Glasrohr vermittelst Gypsbrei angefügt ist. Sind die Dämpfe im Glasrohr nur noch schwach gefärbt, so koncentrirt man den Kolbeninhalt, bindet die ausgeschiedene Säure an Natron, zerlegt das Salz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (WREDEN, *A.* 163, 323). Nach MAISSEN (*J.* 1880, 880) eignet sich zur Darstellung von Camphersäure ganz besonders der Rückstand von der Borneoldarstellung (aus Campher mit Natrium und Toluol). 300 g dieses Rückstandes werden mit 800 g roher Salpetersäure und 200 g H_2O einige Tage lang am Rückflusskühler erhitzt.

Blättchen oder Säulen; monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 640). Schmelzp.: 187° (kor.) (RIBAN; vgl. FITTIG, TOLLENS, *A.* 129, 372; KACHLER, *A.* 197, 92). Spec. Gew. = 1,193 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Molekulare Verbrennungswärme = 1249,7 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 384; 23, 219); = 1243,7 (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 489). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 402. Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen hängt vom Lösungsmittel ab. Für eine Lösung von 15 Gewichtsprocenten ist bei 20° $[\alpha]_D$ = 46,66 für Essigsäure, 47,35 für absol. Alkohol, 50,81 für Aceton (HARTMANN, *B.* 21, 223). Für p Gewichtsprocente Camphersäure gilt für die Lösung in absol. Alkohol bei 20° $[\alpha]_D$ = 45,921 + 0,04904.p (H.). Molekularbrechungsvermögen = 85,30 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349). Neutralisationswärme (durch 2 Mol. NaOH) = 26,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 198); 27,081 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 163). Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser. Elektrolyse von camphersaurem Kalium: BOURGOIN, *J.* 1868, 570. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht Camphersäure in Mesocamphersäure über. Bei 280° entsteht eine neue Säure, wahrscheinlich Paracamphersäure (JUNGFLEISCH, *J.* 1873, 631). Erhitzt man Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf 200°, so entstehen die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16}, neben CO und CO_2 (WREDEN, *A.* 187, 169). $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{16} + 2CO_2 = C_8H_{14} + H_2O + CO_2 + CO$. Bei zwölfstündigem Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm destillirter Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14}. Wendet man auf je 4 g Camphersäure 8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gew. = 1,7) an, so entsteht Hexahydroisoxylol C_8H_{16}; ebenso mit bei 0° gesättigter Säure beim Erhitzen auf 130° (WREDEN, *A.* 187, 156). Beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° entstehen: CO, C_8H_{14} (Siedep.: 119°) und ein bei 250° siedendes Oel (spec. Gew. = 0,889 bei 21°) (GILLE, *Gm.* 7, [1] 411). Bei der Destillation von Camphersäure oder campheraminsaurem Ammoniak mit Chlorzink wird Tetrahydroisoxylol, bei der Destillation des Ammoniaksalzes mit Phosphorsäure Camphotereben $C_{20}H_{32}$, neben wenig Tetrahydroisoxylol, gebildet (BALLO, *A.* 197, 322). Beim Erwärmen von Camphersäure mit koncentrirter Schwefelsäure entstehen CO und Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6$. Durch anhaltendes Kochen mit koncentrirter Salpetersäure geht Camphersäure in Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ über. Beim Erhitzen von Camphersäure oder deren Anhydrid mit Brom, im Rohr, entstehen zunächst Additionsprodukte und bei weiterem Erhitzen Bromcamphersäure, resp. deren Anhydrid (WREDEN, *A.* 163, 330). Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (MEYER, *B.* 3, 118). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Buttersäure, Pimelinsäure und eine Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 145,

205). Destillirt man Camphersäure mit Natronkalk bei niederer Temperatur, so entsteht Camphersäureanhydrid, in höherer Temperatur tritt Spaltung in CO_2 und Phoron $C_9H_{14}O$ ein (MEYER, *B.* 3, 117). Camphersaurer Kalk zerfällt beim Destilliren in $CaCO_3$ und Phoron (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 263). Camphersaures Blei zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, neben sehr wenig Phoron (BOUCSEIN, *J.* 1855, 470). Camphersaures Kupfer spaltet sich bei 200° in Camphersäureanhydrid, Wasser und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 105°) (MOITESSIER, *J.* 1866, 410). $Cu.C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2 + Cu$.

Löslichkeit der Camphersäure. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0,625 Thle. Säure (BOURGOIN, *J.* 1868, 571). Löslich in 10—12 Thln. kochendem Wasser (BOUILLON, BUCHHOLZ, KOSEGARTEN). Löslich in 0,89 Thln. Weingeist bei 15,5° und in 0,68 Thln. bei 62,5° (BRANDES, *Berz. J.* 4, 193). Unlöslich in CS_2.

Die Camphersäure vereinigt sich, direkt, äufserst langsam mit Alkoholen. Bei Versuchen mit Isobutylalkohol fand MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 529), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung nur = 9,56 beträgt, und der Grenzwerth erst nach über 50stündigem Erhitzen erreicht wird.

Salze: BRANDES; KEMPER, *J.* 1862, 270; 1864, 402. Drehungsvermögen der camphersauren Salze: HARTMANN, *B.* 21, 224. Bezeichnet p den Gewichtsprocentgehalt an wasserfreiem Salz, so ist bei 20° für:

$(NH_4)_2.C_{10}H_{14}O_4$ $[\alpha]_D$	= 16,447 + 0,14242 p. (p = 11—37)
$Li_2.C_{10}H_{14}O_4$	= 17,750 + 0,23257 p. (p = 13—25)
$Na_2.C_{10}H_{14}O_4$	= 14,778 + 0,21288 p. (p = 11—37)
$K_2.C_{10}H_{14}O_4$	= 13,081 + 0,13994 p. (p = 19—43)
$Mg.C_{10}H_{14}O_4$	= 17,824 + 0,18779 p. (p = 8—16)
$Ca.C_{10}H_{14}O_4$	= 16,457 + 0,12276 p. (p = 3—6)
$Ba.C_{10}H_{14}O_4$	= 10,908 + 0,12980 p. (p = 18—36).

$NH_4.C_{10}H_{15}O_4 + 3H_2O$ (?) (MALAGUTI). — $(NH_4)_2.C_{10}H_{14}O_4$. — $Li_2.C_{10}H_{14}O_4$. Pulver, löslich in 1 Thl. Wasser (K.). Hält 5 H_2O (HARTMANN). — $Na_2.C_{10}H_{14}O_4$. Undeutliche, zerfliefsliche Krystalle. Einfluss verschiedener Mengen Natron auf das Drehungsvermögen der Camphersäure: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 235, 157. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Zerfliefslich. — $Mg.C_{10}H_{14}O_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in 2,5 Thln. Wasser von 20°. Krystallisirt auch mit $12H_2O$ und mit $13\frac{1}{2}H_2O$ (K.). — $Ca.(C_{10}H_{15}O_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in grofsen Säulen und mit $7H_2O$ in Krusten. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, löslich in 12 bis 15 Thln. Wasser (K.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$ (K.). — $Sr.C_{10}H_{14}O_4$ (EDWARDS, *Am.* 10, 235). — $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$. Säulen, löslich in 50 Thln. siedendem und in 120 Thln. kaltem Wasser (K.). — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, löslich in 1 Thl. Wasser. — $Zn.C_{10}H_{14}O_4$. Schwerlösliches Pulver (K.). — $Hg.C_{10}H_{14}O_4$ (bei 100°). Niederschlag (MANNING, *Am.* 10, 234). — $Al_2(C_{10}H_{14}O_4)_3$ (bei 100°). Unlöslich in Wasser (EDWARDS, *Am.* 10, 235). — $Pb.C_{10}H_{14}O_4$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cr_2(C_{10}H_{14}O_4)_3$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag (MANNING). — $Mn.C_{10}H_{14}O_4$ (bei 100°). Camphersaures Kalium giebt mit $MnSO_4$, erst beim Kochen, einen Niederschlag, der sich beim Erkalten löst (MANNING, *Am.* 10, 233). — $Ni.C_{10}H_{14}O_4$ (EDWARDS, *Am.* 10, 235). — $Cu.C_{10}H_{14}O_4$. Hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$.

Monomethylester (**Methylcamphersäure**) $C_{11}H_{18}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.CH_3$. a. ***al-Methylester*** $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.CH_3$. *B.* Beim Kochen des al-Methyl-o-Aethylesters oder des Dimethylesters mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (von 16%) (BRAUNSCHWEIG, *B.* 25, 1806; HALLER, *B.* 25 [2] 665). — Lange Spiefse (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 86—87°. $[\alpha]_D = +43°55'$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Liefert mit Phenylcarbimid einen Körper $C_{22}H_{34}O_7$ (Schmelzp.: 62°).

b. ***o-Methylester*** $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Camphersäure mit Alkohol und HCl (BRAUSCHWEIG; LOIR, *A. ch.* [3] 38, 483; HALLER, *B.* 25 [2] 665). — Rhombische, sphenoïdische, hemiëdrische (OSANN, *B.* 25, 1808) Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 77—78°. Siedep.: 223° bei 21 mm. Zersetzt sich, bei der Destillation an der Luft, in den Dimethylester- und Camphersäure-Anhydrid. $[\alpha]_D = +51°52'$. Liefert mit $C_6H_5.N.CO$ einen bei 78° schmelzenden Körper $C_{22}H_{34}O_7$.

Verbindung $C_{22}H_{34}O_7$. a. ***al-Derivat.*** *B.* Beim Behandeln von al-Camphersäure-Monomethylester mit Phenylcarbimid (HALLER, *B.* 25 [2] 725). — Schmelzp.: 62°; $[\alpha]_D = 81°27'$.

b. ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Camphersäure-Monomethylester und $C_6H_5.N.CO$ (HALLER). — Schmelzp.: 78—79°; $[\alpha]_D = 49°20'$.

Dimethylester $C_{12}H_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3.OH$ und HCl (BR; H.). — Flüssig. Siedep.: 264° bei 738 mm; 149,5° bei 11 mm; 155° bei 15 mm. Spec. Gew. 1,0747 bei 20°/4°. Molek.-Refraktion = 58,07. $[\alpha]_D = +48,16°$.

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.C_2H_5$. a. o- oder *α-Derivat.* *B.* Wie der Monomethylester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 44, 151). Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BRÜHL, *B.* 24, 3409, 3730). — Syrup. Siedep.: 216—219° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,1133 bei 0°; $[\alpha]_D = +39°11'$ (FRIEDEL, B. 25 [2] 107). Spec. Gew. = 1,0998 bei 20°/4°; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei der Destillation in neutralen Ester und Camphersäureanhydrid. Acetylchlorid erzeugt (bei 100°) Camphersäureanhydrid, Essigsäure und C_2H_5Cl. Wird durch Kochen mit verd. Kalilauge verseift. — $Ag.C_2H_5.C_{10}H_{14}O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

b. al- oder *β-Derivat.* *B.* Bei längerem Kochen des Diäthylesters oder des o-Methyl-al-Aethylesters mit 2 Mol. alkoholischem Kali (BRAUNSCHWEIG, *B.* 25, 1802; vgl. FRIEDEL, *B.* 25 [2] 107). — Große, rhombisch-hemimorphe (OSANN, *B.* 25, 1802) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°. Wird von Alkalien viel schwerer verseift als der α-Monoäthylester.

Methyl-Aethylester der Camphersäure $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3O.CO.C_8H_{14}.CO_2.C_2H_5$.

a. *al-Methyl-o-Aethylderivat.* *B.* Aus dem o-Monoäthylester (aus Camphersäure, C_2H_6O und HCl) mit Natriummethylat und CH_3J (BRAUNSCHWEIG, *B.* 25, 1798). — Flüssig. Siedep.: 169,5° bei 33 mm; 276,5—277° bei 746 mm. Spec. Gew. = 1,0548 bei 20°/4°. Molek.-Refraktion = 62,5. $[5]_D = +38,43°$.

b. *o-Methyl-al-Aethylderivat.* *B.* Aus dem Monomethylester (aus Camphersäure, CH_4O und HCl) mit Natriumäthylat und C_2H_5Br (BR., *B.* 25, 1799). — Flüssig. Siedep.: 175° bei 38 mm; 278° bei 747 mm. Spec. Gew. = 1,0647 bei 20°/4°. Molek.-Refraktion = 62,77. $[\alpha]_D = +45,49°$. Beim Kochen mit 2 Mol. alkoholischem Kali entsteht der al-Monoäthylester.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation des Monoäthylesters (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 64, 152). Man löst das Destillat in Alkohol, lässt das Camphersäureanhydrid auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge mit Wasser. Aus dem Monoäthylester mit Natriumäthylat und C_2H_5J (BRÜHL, *B.* 24, 3408). — Flüssig. Siedep.: 285—286°; spec. Gew. = 1,029 bei 16°. Siedep.: 155° bei 12—14 mm; spec. Gew. = 1,0495 bei 0°; $[\alpha]_D = +37°42'$ (FRIEDEL, *B.* 25 [2] 107). Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3728. Unlöslich in Wasser. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen (MEYER, *B.* 3, 118). Beim Erhitzen mit trockenem Brom auf 120° entsteht Camphersäureanhydrid.

Tetrachlordiäthylester $C_{14}H_{20}Cl_4O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_3Cl_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Camphersäurediäthylester (MALAGUTI, *A. ch.* 70, 360). — Oelig. Spec. Gew. = 1,386 bei 14°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Essigsäure, Camphersäure und Alkohol.

Camphersäurechlorid (Camphorylchlorid) $C_{10}H_{14}O_2.Cl_2$. *D.* Aus Camphersäure und (2 Mol.) PCl_5 (MOITESSIER, *A.* 120, 252). — Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser; wird bei 200° total zersetzt. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser.

Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäure; aus Camphersäure und (1 Mol.) PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294). Beim Lösen von Camphersäure in viel koncentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (WALTER). — *D.* Man kocht Camphersäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1881). Man mengt Camphersäure mit molekularen Mengen Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann zieht man mit kaltem Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus siedendem Alkohol um (MAISSEN, *J.* 1880, 881). — Lange, rhombische (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 86) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°. Siedet oberhalb 270° unzersetzt. Spec. Gew. = 1,194 bei 20,5°. Molek. Verbrennungswärme = 1262,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 385; 23, 221); 1252,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Inaktiv. Geht, beim Kochen mit Wasser, langsam in Camphersäure über. Bildet mit Ammoniak campheraminsaures Ammoniak.

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$. *B.* Camphersäure und ihr Anhydrid verbinden sich beim Erhitzen, im Rohr, mit Brom zu Additionsprodukten $C_{10}H_{16}O_4Br_2$, resp. $C_{10}H_{14}O_3Br_2$, die rubinrothe, lange Prismen bilden und an der Luft in Brom und Camphersäure (oder deren Anhydrid) zerfallen. Erhitzt man längere Zeit, so wird nur Bromcamphersäureanhydrid gebildet (WREDEN, *A.* 163, 330). — *D.* Je 12 g geschmolzenen Camphersäureanhydrids werden mit 20—25 g Brom auf 130° erhitzt, bis die Masse homogen roth geworden ist, und dann bei 115° bis zur Farblosigkeit. Durch zeitweiliges Oeffnen der Röhren wird der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen. Die Krystalle werden abgepresst und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. — Große, trimetrische (GRÜNLING, *A.* 227, 3) Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Aether. Krystallisirt aus siedendem Alkohol (von 95%) unter theilweiser Zersetzung. Geht, beim Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam, in das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ der β-Oxycamphersäure

über. Beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak auf 150° entsteht Oxycamphersäure-Imid $C_{10}H_{15}NO_3$. PCl_5 ist ohne Wirkung.

Camphorylsuperoxyd $C_{10}H_{14}O_4$ (?). *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Baryumsuperoxyd (BRODIE, *A.* 129, 284). — Nur in Lösung bekannt. Bleicht Indigo, entwickelt mit Salzsäure Chlor, entfärbt nicht Uebermangansäure. Zerfällt beim Kochen in Sauerstoff und Camphersäure.

Nach KINGZETT (*Soc.* 45, 93) entstehen bei der Einwirkung von BaO_2 auf Camphersäureanhydrid (in Gegenwart von Wasser) camphersaures Baryum und Wasserstoffsuperoxyd, aber kein Camphorylsuperoxyd.

2. ***Linkscamphersäure.*** *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Campher (aus dem Oel der Matricaria Parthenium L.) mit Salpetersäure (CHAUTARD, *J.* 1863, 556). — Verhält sich ganz wie gewöhnliche Camphersäure, dreht nur eben so viel nach links, wie Letztere nach rechts. Mol. Verbrennungswärme = 1243,9 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 47).

3. ***Inaktive Camphersäure (Paracamphersäure).*** *B.* Beim Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linkscamphersäure in koncentrirter Lösung scheidet sich unter (bis zu 30° betragender) Temperaturerhöhung Paracamphersäure ab. Dieselbe Säure entsteht beim Oxydiren von inaktivem (Lavendelöl-)Campher mit Salpetersäure (CHAUTARD, *A.* 127, 121). — Krystallisirt schwierig. Weniger löslich als die isomeren Säuren. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl.; 100 Thle. Alkohol 33 Thle. und 100 Thle. Aether 28 Thle. Säure. In Chloroform ist sie noch schwerer löslich. Mol. Verbrennungswärme = 1252,3 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 47). — Das Baryumsalz bildet prismatische, in 10 Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 1,03 bei 15° (CHAUTARD, *A.* 127, 124). Beim Zerlegen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine neue inaktive Säure, die pulverförmig, unkrystallisirbar und fast ganz unlöslich ist.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 25 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 4 Thle.; 100 Thle. Alkohol 1,5 Thle. Anhydrid (CHAUTARD). — Eine inaktive (?) Camphersäure entsteht bei der Oxydation von inaktivem, festem Campher (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). — Schmelzp.: 202°. — Das Anhydrid schmilzt bei 223°.

4. ***Mesocamphersäure.*** *B.* Beim Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,6) auf 150—160° oder bei 30stündigem Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 20 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140° (WREDEN, *A.* 163, 328). Bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Camphersäure, neben Sulfocamphersäure (KACHLER, *A.* 169, 179). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, daher in kleiner Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure (KACHLER, *A.* 191, 146). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 180 bis 220° (neben Paracamphersäure?) (JUNGFLEISCH, *B.* 6, 680). Entsteht durch Zusammenbringen von Camphersäure und (linksdrehender) Isocamphersäure (FRIEDEL, *B.* 22 [2] 403). — Krystallisirt undeutlich. Scheidet sich aus Alkohol und Aether als Oel ab. In Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure. Beim Erhitzen entsteht aus Mesocamphersäure gewöhnliches Camphersäureanhydrid. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, ohne in Anhydrid überzugehen. Beim Erwärmen entsteht aber gewöhnliche Sulfocamphersäure. Bei anhaltendem Kochen mit ganz schwacher Salzsäure geht Mesocamphersäure völlig in eine Camphersäure über, die ganz mit der gewöhnlichen übereinstimmt, aber inaktiv ist. — Das Calciumsalz enthält Krystallwasser und krystallisirt in Blättchen.

Ist eine Verbindung von +Camphersäure und —Isocamphersäure.

5. ***Isocamphersäure.*** Mesocamphersäure lässt sich in Rechtscamphersäure und linksdrehende Isocamphersäure zerlegen (FRIEDEL, *B.* 22 [2] 403). Diese bildet quadratische und orthorhombische Krystalle, schmilzt bei 172,5° und löst sich zu 0,38 % in Wasser (von 15,5°). $[\alpha]_D = -46°$.

Isocamphersäureanhydrid krystallisirt (aus Alkohol) in seideglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 221°; Siedep.: 305° (FRIEDEL).

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.C_2H_5$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FRIEDEL, *B.* 25 [2] 107). — Orthorhombische Oktaëder. Schmelzp.: 75°; Siedep.: 195—197° bei 18—20 mm; spec. Gew. = 1,1156. $[\alpha]_D = -49° 31'$. Leicht verseifbar.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Aus dem Diäthylester und Kali (FRIEDEL). — Dickes Oel.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 165° bei 25—28 mm; spec. Gew. = 1,0473 bei 0°; $[\alpha]_D = -48° 32'$ (FRIEDEL).

6. ***Cholecamphersäure (Choloïdansäure)*** $C_{25}H_{38}O_{11}$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Galle (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 243), auf Choloïdinsäure (REDTENBACHER, *A.* 57, 145) oder auf Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ (TAPPEINER, *A.* 194, 239). Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Salpetersäure (LATSCHINOW, *Ж.* 11, 312; *B.* 12, 1518). — *D.* Man kocht je 1 g Cholsäure einige Stunden lang mit 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,28), bis alle Choloïdansäure gelöst ist, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, mit NH_3 aus. Die ammoniakalische Lösung versetzt man kochend mit überschüssigem Aetzbaryt, filtrirt und säuert das Filtrat mit NHO_3 an. Die freie Säure wird an Baryt gebunden und die wässerige Lösung des Baryumsalzes durch das gleiche Volumen Alkohol gefällt. Man wiederholt das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol mehrere Male, zerlegt dann das Baryumsalz und krystallisirt die freie Säure aus Alkohol um (LATSCHINOW, *B.* 19, 1522). — Scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung haarförmig aus. Gröfsere Krystalle lassen sich aus der Lösung in schwachem Weingeist (von 25—30%) erhalten. Bräunt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. Wasser, in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol (von 28%), in 39,4 Thln. Alkohol (44%), in 13,2 Thln. Alkohol (61%), in 8,4 Thln. Alkohol (78%), in 10,5 Thln. Alkohol (99%). Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Thln. Alkohol (von 28%). Für die Lösung in absolutem Alkohol ist (bei 18°) $[\alpha]_D = +56°10'$; für die Lösung in Eisessig (bei 18°) $[\alpha]_D = +57°50'$ (LATSCHINOW, *B.* 13, 1052). Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die Salze sind in Alkohol unlöslich (LATSCHINOW).

$K.C_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$ (?). Krystallisirbar. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Amorph. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O$ (?). Amorph, in kaltem Wasser sehr löslich. — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}$ (5?) H_2O. $Ba_5(C_{25}H_{33}O_{11})_2 + 20H_2O$. Dicke Prismen (L., *B.* 19, 1523). Löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $Pb.C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Amorpher faseriger Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Faseriger Niederschlag.

Nach CLÈVE (*Bl.* 38, 133) kommt der Choloïdansäure die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ (?) zu.

Das Bleisalz $Pb(C_{17}H_{24}O_7)_2 + 2PbO$ (bei 100°) = $Pb_5(C_{25}H_{33}O_{11})_2$, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker, ist ein Pulver. — $Ag_2.C_{17}H_{23}O_7$ oder $Ag_5.C_{25}H_{33}O_{11} + 4H_2O$ (L.). Wird durch Fällen der mit NH_3 neutralisirten Säurelösung, durch $AgNO_3$ als ein voluminöser Niederschlag erhalten, der sich bald in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Aethylester $C_{60}H_{96}O_{22} = C_{50}H_{71}O_{22}(C_2H_5)_5$. *B.* Aus cholecamphersaurem Silber und C_2H_5J entsteht der amorphe Ester $C_{25}H_{33}O_{11}(C_2H_5)_5$. Wird derselbe mit Sodalösung erwärmt, so geht er in den sauren Ester $C_{50}H_{71}O_{22}(C_2H_5)_5$ über (LATSCHINOW, *B.* 19, 1525). Man fällt die Lösung durch eine Säure und krystallisirt den Niederschlag aus Aceton um. — Undeutliche Krystalle. Wird bei 150—170° flüssig und zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Aceton. Wird durch gelindes Erwärmen mit Vitriolöl in Alkohol und Cholecamphersäure zerlegt. — $Ba_5(C_{60}H_{91}O_{22})_2$. Amorph. Löslich in Alkohol. — $Ag_5.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Pseudocholoïdansäure $C_{16}H_{24}O_7$ oder $C_{25}H_{36}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Bei längerem Kochen von Cholansäure mit Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 38, 135). Man bindet die rohe Säure an Bleioxyd, stellt aus dem Bleisalz und C_2H_5J den Aethylester dar, verseift diesen durch Baryt, verwandelt das Baryumsalz in das Bleisalz und zerlegt dieses durch H_2S (LATSCHINOW, *B.* 19, 1526). — Nadeln (aus Eisessig). Ziemlich löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in schwach siedendem Alkohol. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 250°. — $Ba.C_{25}H_{34}O_{10} + 10H_2O$. Wird durch Sättigen der Hälfte der Säure mit Baryt erhalten (L.). Flache Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb_3(C_{16}H_{21}O_7)_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker. — $Ag_2.C_{16}H_{22}O_7$. Mikroskopische Nadeln (CL.). — $Ag_4.C_{25}H_{32}O_{10}$. Amorpher Niederschlag (L.).

Dimethylester $C_{27}H_{40}O_{10} = C_{25}H_{34}O_{10}(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bleisalze und CH_3J (LATSCHINOW, *B.* 19, 1528). — Nadeln. Schmelzp.: 194—196°.

Tetramethylester $C_{29}H_{44}O_{10} = C_{25}H_{32}O_{10}(CH_3)_4$. *B.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (LATSCHINOW). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°.

Diäthylester $C_{29}H_{44}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O = C_{25}H_{34}O_{10}(C_2H_5)_2 + \frac{1}{4}H_2O$. *B.* Aus dem Bleisalze und C_2H_5J (LATSCHINOW). — Nadeln. Schmelzp.: 245—247°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Die Salze lösen sich leicht in Alkohol. — $Ba.C_{29}H_{42}O_{10} + H_2O$. Dicke Prismen.

7. ***Säure*** $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Der Ester dieser Säure entsteht, neben 2 Säuren $C_{10}H_{18}O_4$, beim Erhitzen von 1 Thl. α-Bromisovaleriansäureäthylester mit 1 Thl. Silberpulver (HELL, MAYER, *B.* 22, 54). Der bei 280—300° siedende Antheil des Produktes wird mit Alkali

verseift, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt. Der nicht flüchtige Rückstand bleibt einige Zeit stehen, wobei sich zunächst noch etwas von der festen Säure $C_{10}H_{18}O_4$ absetzt. Die syrupförmige Mutterlauge wird durch Auflösen in warmem Wasser gereinigt und dann durch Abdampfen mit $NH_3 + CaCl_2$ in das Kalksalz verwandelt. — Syrup. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2, Essigsäure, Isovaleriansäure und wenig Diisopropylbernsteinsäure oxydirt. Nimmt kein Brom auf. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$.

8. Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{l} CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ CH_2\ CH_2 \\ CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H. \end{array}$ *B.* Bei fünf- bis sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Cyancampher mit Kalilauge (2 Thle. KOH, 8 Thle. H_2O) (Haller, *Dissertation*, Nancy, 1879, S. 29). $C_{10}H_{15}(CN)O + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_4 + NH_3$. Man fällt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um. Der Diäthylester entsteht bei 24stündigem Erhitzen auf 150—200° von 5 g Camphocarbonsäure mit der Lösung von 0,5 g Natrium in 30 ccm Alkohol (Haller, Minguin, *B.* 23 [2] 280). — Warzen (aus Aether). Schmilzt bei 160°, sublimirt aber bereits gegen 130° in langen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und $CHCl_3$; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +59°18'$.

$Na_2.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 100°). Tafeln (aus Alkohol). — $K_2.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 100°). Wachsartige Masse (aus Alkohol). Etwas löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$. (Im Vakuum getrocknet). Kleine Prismen. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem. — $Ba.C_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$. (Im Vakuum getrocknet.) Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heifsem; unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 110°). Mikroskopische Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heifsem; unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 110°). Amorpher, pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 115°). Grüner, pulveriger Niederschlag; wird bei 115° blau.

Monoäthylester $C_{13}H_{22}O_4$. a. ***Verbindung*** $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Haller, *B.* 22 [2] 576). — Halbkrystallinisch. Schmelzp.: 44—45°.

b. ***Verbindung*** $(CO_2.C_2H_5).C_8H_{14}.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem neutralen Ester oder Cyancampher-Alkoholat und Kali (Haller). — Schmelzp.: 77—78°.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_{11}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 208—218° bei 65 mm (Haller).

9. Säuren $C_{12}H_{20}O_4$.

1. ***Dihexonsäure (Diäthyloxetoncarbonsäure).*** *B.* Bei einstündigem Erwärmen des Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge (Fittig, Dubois, *A.* 256, 138). Die alkalische Lösung wird mit Aether geschüttelt und dann bei 0° mit Salzsäure angesäuert. — Dicke Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird aus der Lösung der Salze durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, in CO_2 und Diäthyloxeton $C_{11}H_{20}O_2$. Dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit angesäuertem Wasser. — $Na.C_{12}H_{19}O_4$ (bei 80°). Nädelchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph. Löslich in absol. Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Glasartig. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid (Dihexolakton) $C_{12}H_{18}O_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei drei- bis vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (10 g) Caprolakton mit (2 g) Natrium, gelöst in (20 g) absol. Alkohol (Fittig, Dubois, *A.* 256, 136). Nach dem Abdestilliren des Alkohols löst man die Natriumverbindung in kaltem Wasser und säuert, unter Kühlung auf 0°, mit Salzsäure an. Die saure Lösung schüttelt man sofort mit Aether. Die ätherische Lösung verdunstet man an der Luft und schüttelt den Rückstand erst mit Natronlauge, dann mit Wasser, wodurch beigemengtes Caprolakton entfernt wird. — Zähes Oel. Erstarrt nicht bei —18°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 300°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht Dihexonsäure, beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser Diäthyloxeton $C_{11}C_{20}O_2$.

2. ***Hydrocampherylessigsäure*** $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (Winzer, *A.* 257, 303). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Acetylendicarbonsäure, Butindisäure $C_4H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.C:C.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit (4 Mol.) alkoholischen Kalis (BANDROWSKY, *B.* 10, 838). $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_2O_4 + 2HBr$. Beim Erhitzen von Dibromfumarsäureester mit Zinkspänen und feuchtem Aether auf 70° entsteht Acetylendicarbonsäureester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 230). — *D.* Eine erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heifsem Alkohol wird mit (4 Mol.) alkoholischer Kalilösung, in kleinen Mengen, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit darf sich, beim Abkühlen, nicht milchig trüben und muss schwach alkalisch reagiren, sonst fehlt es an alkoholischem Kali. Man filtrirt, nach dem Erkalten ab, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, lässt ihn an der Luft trocken werden, löst ihn dann in möglichst wenig Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit 4,75 g H_2SO_4 (auf 50 g Dibrombernsteinsäure). Nach mehrstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit viel Schwefelsäure (von 40%) übergossen und 15—20mal mit Aether extrahirt (BAEYER, *B.* 18, 677, 2269). — Lange Krystalle. Die Krystalle verwittern an der Luft. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und krystallisirt dann aus Aether in dicken, glänzenden, viereckigen Tafeln. Schmilzt, wasserfrei, bei 178—179° (MICHAEL). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 381. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wasserfreie Säure ist in Lösungsmitteln weniger löslich als die wasserhaltige Säure (B., *B.* 15, 2694). Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Bernsteinsäure über. Liefert mit Brom zwei Säuren $C_4H_2Br_2O_4$. Ist gleichzeitig nur wenig Wasser vorhanden, so entstehen daneben: HBr, CO_2, Oxalsäure, Bromfumarsäure und sehr kleine Mengen Brommaleïnsäure und Dibrommaleïnsäure (WISLICENUS, *A.* 246, 75). Je mehr Wasser zugegen ist, um so mehr bildet sich Dibrommaleïnsäure (W.). Verbindet sich äufserst leicht mit HCl, HBr, HJ zu Chlor-, Brom-, Jodfumarsäure. Bei kurzem Erwärmen des Diäthylesters mit Vitriolöl, auf dem Wasserbade, und Zusatz von Wasser erfolgt Umwandlung in Oxalessigsäureester. Der Dimethylester liefert mit Phenylhydrazin Oxalessigsäuredimethylesterhydrazon. — Zweibasische Säure. Die sauren Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser, ebenso die freie Säure, nach der Gleichung: $C_4H_2O_4 = CO_2 + C_3H_2O_2$ (Propargylsäure).

$Na_2.C_4O_4 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $KH.C_4O_4$. Kleine Krystalle. Schwer löslich im Wasser. — $Zn.C_4O_4 + 1^1/_2H_2O$ (?). — $Pb.C_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. In Wasser völlig unlöslich. — $Cu.C_4O_4 + 3H_2O$. Blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur (B., *B.* 12, 2212). — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, sehr unbeständiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit konc. Salpetersäure heftig zersetzt und dabei AgCN abscheidet.

Dimethylester $C_6H_6O_4 = C_4O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Thl. des Monokaliumsalzes mit 4 Thln. Holzgeist und 2 Thln. H_2SO_4 (BANDROWSKY, *B.* 15, 2694). — Aromatisch und stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht bei 0°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 195—198°. Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Acetylendicarbondiazoessigsäuremethylester $C_3HN_2(CO_2CH_3)_3$.

Diäthylester $C_8H_{10}O_4 = C_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 3 Stunden lang, auf dem Wasserbade, 20 g wasserfreie Acetylendicarbonsäure mit 60 g absol. Alkohol und 3 g Vitriolöl (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 224; vgl. BAEYER, *B.* 18, 2271). — Penetrant riechendes Oel. Siedep.: 120—121° bei 20 mm.

2. Säuren $C_5H_4O_4$.

1. ***Akonsäure*** $CO_2H.C\lt\begin{matrix}CH.O\\CH_2.CO\end{matrix} = CO_2H.C\lt\begin{matrix}CH_2.O\\CH.CO\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit (überschüssiger) Soda (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 347), oder bei zweistündigem Kochen mit 10 Thln. Wasser (BEER, *A.* 216, 92). $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$. Ebenso aus Bromitakonsäure und Soda (SWARTS, *J.* 1873, 584). — *D.* 29 Thle. Itadibrombrenzweinsäure, in möglichst koncentrirter, wässeriger Lösung, werden mit $10^2/_3$ Thln. wasserfreier Soda neutralisirt und dann gekocht. Während des Kochens giebt man noch $5^1/_3$ Thle. Soda allmählich hinzu, wobei der Neutralisationspunkt nicht zu überschreiten ist, indem sonst ölige Spaltungsprodukte auftreten. Beim Eindampfen krystallisirt akonsaures Natrium, das man mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausschüttelt (MEILLY, *A.* 171, 158). — Rhombische Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether (im Uhrglase) in charakteristischen, langgezogenen Blättern (M.). Schmelzp.: 164°. Nicht sublimirbar. Löslich in 5,61 Thln. Wasser von 15° (S.). Verbindet sich nicht direkt mit Brom (LIEBERMANN, *A.* 171, 182; BEER, *A.* 216, 96), wird aber von Zink

oder Zinn in Itakonsäure übergeführt (S.). Verbindet sich mit HCl und HBr zu Chlor-, resp. Bromitakonsäure (S.). Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser (BEER, *A.* 216, 92). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$ (M.). $C_5H_4O_4 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_4H_6O_4$ und $C_5H_4O_4 + H_2O = C_5H_6O_5$. — Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. Sie reagiren gröfstentheils sauer, ebenso der Methylester (MEILLY). Das Baryumsalz $Ba(C_5H_3O_4)_2$ geht, beim Behandeln mit Aetzbaryt, in ein Salz $Ba.C_5H_4O_5$ (oxyitakonsaures Baryum?) über (S.).

$Na.C_5H_3O_4 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. Trikline Krystalle (FOCK, *A.* 216, 94). In Wasser leicht löslich (K.). — $Ba(C_5H_3O_4)_2$. Krystallisirt schwer. — $Zn(C_5H_3O_4)_2 + 8H_2O$. Grofse Krystalle. — $Cu(C_5H_3O_4)_2 + 4H_2O$. Lange, dunkelblaue Prismen. — $Ag_2.C_5H_3O_4$. Kleine Schuppen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

Methylester $C_6H_6O_4 = C_5H_3O_4.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MEILLY, *A.* 171, 163). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether.

2. ***Glutinsäure, Pentindisäure*** $CO_2H.C{:}C.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintröpfeln der alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Chlorglutakonsäure $CO_2H.CH{:}CCl.CH_2.CO_2H$ in eine 50—60° warme (fünfprocentige) alkoholische Lösung von (3 Mol.) KOH (BURTON, PECHMANN, *B.* 20, 148). Der gebildete Niederschlag wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, dann mit überschüssiger verd. Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 145—146° unter Verlust von CO_2. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. — $Pb.C_5H_2O_4$. Niederschlag.

3. Eine ***Säure*** $C_5H_4O_4$ entsteht auch beim Behandeln von Bromcitrakonsäure mit Kali in der Kälte (BOURGOIN, *Bl.* 32, 388).

3. Säuren $C_6H_6O_4$.

1. ***Mukolaktonsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CO.O \\ / \\ CH:C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3,4-Dibromadipinsäure (S. 670) mit Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 274). $C_6H_8Br_2O_4 = C_6H_6O_4 + 2HBr$. Beim Kochen von Chlorhydromukonsäure $C_6H_7ClO_4$ (Schmelzp.: 119°) mit Wasser (RUHEMANN, *Soc.* 57, 940). — Grofse, monokline (SOLLY, *Soc.* 57, 942) Krystalle. Schmilzt bei 100—105°; nach wiederholtem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 122—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine Säure $C_5H_8O_3$ (?). — Das Silbersalz ist sehr unbeständig. — $Ba(C_6H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

2. ***Mukonsäure, 2,4-Hexadiëndisäure*** $CO_2H.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$. *B.* Beim kurzen Kochen von 3,4-Dibromadipinsäure mit alkoholischem Kali (RUPE, *A.* 256, 23; RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 373). — Kleine Nadeln. Zersetzt sich gegen 320°. 1 Thl. löst sich in 5000 Thln. kalten Wassers. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig. Natriumamalgam reducirt zu $\Delta^{\beta\gamma}$-Dihydromukonsäure. Brom erzeugt Tetrabromadipinsäure. — $K_2.C_6H_4O_4$ (bei 100°) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ba.Ā. — Pb.Ā. Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_4O_4$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4O_4(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 154° (RUPE).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4O_4(C_2H_5)_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63—64° (R., BL.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$. a. *α-Säure* $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.CH{:}CCl.CCl{:}CH.CO_2H + 2H_2O$ (?). *B.* Aus Schleimsäure und PCl_5 entsteht Dichlormukonsäurechlorid, das man mit Wasser zerlegt (LIÈS, *A.* 100, 325). Die gleiche Reaktion erfolgt zwischen saurem zuckersauren Kalium und PCl_5 (BELL, *B.* 12, 1272; DE LA MOTTE, *B.* 12, 1571). $C_6H_{10}O_8 + 6PCl_5 = C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 6POCl_3 + 8HCl$ und $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4Cl_2O_4 + 2HCl$. Siehe auch die β-Säure. — *D.* Man erwärmt ein inniges Gemenge von (1 Mol.) Schleimsäure und (6 Mol.) PCl_5. Bei 120° wird die Destillation unterbrochen und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch die meiste α-Dichlormukonsäure gefällt wird (BODE, *A.* 132, 95). Man schüttelt das wässerige Filtrat mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt von etwas α-Dichlormukonsäure ab und sättigt das Filtrat mit Salzsäuregas, wodurch β-Dichlormukonsäure gefällt wird (RUHEMANN, ELLIOT, *Soc.* 57, 931). — Lange weifse Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Löslich in 19 Thln. kochendem Wasser, äufserst wenig in kaltem;

leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Erhitzen wird die meiste Dichlormukonsäure zersetzt, nur ein kleiner Theil sublimirt unverändert bei 260°, ohne zu schmelzen. Wird beim Kochen mit Kalk oder Baryt nicht verändert. Natriumamalgam führt die Säure, in der Kälte, in Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ und, in der Hitze, in Adipinsäure über. Brom wirkt erst bei 100—140° ein und dann unter völliger Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170—200° werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet (LIMPRICHT, *A.* 165, 260). $C_6H_4Cl_2O_4 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_4O_2 + 2HCl$. Starke zweibasische Säure. Saure Salze existiren nicht (B.). Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr Ammoniaksalz röthlich.

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisirt meist in Warzen, Letzteres in geraden rektangulären Tafeln. — Das Zinksalz ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, löslich in 270 Thln. kaltem Wasser. — $Ag_2.C_6H_2Cl_2O_4$. Unlöslicher Niederschlag (L.).

Dimethylester $C_8H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 156° (RUPE, *A.* 256, 8).

Diäthylester $C_{10}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (WICHELHAUS, *A.* 135, 251). — Säulen. Schmelzp.: 95—96° (BELL, *B.* 12, 1273).

Chlorid $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. *D.* Das durch Abdestilliren von Phosphoroxychlorid befreite Produkt der Einwirkung von (6 Mol.) PCl_5 auf (1 Mol.) Schleimsäure wird abgekühlt und die abgeschiedenen Krystalle aus CS_2 umkrystallisirt (WICHELHAUS, *A.* 135, 251). — Grofse Krystalle, die sich an feuchter Luft zersetzen. Beim Zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat entsteht ein unlösliches Pulver (Dichlormukonsäureamid?).

b. *β-Säure.* *B.* Aus Schleimsäure und PCl_5 (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* 57, 931). — *D.* Siehe *α*-Dichlormukonsäure. — Nadeln (aus HCl). Schmelzp.: 189°. Sehr leicht löslich in Wasser; daraus durch HCl fällbar. Wird von Sn und HCl zu Dihydromukonsäure reducirt. Wandelt sich, beim Stehen mit Bromwasser, in die *α*-Säure um (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 33). — $Ba.C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O$. Verliert bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Niederschlag.

Monoäthylester $C_8H_8Cl_2O_4 = C_6H_3Cl_2O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 109—110° (RUHEMANN, ELLIOTT). Aeufserst löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{10}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 195—196° bei 60 mm (R., E.).

Phosphodichlormukonsäure $C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12} + 4H_2O = [-CCl(H_2PO_3).CH(OH).CO_2H]_2 + 4H_2O$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. Schleimsäure mit 6 Mol. PCl_5 auf 100° (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 27). Man filtrirt das noch warme Gemisch; beim Erkalten krystallisirt das Chlorid aus. Dasselbe wird abfiltrirt, durch Eisstücke zerlegt und die Lösung, im Vakuum, über H_2SO_4, verdunstet. — Orthorhombische (SOLLY, *Soc.* 59, 28) Prismen. Verliert, im Vakuum, über H_2SO_4, $3H_2O$, den Rest an Wasser bei 100° und schmilzt dann unter Zersetzung gegen 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in H_3PO_4 und *α*-Dichlormukonsäure. — $(NH_4)_6.C_6H_4Cl_2P_2O_{12} + 5H_2O$. — $K_2.C_6H_8Cl_2P_2O_{12}$. — $Ba_2.C_6H_6Cl_2P_2O_{12} + H_2O$ (bei 100°). Schwer lösliche Krystalle, erhalten durch Fällen der Säure mit $BaCl_2$.

Chlorid $C_6H_4Cl_8O_6 = [-CCl(POCl_2).CH(OH).COCl]_2$. Tafeln (R., D.). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 120° entsteht *α*-Dichlormukonsäurechlorid. Wird von Wasser in HCl und Phosphodichlormukonsäure zerlegt. Mit Kalilauge entstehen *α*- und *β*-Dichlormukonsäure.

3. ***Säuren*** $C_6H_5ClO_4$. a. ***Chlordiketopentamethylencarbonsäure.*** *B.* Das Salz $Na_2.C_6H_3ClO_4 + 6H_2O$ scheidet sich ab, wenn eine Lösung von Dichlorpentendioxycarbonsäure in wenig verdünntem Natron mit dem dreifachen Vol. koncentrirter Natronlauge vermischt wird (HANTZSCH, *B.* 20, 2786). $\begin{matrix} C(OH).CHCl \\ \vdots \\ CCl.CH_2 \end{matrix} \Big> C(OH).CO_2H + 3NaOH = Na_2.C_6H_3ClO_4 + NaCl + 3H_2O$. — Das Natriumsalz bildet kanariengelbe Nadeln und lässt sich nur aus kaltem Wasser umkrystallisiren. Verliert bei 120° nur $5H_2O$. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine bräunlich-grüne Fällung, mit überschüssigem Eisenchlorid aber eine intensiv dunkelgrüne Lösung. Säuren zerlegen das Salz, schon in der Kälte, in CO_2 und das Diketon $C_5H_5ClO_2$.

b. ***Chlordiketoamenylcarbonsäure*** $CH_2Cl.CO.CH:CH.CO.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Dichlorpentendioxycarbonsäure in überschüssigem Vitriolöl (HANTZSCH, *B.* 22, 1258). Man verdünnt mit dem 2—3 fachen Vol. Wasser und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Dichlordiketoamenylcarbonsäure (s. S. 732) (H.). — Kleine, quadratische Säulen (aus Aether).

Schmilzt bei 121° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Destilliren, in CO_2 und Chlordiketopentamethylen $C_5H_5ClO_2$. — $Ag_2.C_6H_3ClO_4 + H_2O$.

ε-**Dichlor-αδ-Diketoamenylcarbonsäure** $C_6H_4Cl_2O_4 = CHCl_2.CO.CH:CH.CO.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Trichlorpentendioxycarbonsäure in überschüssigem Vitriolöl (HANTZSCH, *B.* 22, 1256). $\begin{matrix}C(OH).CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CH_2\end{matrix}\Big>C(OH).CO_2H = C_6H_4Cl_2O_4 + HCl$. Man verdünnt mit dem 2—3 fachen Vol. Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Warzen (aus Wasser). Schmilzt bei 150—151° unter Zersetzung. Zerfällt bei der Destillation in Dichlorketopentamethylen $C_5H_4Cl_2O$ und CO_2. Sehr schwer löslich in alkoholhaltigem Benzol. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O$. Quadratische Säulen. Schmilzt bei 106° unter totaler Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

4. Säuren $C_7H_8O_4$.

1. ***Succinylpropionsäure (Chinontetrahydrürcarbonsäure)*** $\begin{matrix}CH_2.CO.CH_2\\ CO_2H.\dot{C}H.CO.\dot{C}H_2\end{matrix}$ (?). *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Erwärmen von Succinylbernsteinsäuremonoäthylester auf 100° (HERMANN, *A.* 211, 320). $CO_2H.C_6H_6O_2.CO_2.C_2H_5 = CO_2 + C_6H_7O_2.CO_2.C_2H_5$. — Die freie Säure, durch Zerlegen des Aethylesters mit viel überschüssigem Kali bereitet, ist ein brauner, sauer reagirender Syrup. Die wässerige Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid vorübergehend schmutzig violett gefärbt; durch mehr Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung.

Aethylester $C_9H_{12}O_4 = C_7H_7O_4.C_2H_5$. Hellgelbbraunes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar; schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem, zu stark fluorescirenden Lösungen. Die Lösungen werden durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Schmeckt intensiv bitter. Färbt sich an der Luft dunkelbraun und geht in ein zähes Pech über.

2. ***Cyclopsäure.*** *V.* In den Blättern von Cyclopia Vogelii, einem Theesurrogat (CHURCH, *Bl.* 15, 136). Die Säure wird durch Wasser ausgezogen. — Gelbes Pulver. Die Lösung in Soda fluorescirt.

3. ***Pinitannsäure.*** *V.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 575). In den grünen Theilchen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1858, 517). — Röthlichgelbes Pulver. Wird bei 100° weich und klebrig, zersetzt sich bei 130°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässerige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Sie giebt mit Bleizucker einen schon in wenig Essigsäure leicht löslichen, gelben Niederschlag. Sie fällt nicht Leimlösung. Ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft rothbraun durch Sauerstoffabsorption. Beim Kochen mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäure zerfällt sie in ein schwerlösliches, rothes Produkt und einen zuckerartigen Körper.

5. Säuren $C_8H_{10}O_4$.

1. ***Ketolaktonsäure*** $\begin{matrix}CH_3.C.O.CO\\ CO_2H.\ddot{C}-\dot{C}.C_2H_5\end{matrix}$ (?). *B.* β-Aethylacetobernsteinsäureester zerfällt bei jeder Destillation theilweise in Alkohol und Ketolaktonsäureester (YOUNG, *A.* 216, 45). $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CH.C_2H_5\\ C_2H_5.O_2.\dot{C}\quad \dot{C}O_2.C_2H_5\end{matrix} = C_2H_5(OH) + C_8H_9O_4.C_2H_5$. — Die freie Säure, durch Kochen des Aethylesters mit verdünnter HCl bereitet, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in Krystallen ab. Schmelzp.: 181°. Sehr unbeständig; zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in CO_2 und eine Säure $C_7H_{12}O_3$. Einbasische Säure; lässt man aber die Säure mit überschüssigem Barytwasser, in der Kälte, stehen, so geht sie in die zweibasische Säure $C_8H_{12}O_5$ über. — $Ba(C_8H_9O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ in glänzenden Krystallen erhalten. Unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_8H_9O_4$. Das Baryumsalz giebt, in konzentrirter Lösung, mit $AgNO_3$ einen flockigen, in stark verdünnter Lösung einen deutlich krystallinischen Niederschlag.

2. ***Suberkolsäure*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CH_2.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben Diäthylätherdioxykorksäure, beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* 18, 820). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch Schwefelsäure. — Pulver. Sublimirt bei 225—230°, unter theilweiser Zersetzung, und ohne zu schmelzen. Nimmt direkt Brom

auf. — $Mg.C_8H_8O_4 + 2H_2O$. Breite Blätter; sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.Ā. — Ba.Ā. Blätter. — Ag_2.Ā. Feiner und dichter Niederschlag.

3. ***Methyldihydropentendicarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_3.C:C(CO_2H)\\CO_2H.CH.CH_2\end{matrix}\Big\rangle CH_2$. *B.* Man destillirt Diacetyladipinsäureester unter vermindertem Druck und verseift das Destillat durch alkoholisches Kali (PERKIN, *Soc.* 57, 233). $C_2H_4[CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5]_2 + 3KHO = C_8H_8O_4.K_2 + C_2H_3O_2.K + 2C_2H_5.OH + H_2O$. Man zerlegt das Kaliumsalz durch HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure neutralisirt man durch Baryt und behandelt die Lösung des Baryumsalzes mit HCl und Aether. Die entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand, im Vakuum über H_2SO_4, zum Erstarren gebracht, auf porösem Thon getrocknet und aus Wasser um krystallisirt. — Glänzende Nadeln oder auch Tafeln. Schmelzp.: 188°. Reichlich löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 120°, in CO_2 und das Bromid $C_6H_{11}Br$. — $Ag.C_8H_9O_4$. Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_8H_8O_4$. Niederschlag.

6. Säuren $C_9H_{12}O_4$.

1. ***Diallylmalonsäure, 1,6-Heptadiën-4,4-Dimethylsäure*** $(CH_2:CH.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natrium und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 171). Ebenso aus Diäthylmalonat, Allyljodid und Zink, wobei Propylen entweicht (MATWEJEW, *J. pr.* [2] 39, 451). — Lange trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1885, 1436) Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 133°. Sehr schwer löslich in CS_2, löslich in $CHCl_3$, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Liefert mit Brom sofort HBr und das Anhydrid einer Säure $C_9H_{14}Br_2O_6$. Mit HBr entsteht das Anhydrid $C_9H_{12}O_4$ der Dioxydipropylmalonsäure $C_9H_{14}O_6$. — Na_2.Ā (bei 100°). Löslich in Alkohol (M.). — Ca.Ā (bei 100°) (M.). Leicht löslich in Wasser. — Ag_2.Ā. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,258 Thle. Salz.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_9H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 0,996 bei 14°/15° (C., B.). Siedep.: 207,5—208,5° (kor.) bei 260 mm; spec. Gew. = 1,0062 bei 6,5°; 0,9994 bei 15°; 0,99252 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 49, 209. Spec. Gew. bei 20°/0° = 0,99181; bei 20°/0° = 0,99328; bei 30°/0° = 0,98707 (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Dimethyldihydropentendicarbonsäure*** $CH_3.CH\Big\langle\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H)\\CH(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C.CH_3$. *B.* Man destillirt Methyldiacetyladipinsäurediäthylester im Vakuum und verseift das Destillat durch alkoholisches Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 81). $C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + 2H_2O = C_9H_{12}O_4 + 2C_2H_5.OH + CH_3.CO_2H$. — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 180—182°.

7. Säure $C_{10}H_{14}O_4$.

B. Beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit einem Gemisch von Allyljodid und Isobutyljodid entsteht nicht Allylisobutylmalonsäureester, sondern der Ester einer Säure $C_{10}H_{14}O_4$ (BALLO, *B.* 14, 335). — Die freie Säure krystallisirt. Schmelzp.: 129°. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 247—250° (BALLO). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. Hederasäure $C_{16}H_{26}O_4$.

V. In den Epheublättern (DAVIES, *J.* 1878, 960). — Schmelzpunkt: 223° (BLOCK, *B.* 22 [2] 61). Giebt ein Nitroprodukt $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$.

9. Fellinsäure $C_{23}H_{40}O_4$.

V. Findet sich, neben Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$, in der Galle des Menschen (SCHOTTEN, *H.* 10, 187; 11, 268). Die aus der Galle abgeschiedenen Säuren kocht man mit Baryt, wobei das schwerer lösliche fellinsaure Baryum zuerst ausfällt. — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, amorph gefällt. Krystallisirt aus Aether; scheidet sich aus Benzol in glänzenden, fast rechtwinkeligen Täfelchen aus. Die amorphe Säure schmilzt gegen 120°. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Giebt mit Vitriolöl und einer Spur Rohrzucker eine dunkelkirschrothe oder blaurothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. — $Mg(C_{23}H_{39}O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Scheidet sich aus der Lösung in wässerigem Alkohol, auf Zusatz von Wasser, in langen Nadeln ab. Löslich in 700—870 Thln. kaltem Wasser und nicht leichter in heifsem. Wenig löslich in absol. Alkohol, leichter in verdünntem und daraus durch viel Wasser fällbar.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Dehydrodiacetyllävulinsäure $C_9H_{10}O_4 = O\langle{C(CH_3):C.CO.CH_3 \atop C(CH_3).C.CO_2H}$ (?). *B.* Bei 10 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Lävulinsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 200° (MAGNANINI, *B.* 15, 1523; *G.* 19, 277). $C_5H_8O_3 + (C_2H_3O)_2O = C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$. Man destillirt, im Vakuum, das Essigsäureanhydrid ab und kocht den Rückstand mit Soda aus. Die Sodalösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann mit H_2SO_4 angesäuert und die freie Säure wiederholt durch Aether ausgezogen. — Kleine, monokline (NEGRI, *G.* 19, 278) Prismen und Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 151,5—152°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Liefert mit NH_3O die Verbindung $C_9H_{11}NO_4$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin bei 100° zu dem Körper $C_{15}H_{16}N_2O_3$, während damit bei 160° der Körper $C_{14}H_{16}N_2O$ entsteht. Liefert, beim Erhitzen mit NH_3 (spec. Gew. = 0,905) auf 100°, einen **Körper** $C_8H_{11}NO$, der bei 94,5° schmilzt. Derselbe verbindet sich mit HCl; bei ½ stündigem Kochen von 1 g desselben mit 1 g Benzaldehyd und 15 ccm Kalilauge (von 33%) resultirt ein **Körper** $C_{15}H_{15}NO$, der (aus $CHCl_3$) in trimetrischen (*G.* 22 [1] 447) Krystallen anschiefst, bei 208,5° schmilzt und sich leicht in Alkohol und $CHCl_3$ löst (MAGNANINI, SCHEIDT, *G.* 22 [1] 446). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Verbindung $C_9H_{11}NO_4$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen von 1 g Dehydrodiacetyllävulinsäure mit 28 g H_2O, 0,7 g $NH_3O.HCl$ und 1,5 g Na_2CO_3 (MAGNANINI, SCHEIDT, *G.* 22 [1] 439). Man fällt durch HCl. — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 198 bis 199° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Soda, schwer löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$.

Hydrazon $C_{15}H_{16}N_2O_3$. *B.* Bei ¼ stündigem Erhitzen auf 100° von 1 g Dehydrodiacetyllävulinsäure mit 1,5 g Phenylhydrazin und 50 g Essigsäure (von 50%) (MAGNANINI, SCHEIDT, *G.* 22 [1] 441). — Lange Nädelchen (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 185 bis 187°. Wenig löslich in Benzol, sehr leicht in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in CO_2 und den Körper $C_{14}H_{16}N_2O$.

Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O$. *B.* Bei 4 stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. des Hydrazons $C_{15}H_{16}N_2O_3$ mit 25 Thln. Wasser oder auch von Dehydrodiacetyllävulinsäure mit Phenylhydrazin und verd. Essigsäure (MAGNANINI, SCHEIDT). — Schwefelgelbe, monokline (LA VALLE, *G.* 22 [1] 443) Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 137°.

2. Säure $C_{10}H_{12}O_4$. *B.* Siehe die Säure $C_8H_{10}O_3$ (aus Isodehydracetsäureäthylester und KOH) (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* 259, 158). Man reinigt die rohe Säure durch Behandeln mit wenig Aether. — Glasglänzende, prismatische Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 221°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. — $K_2.C_{10}H_{10}O_4$ (bei 120°). Glasartige Masse. Sehr hygroskopisch. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln. Krystallisirt aus heifser Lösung mit $2H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 20° in 5,24 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Apfelgrüner Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}O_4(CH_3)_2$. Grofse Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 71° (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* 259, 163). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

3. Campheroxalsäure $C_{12}H_{16}O_4 = C_8H_{14}\langle{CH.CO.CO_2H \atop CO}$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Zusammenbringen von Campher mit Diäthyloxalat, absol. Aether und Natriumdraht (TINGLE, *Soc.* 57, 653). Man lässt den Ester 2—3 Tage mit alkoholischem Kali stehen. — Grofse, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Natriumamalgam in das Diketon $C_{12}H_{18}O_3$ umgewandelt.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_4 = C_{12}H_{15}O_4.C_2H_5$. Dickflüssig. Siedet selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (TINGLE). Beim Erhitzen mit Anilin auf 165° entsteht Oxanilid. Verbindet sich mit 1 Mol. Phenylhydrazin.

4. Säuren $C_{24}H_{40}O_4$.

1. ***Desoxycholsäure.*** *B.* Bei anhaltender Fäulniss von Rindsgalle (oder Cholsäure) (MYLIUS, *B.* 19, 375; vgl. GORUP, *A.* 59, 129). Man fällt die gebildeten Säuren durch Essigsäure, wäscht sie mit Essigsäure und krystallisirt sie aus Eisessig um. — Schmelzp.: 160—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure. Schmeckt bitter.

— Das Natriumsalz wird durch NaOH ölig gefällt. — $Ba.(C_{24}H_{39}O_4)_2$. Fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes, auf Zusatz von $BaCl_2$, sofort nieder. Unlöslich in absol. Alkohol.

2. ***β-Hyocholsäure*** $C_{24}H_{40}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von *β*-Hyoglykocholsäure mit NaOH (JOLIN, *H.* 13, 234). — Gleicht der *α*-Säure (s. S. 736). Schmilzt leichter, als die *α*-Säure. Zeigt dieselben Absorptionsstreifen wie die *α*-Säure. Ist, in alkoholischer Lösung, rechtsdrehend. — $Na.C_{24}H_{39}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (?) (bei 100°). Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Rechtsdrehend. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (bei 130°).

5. Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *V.* In der Ochsengalle (LATSCHINOW, *B.* 18, 3041). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Cholsäure und sucht diese in Tetraëdern zu erhalten, die mechanisch ausgelesen werden können. Den Rest der Säure bindet man an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus kochendem Alkohol um. Das Salz der Choleïnsäure scheidet sich hierbei zunächst aus. — Krystallisirt aus heifsen, alkoholischen Lösungen in wasserfreien, feinen, flachen Nadeln, die bei 185—190° schmelzen. Krystallisirt aus kalten, alkoholischen Lösungen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in quadratischen Tafeln, die bei 125° erweichen und bei 135—140° unter Wasserabgabe schmelzen. Krystallisirt aus Aceton mit (1 Mol.) Aceton, aus Eisessig mit 1 Mol. Eisessig (L., *B.* 20, 1046). 1 Thl. Säure löst sich bei 20° in 22 000 Thln. Wasser, in 25 Thln. Alkohol (von 75%), in 14,1 Thln. Alkohol (von 98,5%), in 750 Thln. absol. Aether (L., *B.* 19, 1140). $[\alpha]_D = 56,4°$. Wird durch Kochen mit HCl verharzt. Geht bei 170—180° in das Anhydrid $C_{50}H_{82}O_7$ über. Liefert, bei der Oxydation mit angesäuerter Chamäleonlösung, Cholansäure, mit CrO_3 und Essigsäure Dehydrocholeïnsäure $C_{25}H_{36}O_4$ und mit Chromsäuregemisch Isocholansäure. — Salze: LATSCHINOW. — $Ba(C_{25}H_{41}O_4)_2 + 6H_2O$. Dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Löslich in 1200 Thln. Wasser (L., *B.* 19, 1140). Geht bei wiederholtem Umkrystallisiren aus absol. Alkohol in das wasserfreie Salz über, das in mikroskopischen Blättchen krystallisirt und in Alkohol und Wasser unlöslich ist, sich aber in wasserhaltigem Alkohol löst (MYLIUS, *B.* 20, 1970). — $Ag.C_{25}H_{41}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{50}H_{82}O_7$. *B.* Beim Erhitzen von Choleïnsäure auf 170—180° (LATSCHINOW, *B.* 20, 1050). — Fast unlöslich in kochendem NH_3, in kochendem Alkohol und Aether. Geht durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali in Choleïnsäure über.

F. Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Diacetylendicarbonsäure, Hexandiindisäure $C_6H_2O_4 + H_2O = CO_2H.C:C.C:C.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation der Propargylsäure (BAEYER, *B.* 18, 678). $2C_3H_2O_2 + O = C_6H_2O_4 + H_2O$. — *D.* Man erwärmt die Lösung von 2 g Propargylsäure in 100 g H_2O und 10 g NaOH auf 55° und giebt 10% mehr als die theoretische Menge frisch gefällten Kupferoxydulhydrates (durch Eingiefsen von salzsaurem Kupferchlorür in verd. Natronlauge bereitet) hinzu. Man schüttelt gut um, lässt erkalten und giefst so lange von einer konc. Lösung von rothem Blutlaugensalz hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch eine alkalische Lösung von Phenolisatin violett gefärbt wird (BAEYER, *B.* 18, 2270). Dann giefst man sofort in überschüssige Schwefelsäure (von 20%). Die filtrirte Lösung wird 20 mal mit reinem Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ entwässert und dann, im Dunkeln, mit koncentrirtem alkoholischen Ammoniak gefällt. Das mit Aether gewaschene Ammoniaksalz wird (immer im Dunkeln) auf Fliefspapier getrocknet, dann mit Schwefelsäure (von 20%) übergossen, mit Ligroïn (Siedep.: 60°) überschichtet und Aether, unter Umschütteln, zugefügt, bis alle Diacetylendicarbonsäure gelöst ist. Man hebt die Aetherschicht ab, trocknet sie über $CaCl_2$ und verdunstet sie, erst im Wasserbade und dann an der Luft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Ligroïn gewaschen und im Exsiccator (über H_2SO_4 und Paraffin) getrocknet. — Rautenförmige Tafeln (aus Ligroïn und Aether). Färbt sich bei 100° braun und explodirt mit heftigem Knall bei etwa 177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn und Benzol. Wandelt sich am Lichte in eine purpurrothe Masse um. Wird durch Natriumamalgam erst in Hydromukonsäure und dann in Adipinsäure übergeführt; gleichzeitig entsteht Propionsäure. Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Diacetylendicarbonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure wird nur Adipinsäure gebildet. Bei gleicher Behandlung von Diacetylendicarbonsäurediäthylester entstehen aber CO_2 und Aethylpropargyläther $C_2H_5.O.C_3H_3$. Liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bei 30° einen rothen Niederschlag. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung

eines Salzes der Diacetylendicarbonsäure entweicht CO_2, und es entsteht Diacetylencarbonsäure $C_5H_2O_2$ (?).

2. α-Hyocholsäure $C_{25}H_{40}O_4$. *B.* Beim Kochen von α-Hyoglykocholsäure mit Kalilauge (STRECKER, *A.* 70, 191; JOLIN, *H.* 13, 232). — Wird aus einer Auflösung der Salze, durch Mineralsäuren, harzartig gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Körnern ab. Schmilzt etwas oberhalb 100° (J.). Unbedeutend löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, Aether und Eisessig und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = 5{,}9^0$. Schmeckt bitter. Die Lösung des Natriumsalzes wird durch konc. Salzlösungen rascher gefällt, als die des Natriumsalzes der β-Säure. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Baryum-, Calciumsalzen und den Lösungen der schweren Metalle flockige Niederschläge. — $Na.C_{25}H_{39}O_4$ (bei 100°). Flocken (JOLIN). Sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung ist schwach linksdrehend, die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. — $Ba(C_{25}H_{39}O_4)_2$. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā (bei 90°). Niederschlag.

3. Chenocholsäure $C_{27}H_{44}O_4$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von Taurochenocholsäure mit Barytwasser (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 635; vgl. OTTO, *A.* 149, 198). — Amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung der Alkalisalze wird durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ und alle schweren Metalloxyde gefällt. Das Kalisalz ist löslich in Wasser, aber nicht in koncentrirter, kalter Kalilauge. Giebt die Gallenreaktion. — $Ba(C_{27}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether.

XII. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Die Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff können ein- oder zweibasisch sein. Im ersten Falle enthalten sie nur einmal die Carboxylgruppe und also noch 3 Atome Sauerstoff, welche mit einer oder zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein können. Sind diese drei Sauerstoffatome als Hydroxyl vorhanden, so hat man es mit einer vieratomig-einbasischen Säure zu thun. Hat die Säure nur zwei oder eine Hydroxylgruppe, so resultiren einbasisch-dreiatomige oder einbasisch-zweiatomige Säuren.

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$	$CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$
Einbasisch-vieratomige Säure.	Einbasisch-dreiatomige Säure.

Sind endlich alle drei Sauerstoffatome beiderseits an ein Kohlenstoffatom gebunden, so liegt eine einbasisch-einatomige Säure vor.

In den zweibasischen Säuren mit O_5 sind natürlich zwei Carboxylgruppen vorhanden, und das letzte Sauerstoffatom kann nur an Kohlenstoff oder zum Theil auch an Wasserstoff gebunden sein. Es entstehen auf diese Weise zweibasisch-zweiatomige und zweibasisch-dreiatomige Säuren.

$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$	$CO_2H.CH_2.CO.CH_2.CO_2H.$
Zweibasisch-dreiatomige Säure.	Zweibasisch-zweiatomige Säure.

Die Säuren mit O_5 sind nicht flüchtig. Jene Säuren, welche zwei Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, verlieren beim Erwärmen sehr leicht CO_2:

$$CH_3.C(OH)(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(OH).CO_2H.$$

Mehratomige Säuren, deren Carboxylgruppen entfernt gelagert sind, verlieren in der Wärme ebenfalls leicht 1 Mol. Wasser.

$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H = H_2O + CO_2H.CH:CH.CO_2H.$$

Bemerkenswerth ist in diesen Fällen der Umstand, dass die Wasserabscheidung zunächst nicht auf Kosten der Hydroxylgruppen im Carboxyl erfolgt.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_5$.

I. Säure $C_2H_4O_5$.

Trioxyessigsäure, Aethantriolsäure $(OH)_3.C.CO_2H$. Die Tetralkylderivate dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Dichlorglykolsäureester (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 31). $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3 + 2CH_3O.Na = (CH_3O)_3.C.CO_2.CH_3$

$+ 2NaCl$. Von PCl_5 werden dieselben in Oxalsäureester umgewandelt. $(CH_3O)_3.C.CO_2.CH_3 + PCl_5 = C_2O_4(CH_3)_2 + 2CH_3Cl + POCl_3$.

Tetramethyloxaläther $C_6H_{12}O_5 = (CH_3O)_3.C.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 76° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,13116 bei 20°/4° (A.).

Tetraäthyloxaläther $C_{10}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3.C.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 98° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,00196 bei 20°/4° (A.).

Dimethyldiäthyloxaläther $C_8H_{16}O_5 = (C_2H_5O)_2.C(OCH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3$ und $C_2H_5O.Na$ (A.). — Siedep.: 90—92° bei 13 mm.

Methyltriäthyläther $C_9H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C.CO_2.CH_3$ oder $(C_2H_5O)_2.C(OCH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3$ und C_2H_5ONa (A.). — Siedep.: 94,5—96,5° bei 12 mm.

Tetrapropyloxaläther $C_{14}H_{28}O_5 = (C_3H_7O)_3.C.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 256—257°; 129 bis 130° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,95657 bei 20°/4° (A.).

Tetraisobutyloxaläther $C_{18}H_{36}O_5 = (C_4H_9O)_3.C.CO_2.C_4H_9$. Siedep.: 146° bei 10 mm; spec. Gew. = 0,92083 bei 20°/4° (A.).

Tetraisoamyloxaläther $C_{22}H_{44}O_5 = (C_5H_{11}O)_3.C.CO_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 190° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,91405 bei 20°/4° (A.).

2. Säuren $C_4H_8O_5$.

1. ***Erythroglucinsäure, 2,3,4-Butantriolsäure (Erythritsäure)*** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Erythrit $C_4H_{10}O_4$ mit Salpetersäure (LAMPARTER, *A.* 134, 260) oder mit Platinmohr (SELL, *Z.* 1866, 12). Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Mannit mit $KMnO_4$ (IWIG, HECHT, *B.* 19, 469). — *D.* Man löst 30 g Erythrit in 300 ccm Wasser und giebt 15—20 g vorher mit Bimsstein gemengten Platinmohr hinzu. Die Lösung wird hierauf koncentrirt, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (S.). — Man versetzt eine erwärmte koncentrirte Lösung von Erythrit mit rauchender Salpetersäure, dampft ein und fällt mit Barytwasser (L.). — Die freie Säure ist gummiartig (L.); sie bildet lange Nadeln, die von einem Syrup durchtränkt sind (S.). Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Reducirt FEHLING'sche Lösung und alkalische Silberlösung. — $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (IWIG, HECHT). — $Ca.C_4H_6O_5$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag, erhalten aus dem primären Calciumsalz mit Kalkwasser (I., H.). — $Ba(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$ (I., H.). — $Ba.C_4H_6O_5 + H_2O$ (bei 100°). *B.* Beim Fällen der Säure mit Barytwasser. — Amorphes Pulver, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren nicht durch Alkalien niedergeschlagen (L.). Hält $2H_2O$, die es erst bei 130° verliert (IWIG, HECHT). — $Pb.C_4H_6O_5$ (bei 160°). Amorpher Niederschlag (L.). — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich bald, unter Spiegelbildung, schwärzt.

2. ***Trioxybuttersäure.*** *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Lävulose mit (10—12 Thln.) HgO und (10—12 Thln.) krystallis. Barythydrat (BÖRNSTEIN, HERZFELD, *B.* 18, 3354). Man entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4, vertreibt die vorhandene Ameisensäure durch Destillation und schüttelt mit Aether aus, um Glykolsäure zu entfernen. Den Rückstand sättigt man mit $CaCO_3$. Entsteht auch beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Lävulose mit Brom (HERZFELD, *A.* 244, 291). — Syrup. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch starken Alkohol, als Krystallpulver gefällt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Calciumsalze.

Aethylesterderivat $2C_4H_7O_5.C_2H_5 + CaCl_2$. Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch des Kalksalzes mit absol. Alkohol (HERZFELD).

3. ***Trioxyisobuttersäure, Methylolpropandiolsäure*** $(CH_2.OH)_2C(OH).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 24stündigem Erhitzen, erst auf 50°, dann auf 60°, von 250 g wässeriger Glyceroselösung (deren Reduktionsvermögen 50 g Glykose entspricht) mit 30 g wässeriger Blausäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 106). Man dampft das Produkt im Vakuum auf 150 ccm ein, leitet dann, unter starker Kühlung, Salzsäuregas ein und lässt erst 12 Stunden bei 0°, dann noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann verdunstet man das Gemisch, im Vakuum, auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in 1 l Wasser und kocht ihn mit der heifsen, koncentrirten Lösung von 450 g krystallisirtem Barythydrat. Das gefällte Baryumsalz wird durch Schwefelsäure genau zersetzt und die freie Säure heifs mit $CaCO_3$ neutralisirt. Das durch Eindampfen gewonnene Calciumsalz zerlegt man durch Oxalsäure. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Wasser, viel schwerer in absol. Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure zu Dijodisobuttersäure und Isobuttersäure reducirt. — $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol, löslich in der gleichen Menge heifsen Wassers. — $Ba.C_4H_6O_5$ (im Vakuum getrocknet). Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Wird durch Kochen mit Wasser

theilweise zersetzt. — $Pb(C_4H_7O_5)_2 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

4. ***Hydroäpfelsäure*** (?) S. 742.

3. Trioxydipropylessigsäure, 2,4,6-Heptantriol-4-Methylsäure $C_8H_{16}O_5 = [CH_3.CH(OH).CH_2]_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Uebergiefsen von 1 Thl. Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ mit 1½ Thln. Vitriolöl bei 0° (BULITSCH, *J. pr.* [2] 39, 91). Man lässt das Gemisch 1 Tag bei 0° stehen, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, kocht das Filtrat auf und schüttelt es zweimal mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird mit Baryt neutralisirt, die Lösung des Baryumsalzes koncentrirt, mit H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Flüssigkeit wird nun mit $PbCO_3$ neutralisirt, die Lösung des Bleisalzes durch H_2S zerlegt und dann verdunstet. Beim Kochen des Rückstandes mit Aetzbaryt erhält man ein amorphes Salz $Ba(C_8H_{15}O_5)_2$ (im Exsiccator getrocknet), das bei 120° kein Wasser verliert. — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein und rasch in Anhydrid überzugehen. Beim Ausschütteln des ursprünglichen Einwirkungsproduktes von H_2SO_4 auf Diallyloxalsäure entsteht zunächst ein Anhydrid $C_8H_{14}O_4$. Bleibt das Gemisch aus H_2SO_4 und Diallyloxalsäure längere Zeit stehen, so entsteht ein Anhydrid $C_8H_{12}O_3$, das, beim Kochen mit Kalk oder Baryt, Salze $Ca(C_8H_{13}O_4)_2$, resp. $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$ liefert, die, im Exsiccator getrocknet, bei 120° kein Wasser mehr verlieren.

4. Säuren $C_{18}H_{36}O_5$.

1. ***Trioxystearinsäure*** $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$. *B.* Entsteht, neben doppelt so viel Isotrioxystearinsäure, bei der Oxydation der im Ricinusöl enthaltenen flüssigen Säuren durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, und wird von der Isotrioxystearinsäure durch Ausziehen mit kaltem Aether getrennt (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 476; DIJEW, *J. pr.* [2] 39, 341). — Mikroskopische Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in kaltem H_2O, CS_2, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, schwer löslich in heifsem Wasser, in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird durch HJ zu Stearinsäure reducirt. — $Na.C_{18}H_{35}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°) (D.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°) (D.). — $Ag.\bar{A}$ (D.).

Methylester $C_{19}H_{38}O_5 = C_{18}H_{35}O_5.CH_3$. Sternförmige Krystallaggregate (aus Aether). Schmelzp.: 110° (DIJEW). 100 Thle. der Lösung in Alkohol von 99,5% bei 21° halten 6,95 Thle.; 100 Thle. der Lösung in absol. Aether bei 18° halten 0,818 Thle.

Trioxystearinsäuretriacetat $C_{24}H_{42}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_{17}H_{32}.CO_2H$. *B.* Aus Trioxystearinsäure und Essigsäureanhydrid (DIJEW, *J. pr.* [2] 39, 342). — Flüssig.

2. ***α-Isotrioxystearinsäure*** $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$. *B.* Siehe Trioxystearinsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 477; DIJEW, *J. pr.* [2] 39, 345). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Wird von HJ zu Stearinsäure reducirt.
Salze: DIJEW. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ag.\bar{A}$.

3. ***β-Isotrioxystearinsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Ricinelaïdinsäure durch eine alkalische Chamäleonlösung (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* 10, 199). — Rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 114—115°. Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Alkohol.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Die zweibasisch-dreiatomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ebenso wie die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ aus den um ein Sauerstoffatom ärmeren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. $CHBr(CO_2H)_2 + KHO = CH(OH)(CO_2H)_2 + KBr$.
2. $NH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + HNO_2 = OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + N_2 + H_2O$.

Die Nitrile dieser Säuren erhält man durch Addition von Blausäure an die einbasischen Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5 \text{ und}$$

$$CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2HCl + 2H_2O = CH_3.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H + C_2H_5Cl + NH_4Cl.$$

Die zwei ungesättigte Alkyle enthaltenden Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ geben, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

$$(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OH + O_8 = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OH + 2CH_2O_2.$$

γ-Oxysäuren entstehen beim Erhitzen von (entwässerten) Aldehyden mit (1 Mol.) (bei 110° getrockneten) Natriumsalzen der Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure und Essigsäureanhydrid auf 100—120° (Fittig, *A.* 255, 2). $R.CHO + CO_2Na.CH_2.CH_2.CO_2.Na = R.CH(OH).CH(CO_2.Na).CH_2.CO_2.Na$. Wird das Produkt mit Wasser behandelt, so scheidet die entstehende Essigsäure die freie Oxysäure ab, die dabei sofort in ein Anhydrid übergeht. Bei Anwendung von bernsteinsaurem Natrium entsteht nur eine Oxysäure, bei Anwendung von brenzweinsaurem Natrium werden aber zwei Säuren gebildet, und zwar die α-Säuren in bei weitem überwiegender Menge.

I. α-Säuren. $R.CHO + CO_2Na.CH_2.CH(CH_3).CO_2Na = R.CH(OH).CH(CO_2Na).CH(CH_3).CO_2.Na$.

II. β-Säuren. $R.CHO + CO_2Na.CH_2.CH(CH_3).CO_2Na = R.CH(OH).C(CH_3, CO_2Na).CH_2.CO_2Na$.

Die Anhydride (Laktone) der γ-Oxysäuren sieden theilweise unzersetzt, zum Theil zerfallen sie, beim Kochen, in CO_2 und ungesättigte Säuren, sowie in CO_2 und Anhydride von Oxysäuren; sie spalten sich dabei ferner in Wasser und die Anhydride isomerer zweibasischer Säuren und zerfallen auch in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Letztere Spaltung bildet die Hauptreaktion bei den aus brenzweinsaurem Natrium dargestellten Säuren.

O —O

I. $CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2.CO = CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H + CO_2 = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO + CO_2$.

II. $C_6H_8O_4 = C_6H_6O_3 + H_2O$.

O

III. $C_4H_9.CH.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO = 2CO_2 + C_4H_9.C_4H_7$.

Gleichzeitig zerfällt ein kleiner Theil der Anhydride (aus Brenzweinsäure dargestellt) in Brenzweinsäure und Aldehyde.

Die Anhydride der γ-Oxysäuren sind einbasische Säuren; Salze derselben lassen sich darstellen durch Sättigen der Anhydride mit $CaCO_3$ u. s. w., in der Kälte. Kocht man die Anhydride mit Kalkmich u. s. w., so entstehen Salze der γ-Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Die Ester der Anhydride wandeln sich, beim Erhitzen mit Natrium (oder Natriumäthylat), in die Natriumsalze von isomeren zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ um. C_4H_9.

O CO

$CH.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2 + Na.OC_2H_5 = C_4H_9.CH:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2Na + C_2H_5.OH$.

Pyridinmonocarbonsäuren werden, in alkalischer Lösung, von Natriumamalgam in NH_3 und δ-Oxysäuren $C_6H_{10}O_5$ zerlegt.

Die Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ sind fest, in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Sie sind nicht flüchtig. Diejenigen Säuren, welche beide Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatome haben, verlieren in der Wärme CO_2 und gehen in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über. Diejenigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, welche das Hydroxyl (zu einem der Carboxyle) an einer α- oder β-Stelle enthalten, zerfallen, in der Wärme, in Wasser und eine (zweibasische) Säure $C_nH_{2n-4}O_4$. $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H = CO_2H.CH:CH.CO_2H + H_2O$. Diejenigen Säuren, welche das Hydroxyl an einer γ-Stelle enthalten, gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydride (Laktone) über. $CH_3.C(CO_2H)(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$

O

$= CH_3.C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO + H_2O$.

1. Tartronsäure (Oxymalonsäure), Propanoldisäure $C_3H_4O_5 + {}^1/_2H_2O = OH.CH(CO_2H)_2 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Bei der freiwilligen Zersetzung der Nitroweinsäure $C_4H_4(NO_2)_2O_6$ in wässeriger Lösung (Dessaignes, *A.* 89, 339). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$ mit Natriumamalgam (Deichsel, *Z.* 1865, 69). Aus Brommalonsäure und Silberoxyd oder beim Kochen von Bromcyanessigsäure mit Kalilauge (Petriew, *Ж.* 10, 152). Chlormalonsäureester giebt, beim Verseifen mit Kali, nur Tartronsäure (Conrad, Bischoff, *A.* 209, 222). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure mit Barytwasser bei 30—40° (Grimaux, *Bl.* 27, 440). Bei der Oxydation von Glykose mit Kupferoxyd und Kali (Claus, *A.* 147, 114; s. Gummisäure S. 740). Bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (?) (Sadtler, *B.* 8, 1456). Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von wässerigem Glycerin durch $KMnO_4$, bei 5—6° (Campani, Bizzari, *J.* 1880, 787; *G.* 12, 1). Carboxytartronsaures Natrium zerfällt bei 100° in CO_2 und tartronsaures Natrium (Gruber, *B.* 12, 514). $Na_2.C_4H_4O_8 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Beim Uebergießen von Cyankalium mit Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Baryt (Böttinger, *B.* 14, 729). $(OH)_2CH.CO_2H + HCN + H_2O = C_3H_4O_5 + NH_3$. Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester

mit Baryt oder Natron (PINNER, *B.* 18, 753). $C_3H_2Cl_3O_3.C_2H_5 + 5NaOH = C_3H_2O_5.Na_2 + 3NaCl + C_2H_5.OH + 2H_2O$. — *D.* Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,925) und fügt nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser bei 0° und dann aus Aether umkrystallisirt worden ist. Nach beendeter Gasentwickelung presst man die Krystalle ab, löst sie in Wasser, verdampft bei 100°, behandelt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um (DEMOLE, *B.* 10, 1789). — Man trägt in eine auf 60—70° erwärmte, 10 procentige Natronlösung (etwas weniger als 5 Mol. NaOH enthaltend) allmählich 1 Mol. Trichlormilchsäureester ein, lässt kurze Zeit stehen, säuert dann mit Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit $BaCl_2$. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und zerlegt ihn mit der theoretischen Menge H_2SO_4. Die Lösung der freien Säure wird vorsichtig verdunstet und der Rückstand mit warmem Aether ausgezogen (PINNER, *B.* 18, 754, 2852). — Prismatische Krystalle. Die wasserfreie Säure sublimirt bei 110—120° und schmilzt bei 185—187° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Glykolid (CONRAD, BISCHOFF). $C_3H_4O_5 = CO_2 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 369. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Aether. Verliert bei 100° oder im Exsiccator das Krystallwasser und ist dann in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Neutralisationswärme (durch Natron bei 13°) = 25,57 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 803; MASSOL, *Bl.* [3] 7, 345). Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glykolsäureamid.

Salze: PETRIEW. — $(NH_4)_2.C_3H_2O_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. — $Na_2.C_3H_2O_5$ (bei 100°). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CONRAD, BISCHOFF). — $K.C_3H_3O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (MASSOL). — $K_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Nadeln. Wird durch Alkohol in Blättchen gefällt. Krystallisirt wasserfrei (MASSOL). — $Ca.C_3H_2O_5$. Krystallinisches Pulver. Hält 1 H_2O (C., B.). Hält $2\frac{1}{2}H_2O$ (?) (PINNER). — $Ba.C_3H_2O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, geht bald in Blättchen über. Löslich in sehr viel kochendem Wasser. Krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ und mit $1H_2O$ (GRUBER). Hält $2H_2O$ (P.). — $Cd.\bar{A}$ (GRUBER). — $Pb.C_3H_2O_5$ bei 120° (C., B.). In Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(C_3HO_5)_2 + 2H_2O$ (GRUBER). — $Mn(C_3H_3O_5)_2$. Trikline Krystalle, kaum löslich in Alkohol (CAMPANI, BIZZARRI). — $Ag_2.C_3H_2O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser; krystallisirt daraus unzersetzt in Nadeln (C., B.). Zersetzt sich oberhalb 100°.

Diäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus tartronsaurem Kalk (M. FREUND, *B.* 17, 786) oder tartronsaurem Baryt (PINNER, *B.* 18, 757) mit absolutem Alkohol und HCl. — Flüssig. Siedep.: 222—225° (PINNER, *B.* 18, 2853).

Acetat $C_9H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester, bei mehrstündigem Erhitzen auf 40—50° von (88 g) Brommalonsäurediäthylester mit einer Lösung von (40 g) Kaliumacetat in absol. Alkohol (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2997). — Oel. Siedep.: 235—245°; 158—163° bei 60 mm; spec. Gew. = 1,131 bei 19°/15°. Brom erzeugt Mesoxalsäurediäthylester.

Gummisäure. Beim Kochen von Glykose mit Kali und Kupferoxydhydrat (oder Kupfercarbonat) entsteht offenbar Tartronsäure (CLAUS, *A.* 147, 114). REICHARDT, welcher diese Reaktion zuerst ausführte (*A.* 127, 300), nannte die Säure Gummisäure und gab ihr die Formel $C_3H_5O_5$. Eingehender wurde die Säure von FELSKO untersucht (*A.* 149, 356). Was R. und F. von der Gummisäure angeben, passt auf Tartronsäure. Nach FELSKO ist die Gummisäure dreibasisch, es sind aber die Formeln der Salze (inkl. des Krystallwassers) nur aus den Metallbestimmungen abgeleitet. Direkte Wasserbestimmungen sind nicht gemacht. Es ist daher wohl anzunehmen, dass FELSKO's Salze nur unreine Tartronate waren.

Salze: FELSKO. — $(NH_4)_3.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + 2H_2O$. Beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniak erhalten; — $(NH_4)_2.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Li_2.C_3H_6O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Na_3.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + H_2O$. Durch Neutralisiren der Säure mit Soda bereitet; — $Na_2.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}}$. — $K_3.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2}H_2O$; — $K_2.C_3H_6O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$; — $K.Na.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}}$. — $Ca_3(C_3H_5O_5)_2$. Fällt beim Versetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ nieder. Löslich in Essigsäure. — $Ca.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + H_2O$ (REICHARDT). — $Sr.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba_3(C_3H_5O_5)_2 + 6H_2O$; — $Ba.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}}$ (REICHARDT). — $Zn_3(C_3H_5O_5)_2$. — $Cd_3(C_3H_5O_5)_2 + 2H_2O$. — $Hg.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + 3H_2O$. — $Sn_3(C_3H_5O_5)_3$. — $Pb_3(C_3H_5O_5)_3 + 5H_2O$. — $Ur.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + 3H_2O$. — $Ni.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + H_2O$. — $Co_3(C_3H_5O_5)_2 + 2H_2O$. — $Cu_3(C_3H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Flockiger, grüner Niederschlag. — $Ag_3.C_3H_5O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$; — $Ag_2.C_3H_6O_5 + 2H_2O$.

2. Säuren $C_4H_6O_5$.

1. ***Aepfelsäure, Butanoldisäure*** $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *V.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, theils frei, theils an Basen gebunden, so namentlich in den Aepfeln

(SCHEELE), Kirschen, Berberizen, im Safte der nicht ganz reifen Vogelbeeren (neben etwas Citronen- und Weinsäure) (LIEBIG, *A.* 5, 141), in den Stengeln von Rheumarten, in unreifen Trauben (ORDONNEAU, *Bl.* [3] 6, 261); an Kalk gebunden: in den Beeren von Rhus coriaria (TROMMSDORFF, *A.* 10, 328; vgl. REINSCH, *Z.* 1866, 221), im Hauslauch (Sempervivum tectorum) (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 6, 239; 8, 149; 51, 329), in den Tabaksblättern; im Kraute von Chelidonium majus (HAITINGER, *M.* 2, 485). — *B.* Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure (PIRIA, *A.* 68, 348). Aus Weinsäure und HJ (DESSAIGNES, *A.* 117, 134). — *D.* Aus Vogelbeeren. Der ausgepresste, aufgekochte und filtrirte Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (reife Vogelbeeren enthalten gar keine Aepfelsäure), wird einige Stunden lang mit einer zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch gekocht, der Niederschlag abgeschöpft und dann in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt Calciummonomalat, das man aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt es hierauf mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (LIEBIG, *A.* 38, 259). — Sehr geeignet zur Darstellung von Aepfelsäure sind die Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris). Sie sind frei von Wein- und Citronensäure (LENSSEN, *B.* 3, 966; GRAEGER, *J.* 1872, 796). — REINSCH (*Z.* 1866, 221) empfiehlt, die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (Rhus coriaria) mit Wasser auszuziehen und direkt mit Bleizucker zu fällen. — Krystallisirt schwer in büschelförmig vereinigten Nadeln. Spec. Gew. = 1,559 bei 0° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Neutralisationswärme (durch Natron) bei 21° = 24,92 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 803; MASSOL, *Bl.* [3] 7, 151). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 370. Dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, in verdünnten Lösungen nach links; auch durch Zusatz von Säuren (Essigsäure und besonders Schwefelsäure) wird eine rechtsdrehende wässerige Aepfeläurelösung linksdrehend. Für freie Aepfelsäure ist $[\alpha]_D = 5{,}891 - 0{,}0895.q$ und für das Natriumsalz $Na_2.C_4H_4O_5[\alpha]_D = 15{,}202 - 0{,}3322.q + 0{,}0_3 8184.q^2$, wo q = die in 100 Thln. wässeriger Lösung enthaltene Menge Substanz bedeutet (G. SCHNEIDER, *A.* 207, 263). Danach würde die wasserfreie Aepfelsäure rechtsdrehend sein. [BREMER, *Bl.* 25, 6) beobachtete $[\alpha]_D = -3{,}3°$ für die Säure aus Vogelbeersaft und = +3,2° für die Aepfelsäure aus (gewöhnlicher) Rechtsweinsäure]. — Aepfelsäure schmilzt bei 100° und verliert bei 140° bereits Wasser. Längere Zeit auf 120—130° gehalten, geht sie in Fumarsäure über. Bei 175—180° destillirt Maleïnsäure über, während etwas Fumarsäure im Rückstande bleibt. Bei raschem Erhitzen auf 200° destillirt wesentlich Maleïnsäureanhydrid über. Beim Kochen von Apfelsäure mit wässeriger Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Aldehyd, CO und CO_2 ein (WEITH, *B.* 10, 1744). $C_4H_6O_5 = C_2H_4O + CO + CO_2 + H_2O$. Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von Aepfelsäure oder äpfelsauren Alkalien (BOURGOIN, *Bl.* 9, 427). Bei langem Kochen mit starker Salzsäure geht Aepfelsäure in Fumarsäure über. Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160° bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 351); beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 auf 3 Thle. H_2O) bilden sich Fumarsäure, Ameisensäure, Aldehyd und CO_2 (ERLENMEYER). Durch diese Bildung von Aldehyd (resp. einer Aldehydsäure $CO_2H.CH_2.CHO = CH_3.CHO + CO_2$) erklärt sich das Entstehen von Kondensationsprodukten beim Erhitzen von Aepfelsäure mit ein- oder mehratomigen Phenolen und Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 929, 1649). Aus Aepfelsäure und H_2SO_4 entsteht zunächst eine Aldehydsäure. $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H = H.CO_2H + CO_2H.CH_2.CHO$. (Die gleichzeitig gebildete Ameisensäure wird durch das Vitriolöl in CO und Wasser gespalten.) Die gebildete Aldehydsäure vereinigt sich mit den Phenolen (durch die Gegenwart von H_2SO_4) unter Austritt von Wasser. $C_6H_5(OH) + CO_2H.CH_2.CHO = OH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. Weil aber die Aldehydsäure an der o-Stelle zum OH in den Benzolkern eintritt, erfolgt sofort Anhydridbildung, welche sich (wegen des Vitriolöls) auch auf die Seitenkette erstreckt.

$OH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$. Erhitzt man Aepfelsäure für sich mit Vitriolöl oder mit $ZnCl_2$, so entsteht ein Kondensationsprodukt der Aldehydsäure. $2CO_2H.CH_2.CHO = C_6H_4O_4 + 2H_2O$ (s. Säure $C_6H_6O_5$). — Aepfelsäure wird von Kaliumdichromat zu Malonsäure oxydirt. Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Aldehyd (LIEBIG, *A.* 113, 14). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Jodwasserstoff reducirt zu Bernsteinsäure. Dieselbe Reduktion erfolgt bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse oder mit Bierhefe. Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des äpfelsauren Kalkes werden (auf 2 Mol.) Bernsteinsäure, (1 Mol.) Essigsäure und CO_2 erhalten, oder 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Propionsäure und 4 Mol. CO_2 oder Buttersäure, CO_2 und Wasserstoff (FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 481). — PCl_5 erzeugt Fumarsäurechlorid. Mit HBr verbindet sich Aepfelsäure zu Brombernsteinsäure. Natrium, in eine alkoholische Lösung

von Aepfelsäure eingetragen, erzeugt Hydroäpfelsäure $C_4H_8O_5$ (?) (KÄMMERER, *Z.* 1866, 712).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 20°/4° von

Aepfelsäure		Aepfelsaurem Natrium	
Thle. Aepfelsäure in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.	Thle. $Na_2.C_4H_4O_5$ in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew.
70,125	1,3448	65,526	1,5367
59,987	1,2854	55,262	1,4209
46,467	1,2239	46,840	1,3473
36,660	1,1705	33,913	1,2449
29,062	1,1269	25,269	1,1775
16,649	1,0676	16,885	1,1143
8,402	1,0344	5,267	1,0334

(G. SCHNEIDER, *A.* 207, 262.)

Reaktionen der Aepfelsäure. Freie Aepfelsäure giebt mit Bleizucker einen voluminösen Niederschlag, der in kochendem Wasser harzartig zusammenschmilzt und sich dabei etwas löst. — Eine koncentrirte Lösung von äpfelsaurem Alkali giebt, beim Kochen mit Chlorcalcium, einen Niederschlag von Calciummalat. Bei Gegenwart von Salmiak entsteht der Niederschlag nicht, wohl aber auf Zusatz von 1—2 Mol. Alkohol.

Aepfelsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde durch Alkalien. Es entstehen nämlich lösliche Doppelsalze, in welchen das Alkali ins Carboxyl, das schwere Metall aber in das Hydroxyl der Gruppe — CH(OH) — eintritt (CORAY, WISLICENUS, *B.* 9, 342). 1 Mol. Aepfelsäure vermag $1/2$ Atom Kupfer in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* 189, 27). JUETTE (*Fr.* 7, 489) hat hierauf eine volumetrische Bestimmung der Aepfelsäure (und Weinsäure) mit Eisenoxydlösung und Ammoniak gegründet.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Oxal-, Wein- und Citronensäure soll man, nach HARTSEN (*Fr.* 15, 373) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50—70° behandeln, wobei nur Bleimalat in Lösung geht. — BARFOED (*Fr.* 7, 403) räth, die koncentrirte Lösung der neutralen Ammoniaksalze mit 7—8 Vol. Alkohol (97%) zu vermischen, wodurch blos äpfelsaures Ammoniak gelöst bleibt.

Konstitution. Der Aepfelsäure entsprechen zwei geometrisch-isomere Formeln:

$$\begin{array}{l} \quad OH \\ CO_2H.\dot{C}H \\ \quad H\dot{C}.CO_2H \\ \quad H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \quad H \\ OH.C.CO_2H \\ \quad H\dot{C}.CO_2H \\ \quad H \end{array}$$

Die erstere entspricht der bevorzugten Konfiguration.

Jede Formel enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und daher muss es eine rechts- und eine linksdrehende Aepfelsäure geben. Kommen Moleküle beider Modifikationen in gleicher Menge vor, so resultirt eine optisch-inaktive Aepfelsäure (WISLICENUS, räumliche Anordnung der Atome, S. 28).

Aepfelsaure Salze: LIEBIG, *A.* 5, 141; 26, 135; HAGEN, *A.* 38, 257. — Die Salze gehen bei 250—200° in fumarsaure Salze über. Die sauren Salze krystallisiren leichter und sind meist weniger löslich als die neutralen.

$NH_4.C_4H_5O_5$. Rhombische Säulen. Krystallisation des Salzes: PASTEUR, *J.* 1853, 411; 1856, 16. 100 Thle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Thle. Salz (PASTEUR, *A.* 82, 331). Unlöslich in Alkohol. Verhalten in der Hitze s. Fumarimid. Das Salz der Rechtsäpfelsäure dreht + 7,91°; jenes der Linksäpfelsäure = — 6,2° (S. 745). Sättigt man (natürliches) Calciumdimalat mit Ammoniak und fällt den Kalk genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein Ammoniumdimalat vom gleichen Drehungsvermögen = — 6,2° (BREMER, *B.* 13, 352; vgl. *Bl.* 25, 6). Ammoniumdimalat verbindet sich mit Ammoniumditartrat (PASTEUR). Spec. Gew. und Drehungsvermögen von: $NH_4.C_4H_5O_5$, $(NH_4)_2.C_4H_4O_5$, $Li.C_4H_5O_5$, $Li_2.C_4H_4O_5$, $Na.C_4H_5O_5$, $Na_2.C_4H_4O_5$, $K.C_4H_5O_5$, $K_2.C_4H_4O_5$, $Ba.C_4H_4O_5$: SCHNEIDER, *A.* 207, 266). — $Na_2.C_4H_4O_5 + 1/2 H_2O$. Lange Nadeln (MASSOL, *Bl.* [3] 7, 151). Drehungsvermögen von $Na_2.C_4H_4O_5$: Einfluss der verschiedenen Mengen Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Aepfelsäure: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 35, 150. — $Mg(C_4H_5O_5)_2 + 3H_2O$ (?). Flache Säulen. HAGEN nimmt $4H_2O$ an und sagt, dass das Salz bei 100° $2H_2O$ verliert. Seine Analysen stimmen aber besser auf $3H_2O$, welche bei 100° entweichen. — $Mg.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 5, 148). Wird aus der koncentrirten Lösung, durch absoluten Alkohol, wasserfrei niedergeschlagen (H.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 537. — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$ (HAGEN; IWIG, HECHT, *A.* 233, 166). Rhombische Oktaëder. Wird durch Lösen des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure erhalten (H.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,287 Thle.; bei 45° 8,514 Thle.; bei 57° 32,236 Thle. des wasserfreien Salzes (IWIG,

HECHT). Von 60° an erfolgt Zersetzung des sauren Salzes in neutrales Salz und freie Aepfelsäure. $[\alpha]_D = 5,18°$ (BREMER, *R.* 3, 164). — $Ca.C_4H_4O_5$. Fällt beim Kochen einer mit Kalk neutralisirten Aepfelsäurelösung als ein körniges Pulver nieder. Fast unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Aus der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes krystallisirt $Ca.C_4H_4O_5 + 3H_2O$ (DESSAIGNES, CHAUTARD; IWIG, HECHT). 100 Thle. Wasser lösen 15° 0,839 Thle.; bei 45° 0,711 Thle.; bei 58° 0,566 Thle.; bei 65° 0,600 Thle.; bei 72° 0,663 Thle.; bei 86° 0,737 Thle. des wasserfreien Salzes (IWIG, HECHT). — $Ca.C_4H_4O_5 + Ca(OH)_2 + 9(?)H_2O$. Körnige, kleisterige Masse, erhalten durch Vermischen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 2 Mol. $Ca(OH)_2$ (IWIG, HECHT). — $Sr.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen (H.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Schuppen. Fällt beim Kochen der Lösung wasserfrei nieder. — $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Krystalle, löslich in 23 Thln. kalten Wassers (BRACONNOT). — $Zn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 289). — $Zn_3(C_4H_3O_5)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Entsteht bei anhaltendem Kochen von Aepfelsäure mit überschüssigem Zinkcarbonat. Gallerte, wird bei langem Kochen pulverig (H.). — $Pb.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Aepfelsäure fällt Bleizucker ein Salz $Pb_2.C_4H_4O_6$ (PASTEUR), das in kochendem Wasser nicht schmilzt. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem Salz $Pb_3(C_4H_3O_5)_2 + PbO + 2H_2O$, das beim Kochen von Bleiessig mit äpfelsaurem Ammoniak als ein amorpher Niederschlag ausfällt (OTTO, *A.* 127, 177). Ist bei 150° wasserfrei. — $Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (H.). — $Cu.C_4H_4O_5 + H_2O$. Amorph, dunkelgrün, in Wasser leicht löslich (BRACONNOT). — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + 7H_2O$. *B.* Beim Kochen von Kupfercarbonat mit überschüssiger Aepfelsäure fällt ein Salz mit $5H_2O$ als grünes Pulver nieder. Wird aber die Lösung bei höchstens 40° verdunstet, so krystallisirt das Salz mit $7H_2O$ (LIEBIG). — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Körniges Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser unter Schwärzung (L.).

Dimethylester $C_6H_{10}O_5 = C_4H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Monomethylester, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine stark abgekühlte (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952) Lösung von Aepfelsäure in Holzgeist (DEMONDESIR, *A.* 80, 302). Man sättigt mit Potasche und schüttelt mit Aether aus. Kühlt man beim Einleiten von HCl nicht gehörig ab, so ist dem Aepfelsäureester Fumarsäureester beigemengt, der einen ähnlichen Siedepunkt hat (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2790). — Flüssig. Siedep.: 122° bei 10 mm (A.); spec. Gew. = 1,2386 bei 24,6° (A., *A.* 254, 165). Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Fumarsäureester und Wasser. — Das Calciumsalz ist in Weingeist löslich.

Mono- und Diäthylester. Bildung und Verhalten wie bei den entsprechenden Methylverbindungen (DEMONDESIR). — Der Diäthylester $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ siedet bei 128 bis 131° bei 15 mm (ANDREONI), bei 128° bei 10 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952), — der **Triäthylester** $C_4H_3O_5(C_2H_5)_3$ bei 118—120° (bei 15 mm) (ANDREONI, *B.* 13, 1394).

Dipropylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_4O_5(C_3H_7)_2$. Siedep.: 151° bei 10 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Monoisoamylester (**Isoamyläpfelsäure**) $C_9H_{16}O_5 = C_4H_5O_5.C_5H_{11}$. *B.* Gleiche Moleküle Aepfelsäure und Isoamylalkohol werden längere Zeit auf 120° erhitzt (BREUNLIN, *A.* 91, 323). — Weich, schmierig, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$NH_4.(C_5H_{11}).C_4H_4O_5$. Nadeln. — $Ca(C_9H_{15}O_5)_2 + H_2O$. Blättrige Krystalle. Schmilzt bei 100° zum Syrup. — $Ba(C_9H_{15}O_5)_2$ (?). — Das Bleisalz ist unlöslich und schmilzt unter heifsem Wasser.

Salpetersaurer Aepfelsäurediäthylester $C_8H_{13}NO_7 = C_2H_5.O.CO.CH_2.CH(ONO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aepfelsäurediäthylester wird in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt (HENRY, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,2024 bei 16°.

Acetyläpfelsäure $C_6H_8O_6 = C_2H_3O_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Acetyläpfelsäureanhydrid (s. u.) und (1 Mol.) Wasser (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* 254, 165). — Krystallinisch. Schmelzp.: 132°. Wird von Wasser leicht gespalten.

Dimethylester $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Aepfelsäuredimethylester und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952). — Siedep.: 126° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* 254, 166). Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Fumarsäureester und Essigsäure.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_2H_5)_2$. Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 265,7° bei 729 mm (kor.) (WISLICENUS, *A.* 129, 181). Siedep.: 137° bei 10 mm; zersetzt sich bei der Destillation an der Luft unter Abspaltung von Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Dipropylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_3H_7)_2$. Siedep.: 157° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Acetyläpfelsäureanhydrid $C_6H_6O_5 = \begin{matrix} C_2H_3O_2.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} \rangle O$. *B.* Man erwärmt Aepfelsäure mit Acetylchlorid und destillirt das Produkt im Vakuum. Anfangs geht hierbei Maleïnsäureanhydrid über (Anschütz, *B.* 14, 2791; *A.* 254, 166). — Syrup, der bald zu einer faserig-krystallinischen Masse erstarrt. Schmelzp.: 53—54°. Siedep.: 160—162° bei 14 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid. Zerfliefst an feuchter Luft zu Essigäpfelsäure.

Inaktive Aepfelsäuren. *V.* An Kalk gebunden (Garot, *J.* 1853, 409) in den Blättern der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior) (Gintl, *J.* 1868, 800).

a. ***Aus Asparaginsäure*** u. s. w. *B.* Aus inaktiver Asparaginsäure und salpetriger Säure (Pasteur, *A.* 82, 330). Aus Brombernsteinsäure und Silberoxyd (Kekulé, *A.* 117, 126; 130, 24). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf 150—200° (Jungfleisch, *Bl.* 30, 147; A. Pictet, *B.* 14, 2648; Anschütz, *B.* 18, 1950). Beim Behandeln von β_2-Dichlorpropionsäureäthylester mit (2 Mol.) Cyankalium und Kochen des Produktes mit Kali (Werigo, Tanatar, *A.* 174, 368). Beim Kochen von β_2-dibrompropionsaurem Kalium mit 2 Mol. KCN u. s. w. (dabei entsteht zugleich Maleïnsäure) (Tanatar, *B.* 13, 160). Aus Oxalessigsäureäthylester und Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung (W. Wislicenus, *B.* 24, 3417; 25, 2448). Nach van't Hoff (*B.* 18, 2170) ist die inaktive Aepfelsäure aus inaktiver Asparaginsäure identisch mit der inaktiven Aepfelsäure aus Fumarsäure oder Traubensäure.

Die inaktive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die aktive, ist nicht zerfliefslich und in Wasser weniger löslich. Schmelzp.: 112—115° (Kekulé), 125—126° (W. Wislicenus), 133° (Pasteur), 105—108° (Pictet). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 371. Bei raschem Erhitzen der inaktiven Aepfelsäure entsteht Fumarsäure, daneben aber bedeutend weniger Maleïnsäure als bei gleicher Behandlung der aktiven Aepfelsäure (van't Hoff, *R.* 4, 419). — Die Salze haben die gleiche Zusammensetzung wie jene der natürlichen Aepfelsäure und verhalten sich übereinstimmend; das Bleisalz schmilzt ebenfalls unter Wasser. Verschiedenheiten zeigen sich nur in der Krystallform (Pasteur, *A.* 82, 330 und *J.* 1853, 410). Das Cinchoninsalz spaltet sich, beim Krystallisiren, nicht in optisch-aktive Salze.

$NH_4.C_4H_5O_5$. Krystallisirt, wasserfrei, in denselben Formen wie das Salz der aktiven Säure, zeigt aber keine hemiëdrischen Flächen wie Letzteres. Aufserdem krystallisirt es mit $1H_2O$ in monoklinen Krystallen (Hintze, *B.* 18, 1950). — $Na_2.C_4H_4O_5$. Krystallpulver (W.). — Das saure Calciumsalz krystallisirt in derselben Form wie jenes der aktiven Säure, aber ohne hemiëdrische Flächen. Die Aepfelsäure aus β_2-Dibrompropionsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 100° und entwickelt bei 160° Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich. — Das Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser und löst sich nicht in überschüssigem Bleizucker (Tanatar).

Diäthylester $C_8H_{14}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 255°; 150—152° bei 27 mm; spec. Gew. = 1,124 bei 21°/4° (Wislicenus, *B.* 25, 2448).

b. ***Aus Fumarsäure oder Maleïnsäure.*** *B.* Man erhitzt 1 Thl. Fumarsäure mit 4 Thln. Aetznatron und 40 Thln. Wasser 100 Stunden lang auf 100° (Loydl, *A.* 192, 80; Bremer, *R.* 4, 181). Ebenso aus Maleïnsäure (van't Hoff, *B.* 18, 2713). Entsteht auch schon beim Erhitzen von Fumarsäure mit Wasser auf 180° (Skraup, *M.* 12, 113). Beim Eintragen von γ-Trichlor-α-Oxybuttersäure in konc. Kalilauge (Garzarolli, *M.* 12, 563). — Harte Krystallkrusten. Schmelzp.: 132—136°. Optisch-inaktiv. Weniger zerfliefslich als die natürliche Säure. Zerfällt bei 200° in Wasser, Fumarsäure und Maleïnsäure. — $NH_4.C_4H_5O_5$. Trimetrische Krystalle (van't Hoff, *B.* 18, 2170, 2713). Krystallisirt mit $1H_2O$ monoklin (van't Hoff). — $Ca.C_4H_4O_5$. Wird zuweilen mit $1H_2O$ krystallisirt erhalten. Merklich löslich in kaltem und heifsem Wasser. — Die Lösung des Calciumsalzes in verdünnter Salpetersäure giebt nur einen Syrup. Nur durch Zusatz freier Aepfelsäure zum neutralen Calciumsalz lässt sich ein saures Calciumsalz $Ca.C_4H_4O_5 + C_4H_6O_6 + H_2O$ gewinnen. — $Pb.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulveriger, amorpher Niederschlag; backt beim Kochen zusammen. — $Ag_2.C_4H_4O_5 + \frac{2}{3}H_2O$. Amorpher Niederschlag. In heifsem Wasser kaum löslich.

Wahrscheinlich entsteht dieselbe inaktive Aepfelsäure beim Zerlegen von Chloräthenyltricarbonsäureäthylester mit Kalilauge (Bischoff, *A.* 214, 48). $CH_2(CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 5KHO = K_2C_4H_4O_5 + KCl + 3C_2H_5.OH + K_2CO_3$.

Aethersäureester einer Oxybernsteinsäure entstehen beim Erwärmen von Fumarsäureestern oder Maleïnsäureestern mit Natriumalkoholaten (Purdie, *Soc.* 39, 347; 47, 867). $C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH = C_2H_3(OC_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$.

Methoxylbernsteinsäure $C_5H_8O_5 = CO_2H.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$. *B.* Der Dimethylester entsteht bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. Fumarsäuredimethylester oder Maleïnsäuredimethylester mit ($^1/_{25}$ At.) Natrium und 1 Thl. Holzgeist (PURDIE, *Soc.* 47, 863, 867; PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 469). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 101—103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Na_2.C_5H_6O_5$. — $K.C_5H_7O_5$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_6O_5$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen einer neutralen Lösung der Säure mit $CaCl_2$ (charakteristisch). — $Zn.C_5H_6O_5 + 4H_2O$. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt das Salz als ein Gummi, das beim Reiben krystallinisch wird und sich schwer in Wasser löst.

Dimethylester $C_7H_{12}O_5 = CH_3O.C_2H_3(CO_2.CH_3)_2$. Gypsförmige Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 28°; Siedep.: 218—220° (P., M.).

Aethoxylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$ (PURDIE, *Soc.* 39, 348; 47, 865). Dicker Syrup, der bei längerem Stehen zu rhombischen (?) Krystallen erstarrt. Schmelzp.: 84—86°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Bleiessig keinen Niederschlag, wird aber in neutraler Lösung von Bleinitrat gefällt. — $Ca.C_6H_8O_5$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_6H_8O_5 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_6H_8O_5$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8O_5$. Flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird; etwas löslich in Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 195—200° bei 250 mm (P., *Soc.* 39, 348).

Isobutoxylbernsteinsäure $C_8H_{14}O_5 = CO_2H.C_2H_3(OC_4H_9).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Fumarsäureisobutylester mit Natriumisobutylat (PURDIE). — Dicker Syrup, der im Vakuum zu einer krystallinischen, zerfliefslichen Masse erstarrt. — $Ca.C_8H_{12}O_5$ (im Vakuum getrocknet). Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Unlöslicher, flockiger Niederschlag.

c. ***Aus Traubensäure.*** *B.* Bei der Reduktion von Traubensäure mit HJ wird inaktive Aepfelsäure erhalten (BREMER, *Bl.* 25, 6). — Durch Krystallisation ihres Cinchoninsalzes gelingt es, die inaktive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten (BREMER, *B.* 13, 352). Durch Vermischen gleicher Mengen der sauren Ammoniaksalze von Rechts- und Linksäpfelsäure erhält man das saure Ammoniaksalz der inaktiven, spaltbaren Aepfelsäure (VAN'T HOFF, *R.* 4, 130).

d. ***Aus Acetylen.*** *B.* Beim Erhitzen von (5 Thln.) Acetylendibromid CHBr:CHBr mit (4 Thln.) KCN und (28 Thln.) Alkohol auf 100° und Zerlegen des gebildeten Nitrils durch Kochen mit Kali (SABANEJEW, *A.* 216, 275). — Krystalle. Die bei 100° getrocknete Säure fängt bei 155° zu schmelzen an, wird aber erst bei 163—168° völlig flüssig. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_4H_4O_5$.

Monobromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$. *B.* Beim Kochen von dibrombernsteinsaurem Natrium entsteht saures bromäpfelsaures Natrium (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 360). $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + H_2O = Na.C_4H_4BrO_5 + NaBr$. Dieses Salz krystallisirt in Warzen oder Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Kalkwasser liefert es traubensaures Calcium. Natriumamalgam führt das Salz in Bernsteinsäure über, indem vielleicht zunächst Brommaleïnsäure entsteht. — $Pb.C_4H_3BrO_5$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des sauren Natriumsalzes mit Bleizucker. Kann aus heifser Bleizuckerlösung umkrystallisirt werden.

2. ***Isoäpfelsäure, Methylpropanoldisäure*** $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Bromisobernsteinsäure wird mit Silberoxyd gelinde erwärmt (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] 14, 81; 19, 168; 24, 38; FITTIG, *Org. Chem.* 10. Aufl. S. 233). — Monokline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt bei ungefähr 140° unter Zersetzung und zerfällt bei 160° in CO_2 und gewöhnliche Milchsäure. Inaktiv. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 100°, CO_2 und α_2-Dibrompropionsäure. — Eine Lösung des neutralen Ammoniaksalzes (5% Säure enthaltend) wird durch $BaCl_2$, aber nicht durch $CaCl_2$, gefällt. — $Ba.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag; löst sich in 100 Thln. kochenden Wassers und krystallisirt daraus in viereckigen Tafeln. — $Pb.\bar{A}$. Amorph, schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln.

Aethyläthersäure $C_6H_{10}O_5 = C_2H_5O.C(CH_3).(CO_2H)_2$. *B.* Aus Bromisobernsteinsäure und alkoholischem Kali (TANATAR, *Ж.* 21, 559; 22, 313). — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in Wasser und Aether.

3. ***Methyltartronsäure*** $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der entsprechenden Aminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$ mit Barythydrat (BÖTTINGER, *B.* 14, 148). — *D.* Man lässt 10 g Brenztraubensäure allmählich zu fein gepulvertem Cyankalium fliefsen, fügt dann 12 ccm koncentrirter Salzsäure hinzu, giefst das Gemisch in

eine Lösung von 20 g Barythydrat in 250 ccm Wasser und kocht 2 Stunden lang am Kühler (Böttinger, *B.* 17, 144). — Müsste mit Isoäpfelsäure identisch sein. — Rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt unter starker Entwickelung von CO_2 bei 178°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in CO_2 und Gährungsmilchsäure. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$ (bei 130°). Schweres Krystallpulver. Fällt erst beim Kochen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat aus. — $Zn.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver.

4. ***Methylolpropandisäure*** $OH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Aethyläthersäure** $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH(CO_2H).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Der Ester dieser Säure findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Methylenjodid auf ein Gemenge von Malonsäureester und Natriumäthylat (Tanatar, *Ж.* 22, 33, 39). — Wird von HJ bei 150° in C_2H_5J und Oxyisobernsteinsäure zerlegt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und den Ester einer (anderen) Säure $C_6H_{10}O_5$. — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 120°). Amorph. Die kalte, wässerige Lösung wird beim Kochen gefällt. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Amorph. In kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

5. ***Acetoxylglykolsäure (3-Butanon-2,4-diolsäure, αγ-Dioxyacetessigsäure)*** $CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$. *B.* Der Triäthylester $C_4H_3O_5(C_2H_5)_3$ entsteht beim Behandeln einer Lösung von Glykoläthyläthersäureester in Benzol mit Natrium (Conrad, *B.* 11, 58; vgl. Geuther, Wackenroder, *J.* 1867, 454). $2CH_2(OC_2H_5).CO_2C_2H_5 = CH_2(OC_2H_5).CO.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine Natriumverbindung, welche man mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge (50 procentiger) Essigsäure zerlegt. Ebenso entsteht der Triäthylester, wenn man eine Lösung von (5,3 g) Natrium in (60 g) absol. Alkohol allmählich mit (20 g) Aethoxylchloracetessigester versetzt und dann 3 Stunden lang kocht (Erlenbach, *A.* 269, 28).

Triäthylester (Diäthoxylacetessigsäureäthylester) $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_3O_5(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 245°; 131—132° bei 11 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkalien, in Alkohol, CO_2 und s-Diäthoxylaceton. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Löst Natrium. Giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz.

3. Säuren $C_5H_8O_5$.

1. ***α-Oxyglutarsäure, 2-Pentanoldisäure*** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *V.* In der Rübenzuckermelasse (Lippmann, *B.* 15, 1156). — *B.* Aus Glutaminsäure und salpetriger Säure (Ritthausen, *J. pr.* 103, 239; Wolff, *A.* 260, 128). — *D.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurer Glutaminsäure in (1 Mol.) sehr verdünnter Salzsäure bei 0° allmählich mit Kaliumnitrit (Markownikow, *A.* 182, 348). Man verdünnt mit Wasser und kocht 1/4 Stunde lang mit überschüssigem $ZnCO_3$ (Wolff). — Die freie Säure ist fest und zerfliefslich, aber unbeständig. Sie löst sich nur in Wasser und Alkohol leicht auf. Geht, bei 100°, völlig in das Anhydrid über. — $Mg.C_5H_6O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol (R.). Beim Sättigen des Anhydrids mit $CaCO_3$, in der Kälte, entsteht ein Salz $Ca(C_5H_7O_5)_2 = Ca(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$ (?). Dasselbe bildet sauer reagirende, feine Nadeln, die bei 150° $2H_2O$ verlieren (Wolff). — $Zn(C_5H_7O_5)_2 = Zn(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$ (?). Wird wie das saure Calciumsalz dargestellt (W.). Glasig, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 100° und verliert bei 100—115° $2H_2O$. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung scheidet sich das Salz $Zn.C_5H_6O_5$ aus. — $Zn.C_5H_6O_5 + 3H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Sehr schwer löslich in Wasser (R.). — $Ag_2.C_5H_6O$. Flockig-schleimiger Niederschlag, der, aus siedendem Wasser, in feinen Nadeln krystallisirt.

Anhydrid (Butyroloktan-γ-Carbonsäure) $C_5H_6O_4$. Zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 49—50° (Wolff, *A.* 260, 129). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2. Wird von HJ leicht zu Glutarsäure reduzirt. Geht, beim Kochen mit Wasser, theilweise in Oxyglutarsäure über; beim Kochen mit Wasser und Carbonaten ist die Umwandlung eine vollständige. — $Ba(C_5H_5O_4)_2$ (im Vakuum getrocknet). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. ***β-Oxyglutarsäure, 3-Pentanoldisäure*** $OH.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen von 900—1000 g Natriumamalgam (von 4%), bei 0° im CO_2-Strom, in eine mit (180 g) Soda neutralisirte Lösung von (100 g) roher Acetondicarbonsäure in (1200 ccm) Wasser (Pechmann, Jenisch, *B.* 24, 3250). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der Destillation im Vakuum oder beim Kochen

mit Schwefelsäure (von 60%) entsteht Glutarsäure — $Cu.C_5H_6O_5$. Blauer krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester. Siedep.: 150° bei 11 mm (Anschütz, *B.* 25, 1976).

Methyläthersäure $C_6H_{10}O_5 = CH(OCH_3)(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther mit $KMnO_4$ (Riabinin, *J. pr.* [2] 23, 274; *Ж.* 11, 398). $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OCH_3 + O_{10} = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$. — *D.* Man lässt ein Gemenge von 16 g Diallylcarbinolmethyläther, 134 g $KMnO_4$ und 2680 ccm Wasser 24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann, koncentrirt das Filtrat und übersättigt es mit H_2SO_4. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen und hierauf an Kalk gebunden, wobei etwas Calciumoxalat ungelöst zurückbleibt. — Syrup, der nur bei langem Stehen im Exsiccator theilweise erstarrt. — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 100°). — Ba.Ā (bei 100°). Kugelförmige Krystallaggregate. — Ag_2.Ā. Kurze, dünne Prismen.

3. ***Oxypyroweinsäure*** $OH.CH(CH_2.CO_2H)_2$ (?). *B.* 1,3-Dichlorpropanol(2) $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ wird mit Cyankalium und etwas Alkohol 24 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali gekocht (Simpson, *A.* 133, 74). — Krystalle. Schmilzt bei ungefähr 135°. Wird nicht durch Kalkwasser gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Zersetzt sich bei 100°.

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_5H_6O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 295 bis 300° (S.).

Ist bei der Bildung von Simpson's Oxypyroweinsäure und der β-Oxyglutarsäure keine molekulare Umwandlung erfolgt, so müssten beide Säuren identisch sein.

4. ***α-Aethyltartronsäure, 2-Butanolsäure-2-Methylsäure*** $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen von Chlorisobrenzweinsäureester $C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$ mit Barytwasser (Conrad, Guthzeit, *A.* 209, 233). Beim Verseifen von Aethyljodmalonsäureester $C_2H_5.CJ(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Barytwasser (Bischoff, Hausdörfer, *A.* 239, 127). — Krystallinisch erstarrender Syrup. Schmilzt bei 98°, unter Entwickelung von CO_2. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Oxybuttersäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Aethyltartronsäurediäthylesteracetat $C_{11}H_{18}O_6 = (CO_2.C_2H_5)_2.C(C_2H_5)O.C_2H_3O$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von Natriumtartronsäurediäthylesteracetat mit C_2H_5J und Aether (Conrad, Brückner, *B.* 24, 2999). — Oel. Siedep.: 151—153° bei 30 mm.

5. ***β-Oxyäthylmalonsäure, 3-Butanolsäure-2-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Malonsäure, bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. Aethylidenmalonsäureester mit 20 Thln. Barytwasser (Komnenos, *A.* 218, 163). $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_5H_8O_5 + 2C_2H_6O$. Das gebildete Baryummalonat bleibt ungelöst, während aus der Lösung, durch Alkohol, das Salz der Oxyäthylmalonsäure gefällt wird. — Zähflüssiger Syrup. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

6. ***γ-Oxyäthylmalonsäure, 4-Butanolsäure-2-Methylsäure*** $OH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von γ-Bromäthylmalonsäure $CH_2Br.CH_2.CH(CO_2H)_2$ mit Wasser (Fittig, Röder, *A.* 227, 19). Beim Kochen des Anhydrides mit Barytwasser entsteht oxyäthylmalonsaures Baryum. Aethylenmalonsäure wandelt sich bei ein- bis zweiminutenlangem Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O) glatt in Oxymalonsäure um (F., R.). — Zerfällt bei 120° in CO_2, H_2O und Butyrolakton $CH_2\langle{CH_2.O \atop CH_2.CO}\rangle$.

$Ba.C_5H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$. Verfilzte Krystallaggregate. Verliert bei 100° $1H_2O$. — Ag_2.Ā. Voluminöser Niederschlag. Scheidet sich aus heifsem Wasser in kleinen Kryställchen ab.

Anhydrid (**Carbobutyrolaktonsäure**) $C_5H_6O_4 = \overset{O\text{———}CO}{CH_2.CH_2.CH}.CO_2H$. Syrup. In Wasser leicht löslich: wird der wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen (Fittig, Röder). Zerfällt bei 120° in CO_2, das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure und eine Säure $C_4H_6O_2$. — $Ba(C_5H_5O_4)_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

7. ***Itamalsäure, 4-Butanolsäure-3-Methylsäure*** $CH_2(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Alkalien (Swarts, *Z.* 1867, 648); ebenso aus Itabrombrenzweinsäure (Fittig, *A.* 188, 76). Parakonsaures Calcium $Ca(C_5H_5O_4)_2$ wandelt sich, beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$, in itamalsaures Calcium um (Beer, *A.* 216, 88). — *D.* Man kocht Itachlor- (oder -brom)brenzweinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisirt mit Kalkmilch, kocht auf, filtrirt, verdampft und fällt mit Alkohol itamalsaures Calcium (S.). Kocht man Itabrombrenzweinsäure mit Kalk, so krystallisirt beim Verdunsten zunächst itakonsaures Calcium. Das Filtrat davon giebt

mit Alkohol einen Niederschlag von itamalsaurem Calcium (F.). Man befreit den Niederschlag, durch Waschen mit siedendem Wasser, von beigemengtem $BaBr_2$ (BEER). — Die freie Säure existirt nicht, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Parakonsäure $C_5H_6O_4$. Die Salze bleiben, beim Verdunsten in gelinder Wärme, syrupförmig zurück. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in krystallinische Pulver über.

Salze: SWARTS. — $NH_4.C_5H_7O_5 + C_5H_8O_5$. Hexagonale Tafeln. — $Na_2.C_5H_6O_5$. — $Ca.C_5H_6O_5 + H_2O$ und $+ 3H_2O$. Hält $1H_2O$; ist in siedendem Wasser nahezu unlöslich (BEER). — $Pb.C_5H_6O_5$. Käsiger, wasserhaltiger Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt das Salz wasserfrei aus. — $Cu.C_5H_6O_5$. — $2Cu.C_5H_6O_5 + CuO$. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Ist kalt gefällt gallertartig. Aus kochenden Flüssigkeiten fällt das Salz wasserfrei und krystallinisch aus.

Aethylester. Flüssig, nicht unzersetzt flüchtig (SWARTS, *Z.* 1867, 650).

Anhydrid (Parakonsäure) $C_5H_6O_4 = CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots\\ CH_2.O\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln von Itachlorbrenzweinsäure mit (1 Mol.) Silberoxyd (SWARTS, *J.* 1866, 404), oder beim längeren Kochen mit Wasser, namentlich bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr, doch findet dabei immer zugleich Bildung von Itamalsäure statt (SWARTS, *Z.* 1867, 651). Man sättigt die koncentrirte Lösung des Säuregemenges mit Kalk und fällt, durch Alkohol, itamalsaures Calcium. Das in der Lösung bleibende parakonsaure Salz wird durch Aether gefällt. Itamalsäure zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Parakonsäure (BEER, *A.* 216, 84). — *D.* Man kocht 1 Thl. Itabrombrenzweinsäure einige Stunden lang mit 10 Thln. Wasser am Kühler, entfernt die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Ag_2O und etwa gelöstes Silber durch H_2S (BEER). — Aeuſserst zerflieſsliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 57—58° (BEER). Giebt bei der Destillation Citrakonsäureanhydrid. Verbindet sich mit HBr zu Itabrombrenzweinsäure. — Die Salze können nicht durch Sättigen des Anhydrids mit Basen dargestellt werden, da hierbei immer itamalsaure Salze entstehen. Man zerlegt das Silbersalz durch Chloride. — $Na.C_5H_5O_4$ — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_5H_5O_4$. *D.* Man neutralisirt das Anhydrid mit Ag_2CO_3 und verdunstet die Lösung im Vakuum. — Kleine Krystalle, ziemlich löslich in siedendem Wasser; geht, beim Kochen mit Silberoxyd, in itamalsaures Silber über.

Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit Soda übersättigte, Lösung von Itakonsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 7, 158; vgl. WILM, *A.* 141, 28). Beim Verdunsten über Schwefelsäure einer mit Chlor gesättigten, wässerigen Lösung von Itakonsäure (SWARTS, *J.* 1873, 583). Die nach MORAWSKI dargestellte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 150° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser. Die konc. Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure). Die Salze sind äuſserst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. Das Calciumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Chlorcalcium und oxyparakonsaures Calcium $Ca(C_5H_5O_5)_2$, welches, beim Kochen mit Aetzkalk, in itaweinsaures Calcium übergeht. Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Oxyitakonsäure.

8. ***Citramalsäure (2-Methyl-2-Butanoldisäure, β-Oxybrenzweinsäure, α-Methyloxybernsteinsäure, α-Methyläpfelsäure)*** $CO_2H.CH_2.C(OH.CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen, 10 procentigen Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. Man neutralisirt mit Ammoniak, verdünnt stark und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag von citramalsaurem Blei wird mit H_2S zerlegt (CARIUS, *A.* 129, 160; MORAWSKI, *J.* 1878, 721). Man vermischt 50 g Acetessigester, gelöst in 150 g Aether mit 25 g gepulvertem KCN (von 98%), setzt, bei Eiskühlung und unter häufigem Umschütteln, allmählich (1 Mol.) HCl (bei 10% gesättigt) hinzu und lässt zwei Wochen stehen. Man verdunstet dann im Wasserbade zur Trockne und kocht den Rückstand 6—8 Stunden lang mit einem groſsen Ueberschuss an HCl, verdunstet zur Trockne und zieht mit Essigäther aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 287; DEMARÇAY, *Bl.* 27, 120; MORRIS, *Soc.* 37, 6). I. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$. II. $CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 3H_2O + HCl = C_5H_8O_5 + C_2H_5(OH) + NH_4Cl$. Bei 14 tägigem Kochen von Isovaleriansäure mit verdünnter Salpetersäure (BREDT, *B.* 14, 1782; 15, 2318). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 119° (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 200° in Wasser und Citrakonsäureanhydrid. — Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren Salze sind meist amorph. — $K_2.C_5H_6O_5$ (bei 100°). Rhombische Tafeln. Enthält Krystallwasser (C.). — $Mg.C_5H_6O_5$ (M.). — $Ca(C_5H_7O_5)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Fällt beim Vermischen koncentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und $CaCl_2$ als

flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen verdünnter Lösungen beider Körper scheiden sich schwerlösliche Schuppen $Ca.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ab (Br.). — $Ba(C_5H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Krusten (M.). — $Ba.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Sprödes Gummi; wird erst bei 200° wasserfrei. — $Zn.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert alles Wasser erst bei 200° (M.). Glänzende Würfel (Michael). — $Pb.C_5H_6O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $Pb.C_5H_6O_5.PbO + 3H_2O$. Wird aus citramalsaurem Ammoniak durch Bleiessig als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Sehr beständige, mikroskopische Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (M.).

3-Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5 = CO_2H.CHCl.C(OH, CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citrakonsaure Salze (Carius, *A.* 126, 204) oder auf freie Citrakonsäure (Melikow, Feldmann, *A.* 253, 87). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure (Gottlieb, *A.* 160, 101; vgl. Swarts, *J.* 1873, 582) oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (Morawski, *J. pr.* [2] 11, 466). Entsteht, neben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von mesakonsaurem Natrium (Morawski, *J. pr.* [2] 12, 392). — *D.* Man leitet Chlor in eine mäfsig verdünnte Lösung von citrakonsaurem Natrium, bis eine Trübung eintritt. Man fällt mit Baryumacetat, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, übergiefst ihn mit konc. Salzsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockene. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt. Oder: Man trocknet und pulvert das Baryumsalz, übergiefst es mit 90 procentigem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein. Das $BaCl_2$ wird abfiltrirt und das Filtrat in mäfsiger Wärme eingedampft (Gottlieb). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 139° (Melikow, Feldmann, *A.* 253, 89). Geht, beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 110—120°, in Citraweinsäure $C_5H_8O_6$ über. Daneben tritt Spaltung in CO_2, HCl und Aceton ein. Chlorcitramalsaures Baryum giebt, beim Kochen mit Wasser, citraweinsaures Baryum und $BaCl_2$, neben CO_2 und Aceton. Kocht man Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht citraweinsaures und oxycitrakonsaures Baryum (Morawski, *J. pr.* [2] 10, 68). Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, Amidocitramalsäure.

Salze: Gottlieb. — $Ba.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, aber nicht ohne Zersetzung. Verliert über Schwefelsäure oder bei 30—40° $2H_2O$. — $Pb.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Scheidet sich aus verdünnten Lösungen (der Säure oder des Kaliumsalzes und Bleizucker) in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen aus. Verliert leicht $2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_5ClO_5$. Kleine Krystalle; scheidet, schon bei mäfsiger Wärme, Chlorsilber ab.

9. ***β-Methyläpfelsäure, 2-Methyl-3-Butanoldisäure*** $CO_2H.CH(OH)CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben ihrem Mono- und Diäthylester, beim Versetzen innerhalb 2 Stunden von (50 g) Methyloxalessigester, vertheilt in (500 g) Wasser, mit (700—720 g) Natriumamalgam (von $2\frac{1}{2}\%$) (W. Wislicenus, *B.* 25, 199). Man hält durch verd. H_2SO_4 die Lösung annähernd neutral. Bei 10—12tägigem Stehen einer wässerigen Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure mit Zink (Michael, Tissot, *J. pr.* [2] 46, 294). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 123°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen entstehen Citrakonsäureanhydrid und etwas Mesakonsäure. — $Na_2.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_5H_6O_5 + 3H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende, prismatische Krystalle. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_7H_{12}O_5 = C_5H_7O_5.C_2H_5$. — $Na.C_7H_{11}O_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 166 bis 167° (Wislicenus). Aeufserst leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_5H_6O_5(C_2H_5)_2$. Oel. Siedep.: 250° bei 745 mm; 138° bei 17 mm (W.).

Hydrochloroxycitrakonsäure $C_5H_7ClO_5 = CO_2H.CH(OH).CCl(CH_3).CO_2H$. *B.* Oxycitrakonsäure verbindet sich leicht mit rauchender Salzsäure bei 110—120° (Morawski, *J. pr.* [2] 11, 443). Entsteht schon beim Auflösen von Oxycitrakonsäure in (bei 0° gesättigter) Salzsäure (Melikow, Feldmann, *A.* 253, 91). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Krystallisirt besonders schön aus rauchender Salzsäure. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—162°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt in höherer Temperatur, zum gröfsten Theile, in HCl, CO, CO_2 und Propionsäure. Wird durch Natriumamalgam in β-Methyläpfelsäure umgewandelt. — Die Salze sind äufserst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in ihre Komponenten — HCl und Oxycitrakonsäure — gespalten wird. Eine mit Baryt übersättigte Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure scheidet, schon beim Stehen in der Kälte, Krystalle von oxycitrakonsaurem Baryum aus. Rasch erfolgt dies beim Kochen. Kocht man jedoch eine neutrale Lösung des Baryumsalzes mit Wasser, so wird, neben $BaCl_2$ und oxycitrakonsaurem Salz, auch Baryumcarbonat gebildet. — $Ca.C_5H_5ClO_5 + 2H_2O$ (M., F.).

Hydrobromoxycitrakonsäure $C_5H_7BrO_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Oxycitrakonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (SCHERKS, *A.* 227, 240). — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°.

10. ***Säure*** $C_5H_8O_5$. *B.* Beim Schmelzen von Sulfobrenzweinsäure mit Kali (WIELAND, *A.* 157, 41). — Kleine harte Krystalle, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°.

WIELAND hält die Säure für identisch mit SIMPSON's Oxypyroweinsäure. Vielleicht ist sie Itamalsäure.

11. ***Säure*** $C_5H_8O_5$. *B.* Beim Kochen von Bromcyanbuttersäure mit Kali (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Flüssig. Die Salze sind amorph. — Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist unlöslich. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Flockiger Niederschlag, in Wasser reichlich löslich.

4. Säuren $C_6H_{10}O_5$.

1. *α-Methyloxyglutarsäure, 2,2-Methylpentanoldisäure* $\frac{CO_2H}{CH_3}{>}C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 24 stündigem Kochen des Anhydrids (der Oxyisocapronsäure) $(CH_3)_2.\overline{C.CH_2.CH_2.CO}$ (Brücke O) mit (9 Thln.) verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (BREDT, *A.* 208, 62). Die saure Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit $CaCO_3$ neutralisirt und das Calciumsalz, aus der koncentrirten wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Das Anhydrid entsteht auch bei 14 tägigem Kochen von Isocapronsäure mit der verdünnten Salpetersäure (BREDT, *B.* 14, 1781). Lävulinsäure verbindet sich mit Blausäure zu einem Nitril, das durch HCl in NH_3 und α-Methyloxyglutarsäure zerlegt wird (KRECKELER, TOLLENS, BLOCK, *A.* 238, 287). — *D.* Man tröpfelt langsam 100 g Lävulinsäure in ein abgekühltes Gemisch von 60 g KCN und 20 g H_2O, lässt 24 Stunden lang kalt stehen und giebt dann vorsichtig 90 g HCl (spec. Gew. = 1,19) hinzu. Nach 10 stündigem Stehen wird das Produkt wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand ½ Stunde lang mit 100 g HCl (spec. Gew. = 1,19) auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf schüttelt man wieder mit Aether aus und bindet die freie Säure an Aetzbaryt. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zunächst methyloxyglutarsaures Salz aus, oder man destillirt die freie Säure im Vakuum (K., T., B.). — Die freie Säure existirt nicht; aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ca.C_6H_8O_5 + 7H_2O$. Büschel von Nadeln (aus heißem Wasser) (BR.). — $Ba.C_6H_8O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Verliert bei 100° $3\frac{1}{2}H_2O$ (KR., T., B.). Fast unlöslich in heißem Wasser. — $Sr.\bar{A} + 4H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze (K., T., B.). — $Zn.\bar{A}$ (K., T., B.). — $Ag_2.\bar{A}$. Sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser (BR.).

Anhydrid $C_6H_8O_4 = \frac{CO_2H}{CH_3}{>}\overline{C.C_2H_4.CO}$ (Brücke O). Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 68—70° (BREDT). Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 200—215° (KRECKELER, TOLLENS, BLOCK). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Jod und Natronlauge kein Jodoform (Unterschied von Lävulinsäure). Geht sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$, in α-Methyloxyglutarsäure über. Wird von kochender, rauchender Salpetersäure nicht angegriffen (BREDT, *B.* 14, 1780). Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, in CO und Lävulinsäure. — $Ca(C_6H_7O_4)_2 + 4-5H_2O$. *D.* Aus dem Salze $Ca.C_6H_8O_5$ und dem Anhydrid (K., T., B.). Krystalle. — $Ag.C_6H_7O_4$. Wird durch Versetzen des Anhydrids mit Ag_2CO_3 und Waschen des erhaltenen Salzes mit Aether erhalten. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_7H_{10}O_4 = C_6H_7O_4.CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (KRECKELER, TOLLENS, BLOCK, *A.* 238, 296). — Flüssig. Siedep.: 252°.

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 262° (K., T., B.).

2. *β-Methyloxyglutarsäure, 3,3-Methylpentanoldisäure* $CH_3.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Methyldiallylcarbinol mit $KMnO_4$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 276). $C_8H_{14}O + O_{10} = C_6H_{10}O_5 + 2CO_2 + 2H_2O$. — *D.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen 1 Thl. Methyldiallylcarbinol in eine (vierprocentige) Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation und säuert mit H_2SO_4 an. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Hierbei bleiben Oxalsäure und Bernsteinsäure (?) ungelöst, während Methyloxyglutarsäure in Lösung geht. — Syrup. Die Salze

sind meist amorph. — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Amorph, unlöslich in Alkohol. — Zn.Ā. Verhält sich ganz wie das Calciumsalz. — $2Cu.Ā + Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes, in kleinen Blättchen ab. — Ag_2.Ā. Gelblicher Niederschlag, zersetzt sich gröstentheils beim Erwärmen mit Wasser, ein Theil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten krystallinisch aus.

3. ***δ-Oxy-α-Methylglutarsäure, 2-Methylol-Pentandisäure*** $CO_2H.CH(CH_2OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Anhydro-δ-Oxy-α-Methylglutarsäure $C_6H_8O_4$, beim Eintragen von Natriumamalgam (von 4%) in eine siedende Lösung von (40 g) Nikotinsäure und (200 g) KOH in (0,8 l) Wasser (WEIDEL, *M.* 11, 503). — Zähes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. Bei der Destillation entstehen Anhydro-δ-Oxy-α-Methylglutarsäure, ein öliges Anhydrid $C_5H_8O_2$ (Siedep.: 222—226° bei 56 mm) und eine Säure $C_5H_{10}O_3$. — $Ba.C_6H_8O_5$ (bei 220°). Gummi.

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben δ-Chlor-α-Methylglutarsäureester beim Behandeln von δ-Oxy-α-Methylglutarsäure mit absol. Alkohol und HCl-Gas (WEIDEL, *M.* 11, 504). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Dickes Oel. Siedep.: 245—247° bei 56 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Einwirkung von $PJ_2(+H_2O)$ entstehen C_2H_5J und α-Methylglutarsäure.

4. ***δ-Oxyäthylbernsteinsäure, 5-Pentanolsäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_2H_4.OH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_6H_8O_4$, beim Eintragen von Natriumamalgam (von 4%) in eine siedende Lösung von (30 g) isonikotinsaurem Natrium in (1,2 l) Wasser (WEIDEL, *M.* 11, 517). Entsteht, neben Cinchonsäure, beim Behandeln von Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, HOFF, *M.* 13, 601). — Zerfließliche Krystalle. — $Ba.C_6H_8O_5$ (bei 220°). Amorph. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Chloräthylbernsteinsäureester, aus Oxy-α-Aethylbernsteinsäure mit absol. Alkohol und HCl-Gas (WEIDEL, *M.* 11, 518). — Dickes Oel. Siedep.: 242—245° bei 54 mm (WEIDEL, HOFF).

5. ***γ-Oxypropylmalonsäure, 4-Pentanolsäure-2-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten der Lösung von Allylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *A.* 216, 53). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon bei kurzem Kochen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über. Bei 200° zerfällt die Säure in CO_2 und γ-Oxyvaleriansäure. — $Ca.C_6H_8O_5$. Feine Blättchen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — Ba.Ā. Feine, verfilzte Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol. — Ag_2.Ā. Feinflockiger Niederschlag.

Anhydrid (**Carbovalerolaktonsäure**) $C_6H_8O_4 = CH_3.\overset{-O}{CH.CH_2.CH(CO_2H).CO}$. Syrup (HJELT). Löslich in Aether. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser, Salze der Oxypropylmalonsäure. — $Ba(C_6H_7O_4)_2$. Blätter. In Wasser und Alkohol löslicher als das Salz der γ-Oxypropylmalonsäure $Ba.C_6H_8O_5$.

6. ***Methylitamalsäure, 4-Pentanolsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Kochen des Anhydrids (s. u.) dieser Säure mit Barytwasser (FRÄNKEL, *A.* 255, 23). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ca.C_6H_8O_5 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heißem. — $Ba.Ā + 3H_2O$. Amorph. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (**Methylparakonsäure**) $C_6H_8O_4 = \overset{O\qquad\qquad\quad CO}{CH_3.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2}$. Man erhitzt 1 Mol. bernsteinsaures Natrium (bei 140° getrocknet) mit $1\frac{1}{2}$ Mol. entwässertem Acetaldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang, im Rohr, auf 100° und dann 24 Stunden lang auf 115—120° (FRÄNKEL, *A.* 255, 18). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, verdampft den Rückstand, säuert ihn dann stark mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. Man zieht den Rückstand mit $CHCl_3$ aus, verdunstet die Chloroformlösung und krystallisirt das hinterbleibende Anhydrid aus Benzol um. — Seideglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 78—79°; die geschmolzene und erstarrte Substanz zeigt den konstanten Schmelzpunkt 83—84°. Aeußerst löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton; schwer löslich in Benzol und noch schwerer in Ligroïn. Unlöslich in CS_2. Zerfällt bei der Destillation theilweise in CO_2, Aethylidenpropionsäure, in das Anhydrid $C_5H_8O_2$ der γ-Oxyvaleriansäure und in 2 Säuren $C_6H_8O_4$ (Methylitakonsäure und Methylcitrakonsäure). — $Ca.Ā_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle. Aeußerst löslich in Wasser. — $Ba.Ā_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in Prismen.

Dichlormethylparakonsäure $C_6H_6Cl_2O_4$ = $CHCl_2.CH.CH(CO_2H).\overset{|}{C}H_2$ (O—CO). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Trichlormethylparakonsäure mit Eisessig und Zinkstaub (MILLER, *A.* 255, 53). — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Trichlormethylitamalsäure $C_6H_7Cl_3O_5$ = $CCl_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Trichlormethylparakonsäure (s. u.) mit Wasser und $CaCO_3$ (MILLER, *A.* 255, 46). — $Ca.C_6H_5Cl_3O_5$. Schwer lösliches Pulver.

Anhydrid (Trichlormethylparakonsäure) $C_6H_5Cl_3O_4$ = $CCl_3.CH.CH(CO_2H)\overset{|}{C}H_2$ (O—CO). *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 110—120° von 1 Mol. wasserfreiem Chloral mit (1 Mol.) wasserfreiem Natriumsuccinat und (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (MILLER, *A.* 255, 43). Man behandelt das Produkt mit warmem Wasser, säuert stark mit verdünnter H_2SO_4 an und lässt stehen. Die abfiltrirte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Die im Niederschlage noch befindliche Trichlormethylparakonsäure gewinnt man durch Ausziehen mit warmem Wasser und Schütteln der filtrirten wässerigen Lösung mit Aether. — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 97°. Fast unlöslich in CS_2, leicht löslich in warmem Benzol, ungemein leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt schon durch kalte Barytlösung in HCl und Isocitronensäure $C_6H_8O_7$. Das Calciumsalz geht, beim Kochen mit Wasser, in das Calciumsalz der Trichlormethylitamalsäure über. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

7. ***αβ-Dimethyloxybernsteinsäure, 2-Methyl-3-Butanolsäure-3-Methylsäure (Oxyadipinsäure)*** $CH_3.C(OH)(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Additionsproduktes von HCN an Methylacetessigsäure-Aethylester mit Salzsäure (KÖNIG, *B.* 12, 769). — *D.:* MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 298. — Leicht lösliche Prismen. Schmelzpunkt: 143° (M.). Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Dimethylmaleïnsäureanhydrid. Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure, zum Theil, in Anhydrid über. — $Na_2.\bar{A}$ (K.). — $Ca.C_6H_8O_5 + 4^1/_2H_2O$. Lange Prismen. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Tafeln. — $Ag_2.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, wandelt sich, beim Stehen unter Wasser, in glänzende Würfel um.

8. ***Isoarabinsäure.*** *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 100 g Weinsäure mit einer wässerigen Lösung von 100 g Eisenvitriol in 200 ccm Wasser (BALLO, *B.* 22, 751; CONRAD, *B.* 25, 2447). Man erwärmt auf dem Wasserbade, dampft dann ein und extrahirt den Rückstand mit Alkohol (vom spec. Gew. = 0,81). Man verdampft das alkoholische Extrakt, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch und filtrirt. Das gebildete Calciumsalz zersetzt man durch die theoretische Menge Oxalsäure oder verwandelt es in das Bleisalz und zerlegt dieses durch H_2S. Beim Versetzen der eingedampften wässerigen Lösung der Säure mit Alkohol und Aether scheidet sich allmählich wenig Isoarabinsäurehydrat $C_6H_{12}O_6$ aus. — Dicker Syrup. Rechtsdrehend; für p = 25,1 und t° = 20° ist $[\alpha]_D = +20°$. Mischbar mit Wasser. Wandelt sich, schon beim Erhitzen mit Wasser oder Kalilauge, in Weinsäure um (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 25, 1965). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Die Salze reduciren ammoniakalische Silberlösung. — $K.C_6H_9O_5$. Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Gummiartig. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + CaO + 8H_2O$. Pulver. Unlöslich in Wasser.

Hydrat $C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *B.* S. Isoarabinsäure (BALLO, *B.* 22, 753). — Krystallinisch. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

9. ***Adipomalsäure.*** *B.* Beim Kochen von Bromadipinsäure mit Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *Bl.* 14, 8). — Zähe Masse, wird allmählich krystallinisch. — $Pb.C_6H_8O_5 + 5H_2O$. Niederschlag. Schmilzt unter kochendem Wasser. Krystallisirt aus heifser Bleizuckerlösung in Schuppen. Verliert in gelinder Wärme $2H_2O$.

10. ***Paradipimalsäure.*** *B.* Hydrakrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumakrylat und paradipimalsaures Natrium (WISLICENUS, *A.* 174, 285). $3Na.C_3H_5O_3 = Na.C_3H_3O_2 + Na_2.C_6H_8O_5 + 2H_2O$. Auch beim Behandeln von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *A.* 174, 292). — *D.* Das auf 250° erhitzte Natriumhydrakrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols gefällt. Hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Syrup nieder, während Natriumakrylat in Lösung bleibt. — Syrup; wird im Vakuum steif und gummiartig. Zerfliefst rasch an feuchter Luft. Wird von Jodwasser-

stoffsäure, im Rohr, zu Paradipinsäure $C_6H_{10}O_4$ reducirt. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Diakrylate $Me'_2.C_6H_6O_4$ über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen. — $Na_2.C_6H_8O_5 + H_2O$ (im Vakuum). Wird aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, syrupförmig gefällt. Wird mit absolutem Alkohol in Berührung pulverig. Zerfließt an feuchter Luft. — $Ba.C_6H_8O_5$. Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. — $Pb.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Cu.C_6H_8O_5 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blaugrün.

11. ***Säure*** $C_6H_{10}O_5$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 3 Thln. CaO (PINNER, *B.* 16, 1730). Der erhaltene Rückstand wird mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser angerührt, die filtrirte Lösung mit CO_2 behandelt und das erhaltene Kalksalz, aus koncentrirter wässeriger Lösung, durch Alkohol gefällt. — Zerfließliches Gummi. — $K_2.C_6H_8O_5$. Krystallinische, sehr hygroskopische Masse. — $Ca.C_6H_8O_5$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als harzig-flockiger Niederschlag erhalten. — $Cu.C_6H_8O_5 + 1^1/_2 Cu(OH)_2$. Grüner, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kalksalzes mit Kupferacetat, in der Hitze. Leicht löslich in Essigsäure.

5. Säuren $C_7H_{12}O_5$.

1. ***Aethylitamalsäure, 4-Hexanolsäure-3-Methylsäure*** $C_2H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Aethylparakonsäure (s. u.) mit Kalkmilch (DELISLE, *A.* 255, 59). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und Aethylparakonsäure. — $Ca.C_7H_{10}O_5 + 5H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Gleicht dem Calciumsalze. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid (**Aethylparakonsäure**) $C_7H_{10}O_4 = C_2H_5.\overset{O}{CH}.CH(CO_2H).\overset{CO}{CH_2}$. *B.* Bei 25 bis 30stündigem Erhitzen auf 110—120°, im Rohr, von 1 Mol. bernsteinsaurem Natrium (bei 140° getrocknet), 1 Mol. Propionaldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (DELISLE, *A.* 255, 56). Darstellung wie bei Methylparakonsäure. — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Wasser, ungemein leicht in $CHCl_3$ und Aether, etwas schwerer in Ligroïn, fast unlöslich in CS_2. Liefert, bei der Destillation, das Anhydrid der γ-Oxycapronsäure und Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln.

2. ***5-Hexanolsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Das Anhydrid entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allylbernsteinsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *B.* 16, 334). Es entsteht auch beim Schmelzen des Anhydrids $C_8H_{10}O_6$ der Säure $C_8H_{12}O_7$ (HJELT, *B.* 16, 1259).

$$\begin{matrix} C_3H_6.C(CO_2H).CH_2 \\ O - CO \quad\quad CO_2H \end{matrix} = CO_2 + C_7H_{10}O_4.$$ — $Ba.C_7H_{10}O_5$. Amorph; unlöslich in Alkohol.

Anhydrid (**Carbocaprolaktonsäure**) $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_3H_6.CH.CH_2.CO_2H \\ O — CO \end{matrix}$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—69° (HJELT). Siedet fast unzersetzt bei 260°. Schwer löslich in Aether. — $Ba(C_7H_9O_4)_2$.

3. ***s-Methyläthyläpfelsäure, 2,2-Methylpentanolsäure-3-Methylsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ C_2H_5.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Aethylacetessigester mit HCN u. s. w., wie bei β-Oxybrenzweinsäure (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 302). — Leicht lösliche Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 131,5—132°). Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und das Anhydrid der Methyläthylfumarsäure. — $Zn.C_7H_{10}O_5 + 4H_2O$. Große Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln (aus heißem Wasser).

4. ***Diaterebinsäure, 2,2-Methylpentanolsäure(5)-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur Salze und Ester derselben. Beim Ansäuern der Salze fällt sofort das Anhydrid aus. Dieses Anhydrid $C_7H_{10}O_4$ entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl oder Colophonium mit Salpetersäure (BROMEIS, *A.* 37, 297; RABOURDIN, *A.* 52, 391; CAILLOT, *A. ch.* [3] 21, 27). Die zweibasische Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$ wandelt sich, bei einigem Stehen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure, glatt in Terebinsäure um (GEISLER, *A.* 208, 54). Beim Behandeln von Terebilensäure $C_7H_8O_4$ (S. 768) mit Natriumamalgam (FROST, *A.* 226, 370).

Salze: s. Salze des Anhydrides und Terebinsäureäthylester.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz $C_7H_{10}O_5.Ag_2$, Aethyljodid und Aether (SVANBERG, EKMAN, *J.* 1855, 650). — Dicke Flüssigkeit. Acetylchlorid wirkt darauf heftig ein und erzeugt **Acetyldiaterebinsäureester** $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_8(C_2H_3O)O_5(C_2H_5)_2$, eine Flüssigkeit, die schon an feuchter Luft sich rasch in Terebinsäure und Essigäther zersetzt (MIELCK, *A.* 180, 69).

O————CO

Anhydrid (Terebinsäure) $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C.CH(CO_2H).CH_2$. *B.* Siehe Diaterebinsäure. — *D.* Man erhitzt in einer Retorte von 30 l Inhalt (ERDMANN, *A.* 228, 179) am Kühler 1000—1125 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18—1,16) auf nahezu 100° und lässt tropfenweise 125 g Terpentinöl zufliefsen. Ist die Hälfte des Oeles eingetragen, so befördert man durch Erwärmen den Eintritt der Reaktion. Treten keine rothen Dämpfe mehr auf, so giefst man den Retorteninhalt in ein Gefäfs, lässt auf 40° erkalten und giefst vom Harze ab (MIELCK, *A.* 180, 47). **Die Flüssigkeit wird in Schalen auf dem Wasserbade** zum Syrup eingedampft und dieser noch heifs in geräumige Kolben gebracht. Man oxydirt nun zunächst mit gewöhnlicher koncentrirter Salpetersäure und dann unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure, bis die Lösung keine Oxalsäure mehr enthält. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, von der ausgeschiedenen Terephtalsäure abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Die auskrystallisirte Terebinsäure reinigt man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser (BREDT, *A.* 208, 37). — Krystallisirt aus Alkohol in grofsen, monoklinen Krystallen. Schmilzt bei 174° (M.), fängt **aber schon bei 100° an sich zu verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem.** Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 402. Molek. Verbrennungswärme = 778,4 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 3, 614; 4, 580). **Zerfällt bei der Destillation oder** beim Erhitzen mit Wasser auf 150° glatt in CO_2 und Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. Auch bei der trockenen Destillation entsteht Brenzterebinsäure und daneben das Anhydrid der γ-Oxyisocapronsäure, sowie eine kleine Menge Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$. Je rascher die Destillation erfolgt, um so mehr bildet sich Brenzterebinsäure und um so weniger Oxyisocapronsäureanhydrid (GEISLER, *A.* 208, 37). Auch beim Kochen mit Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 7 Thle. H_2O) wird Oxyisocapronsäureanhydrid gebildet. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 17° werden CO_2 und Isobutylessigsäure gebildet; Letztere offenbar durch Reduktion zuvor gebildeter Brenzterebinsäure. Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Durch Kaliumhypermanganat oder beim Schmelzen mit Aetzkali wird Essigsäure gebildet (WILLIAMS, *B.* 6, 1097). Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 77). Rauchende Salpetersäure wirkt nicht ein. Natriumamalgam oder (1 Mol.) Natriumäthylat wandelt den Terebinsäureäthylester in Terakonsäureester um. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirtem Barytwasser auf 150 bis 170°, in Aceton und Bernsteinsäure (FROST, *A.* 226, 374). $C_7H_{10}O_4 + H_2O = C_3H_6O + C_4H_6O_4$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht eine Säure $C_6H_{11}NO_2$ (s. Amidoderivat der Säure $C_6H_{10}O_3$); mit Anilin entsteht bei 150° Brenzterebinsäureanilid. Einbasische Säure, giebt aber, beim Behandeln mit starken Basen, Salze der zweibasischen Diaterebinsäure.

$Ba(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Amorph (WILLIAMS; SVANBERG, EKMAN, *J.* 1855, 650). Kocht man das Salz mit überschüssigem Baryt und entfernt den freien Baryt durch Kohlensäure, so wird durch Alkohol krystallinisches diaterebinsaures Baryum $Ba.C_7H_{10}O_5 + 3H_2O$ gefällt. — $Ag.C_7H_9O_4$. Krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Wird durch Sättigen der Säure mit Ag_2CO_3 oder Ag_2O erhalten. Aus der Mutterlauge erhielt WILLIAMS ein krystallisirtes Salz $Ag.C_7H_9O_4 + C_7H_{12}O_5$ (bei 110°). — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ entsteht als krystallinischer Niederschlag aus diaterebinsaurem Baryum und $AgNO_3$. — **Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich** (RABOURDIN).

Terebinsäureäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Terebinsäure, Alkohol und HCl (ROSER, *A.* 220, 255). — **Flüssig. Siedep.: 273—275° (i. D.); spec. Gew. =** 1,111 bei 16°. Löst sich langsam in verdünnter Natronlauge unter Bildung des Diaterebinsäuresalzes $C_7H_{10}O_5(C_2H_5).Na$. Liefert mit Natrium oder (1 Mol.) Natriumäthyat das Natriumsalz des Terakonsäureesters $C_7H_8O_4(C_2H_5).Na$.

Chorterebinsäuren $C_7H_9ClO_4$. *B.* Beim Behandeln von Terebinsäure mit (3 Mol.) PCl_5 entsteht ein öliges Chlorid $C_7H_8ClO_3.Cl$ (= $C_7H_{10}O_4 + 2PCl_5 - POCl_3 - 2HCl - PCl_3$), das, beim Kochen mit Wasser, zwei isomere Chlorterebinsäuren liefert. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt zunächst die α-Säure (ROSER, *A.* 220, 259; vgl. WILLIAMS).

a. *α-Säure* $(CH_3)_2.C.CH(CO_2H).CHCl$. Gefiederte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt

O CO

unter Zersetzung bei 191° (R.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure zurück verwandelt. Zerfällt oberhalb 190°

in HCl und Terebilensäure $C_7H_8O_4$. Scheidet, beim Kochen mit Natriumäthylat, Terebilensäure und beim Kochen mit Soda Oxyterebinsäure $C_7H_{10}O_5$ aus. Nach WILLIAMS soll beim Kochen mit Baryt chlordiaterebinsaures Baryum $Ba.C_7H_9ClO_5 + H_2O$ entstehen (?). — $Ca(C_7H_8ClO_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (W.). — $Ag.\bar{A}$. Leicht lösliche Nadeln (R.).

b. *β-Säure* $(CH_3)_2.C.CCl(CO_2H).CH_2$ (O — CO). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der α-Säure (ROSER). Entsteht in gröfserer Menge beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührte, Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$ (FROST, *A.* 226, 368). — Wasserklare, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168° (FROST). In Wasser leichter löslich als die α-Säure. Zerfällt, beim Abdampfen mit Wasser, leicht in HCl und Terebilensäure.

β-**Bromterebinsäure** $C_7H_9BrO_4 = (CH_3)_2.C.CBr(CO_2H).CH_2$ (O — CO). *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. (1 Mol.) Terakonsäure und 2 Thln. Wasser (FROST, *A.* 226, 366). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter stürmischer Gasentwickelung bei 151°. Ziemlich leicht löslich in Aether, sehr schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Abdampfen mit Wasser, in HBr und Terebilensäure. Wird von Natriumamalgam leicht in Terebinsäure umgewandelt.

5. ***Isobutyltartronsäure, 4-Methyl-2-Pentanolsäure-2-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen von Isobutylmalonsäureester durch Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 209, 237). — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 110—114°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 180° in CO_2 und Isobutylglykolsäure $C_6H_{12}O_3$. — Das Ammoniaksalz giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Fällungen.

6. ***Isopropyläpfelsäure, 2-Methyl-3-Pentanolsäure(5)-3-Methylsäure (Oxypimelinsäure)*** $(CH_3)_2.CH.C(OH)\langle{CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Brompimelinsäurediäthylester mit (3 Mol.) wässerigem Kali (SCHLEICHER, *A.* 267, 132). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 154°. — $Ca.C_7H_{10}O_5$. Krystallinisch. — $Pb.\bar{A}$. Niederschlag.

7. ***Oxyamylendicarbonsäure*** $C_5H_{10}O(CO_2H)_2$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von je 2 g Chlormekonsäure $C_7H_3ClO_6$ mit 12—14 g rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 148). — Durchsichtige Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und einen Alkohol $C_5H_{12}O$. — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 150). — Dickliche Flüssigkeit. Siedet gegen 250°.

8. ***Hydroshikiminsäure.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Shikiminsäure $C_7H_{10}O_5$ in Wasser (und etwas HCl) mit Natriumamalgam (EYKMAN, *B.* 24, 1287). — Amorph oder auch monokline (E., *B.* 24, 1288) Prismen. Schmelzp.: 175°; spec. Gew. = 1,47 bei 9°. Für eine 16,5 procentige, wässerige Lösung ist $(\alpha)_D = -18.2°$. Brechungsquotient $n_D = 1,3812$. Elektrisches Leitungsvermögen: E. 1 Thl. Säure löst sich in etwa 7 Thln. kalten Wassers. Beim Erhitzen entsteht Benzoësäure. — $Ag.C_7H_{11}O_5$.

Shikiminsäuredibromid $C_7H_{10}Br_2O_5$. *B.* Aus Shikiminsäure, in konc. wässeriger Lösung, und Brom (EYKMAN, *B.* 24, 1290). — Glänzende, trimetrische (E., *B.* 24, 1290) Tetraëder (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 188°. Elektrisches Leitungsvermögen: EYKMAN. Für eine Lösung von (1,5 g) in (10,4 g) Wasser ist $(\alpha)_D = -58°$. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung oder beim Versetzen mit Ag_2O entsteht der Körper $C_7H_9BrO_5$. Barytwasser erzeugt Dioxyhydroshikiminsäure. Wird von Zink (+ Essigsäure) zu Shikiminsäure reducirt.

Verbindung $C_7H_5BrO_5$. *B.* Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Shikiminsäuredibromid oder beim Versetzen derselben mit (½ Mol.) feuchtem Ag_2O (EYKMAN, *B.* 24, 1292). — Keulenförmige, hemimorphe, hexagonale (E., *B.* 24, 1293). Nadeln. Schmelzpunkt: 235°; spec. Gew. = 1,965 bei 11°. $(\alpha)_D = +22,8°$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 6,3 Thle. Schwer löslich in absol. Alkohol, Aether und kaltem Eisessig. Reagirt neutral.

6. Säuren $C_8H_{14}O_5$.

1. ***Propylitamalsäure, 4-Heptanolsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Propylparakonsäure (s. S. 756)

mit Kalkmilch (SCHMIDT, A. 255, 72). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ca.C_8H_{12}O_5 + 5H_2O$. In heifsem Wasser erheblich schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Schuppen. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid (Propylparakonsäure) $C_8H_{12}O_4 = C_3H_7.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (Ring: CH—O—CO). *B.* Bei 36 stündigem Erhitzen auf 120° von 23 g Natriumsuccinat (bei 140° getrocknet) mit 10 g Butyraldehyd und 15 g Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, A. 255, 68). Darstellung wie bei Methylparakonsäure. — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 73,5°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in heifsem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, äufserst schwer in heifsem Ligroïn, unlöslich in CS_2. Liefert bei der Destillation Heptylensäure $C_7H_{12}O_2$, γ-Oxyönanthsäureanhydrid und Propylitakonsäure $C_8H_{12}O_4$. Der Aethylester liefert, mit alkoholischem Natriumäthylat, Propylitakonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; lange Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 211—216° bei 96 mm (FITTIG, SCHMIDT, A. 256, 106).

2. ***Isopropylitamalsäure, 2-Methyl-3-Hexanolsäure(6)-4-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isopropylparakonsäure (s. u.) mit Barytwasser (ZANNER, A. 255, 89). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ba.C_8H_{12}O_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid (Isopropylparakonsäure) $C_8H_{12}O_4 = C_3H_7.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (Ring: CH—O—CO). *B.* Bei 40 stündigem Erhitzen auf 110—120° von 1 Mol. wasserfreiem Natriumsuccinat mit Isobutyraldehyd und Essigsäureanhydrid, wie bei Methylparakonsäure (ZANNER, A. 255, 86). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 68—69°. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in CS_2, leicht in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Liefert bei der Destillation γ-Oxyisoönanthsäureanhydrid und Isoheptylensäure $C_7H_{12}O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser).

3. ***γ-Oxy-α-Trimethylglutarsäure, 2,2,4-Trimethyl-4-Pentanoldisäure*** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. Siehe das Anhydrid.

Anhydrid $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2.C.CH_2.C(CH_3).CO_2H$ (Ring: CO—O). *B.* Beim Behandeln von Bromtrimethylglutarsäure mit Kalilauge (AUWERS, MEYER, B. 23, 307). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 103—104°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in CS_2, schwer in Ligroïn. — $Ag.C_8H_{11}O_4$. Pulveriger Niederschlag.

4. ***Oxyisopropylglutarsäure, 3-Methoäthylol(3')-Pentandisäure.***

β-**Chloroxyisopropylglutarsäure** $C_8H_{13}ClO_5 = (CH_3)_2.C(OH).CCl(CH_2.CO_2H)_2$.

Monoäthylester $C_{10}H_{17}ClO_5 = C_8H_{12}ClO_5.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Oxyisobutyryltriacetsäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_7(C_2H_5)_2$, bei zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade einer mit (8,5 g) festem Acetonchloroform und (44,5 g) Acetessigester versetzten Lösung von (4 g) Natrium in absol. Alkohol (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 521). Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Siedep.: 175—178°

5. ***Diaterpensäure*** $(CH_3)_2.CH.CH\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CH(OH).CO_2H}$ (?). Nicht im freien Zustande bekannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid (Terpenylsäure) zerfällt. Dieses Anhydrid entsteht bei der Oxydation von Terpin (Terpentinölhydrat) $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, Terpentinöl (HEMPEL, A. 180, 77), der Terpene aus Citronenöl (Siedep.: 175°), Kümmelöl (Siedep.: 176°), Petersilienöl (Siedep.: 158°) oder Spiköl (Siedep.: 158°) (SAUER, GRÜNLING, A. 208, 74) mit Chromsäuregemisch. Bei der Oxydation von Pinolhydrat $C_{10}H_{16}O.H_2O$ mit $KMnO_4$ (WALLACH, A. 252, 318).

Salze: s. Salze des Anhydrids.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_8H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ und C_2H_5J (KRAFFT, FITTIG, B. 10, 1660). — Fest.

Anhydrid (Terpenylsäure) $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2.CH.CH\langle{}^{CH_2.CO.O}_{CH.CO_2H}$ (?). *D.* 1 Thl. Terpentinöl, 8 Thle. $K_2Cr_2O_7$ und 12 Thle. H_2SO_4, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, werden längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Dann wird die Flüssigkeit

einige Zeit in einer offenen Schale gekocht, um Essigsäure zu entfernen, und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und lässt den Rückstand einige Tage stehen, wobei Terebinsäure auskrystallisirt. Das davon abgesogene Filtrat erhitzt man längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade, bis alle Essigsäure entfernt ist. Dann löst man in Wasser und lässt an der Luft stehen. Die langsam auskrystallisirte Säure wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und in weiten Proberöhren auf 80—90° erhitzt, wobei nur die Terpenylsäure schmilzt, die man abgieſst. Der feste Rückstand wird rasch abgekühlt und mit Aether gewaschen, wodurch abermals Terpenylsäure ausgezogen wird. Dieselbe wird aus Wasser umkrystallisirt (KRAFFT, FITTIG, *A.* 208, 72; FITTIG, LEVY, *A.* 256, 110). — Blätter oder groſse trikline Krystalle, die im Exsiccator verwittern. Schmilzt völlig wasserfrei bei 90°; sublimirt bei 130—140°. Zerfällt beim Destilliren gröſstentheils in CO_2, Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$ und ein indifferentes Oel $C_{13}H_{20}O_2$ (?), das bei 195—196° siedet, sich in Wasser löst und, beim Kochen mit Baryt, zersetzt wird (FITTIG, KRAFFT), in Heptolakton $C_7H_{12}O_2$ u. a. Körper (AMTHOR, MÜLLER, *J. pr.* [2] 42, 388). Löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und sehr leicht in heiſsem. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Der Aethylester liefert mit Natrium erst *α*-Diterpylsäure $C_{16}H_{22}O_7$, dann die Anhydride $C_{15}H_{22}O_5$ der *α*- und *β*-Diterpoxylsäure $C_{15}H_{26}O_7$. Verhält sich gegen Carbonate wie eine einbasische Säure; beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen aber Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure.

Die Salze $Me'.C_8H_{11}O_4$ sind meist in Wasser leicht löslich (HEMPEL). — $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$. Amorphes Pulver, in Wasser sehr leicht löslich. Geht, beim Kochen mit Baryt, in diaterpenylsaures Baryum $Ba.C_8H_{12}O_5 + 2H_2O$ über, das aus der kaltgesättigten Lösung, beim Erhitzen, in Nädelchen ausfällt. Beim Krystallisiren im Exsiccator scheidet es sich in glasglänzenden Prismen aus (F., K.). Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert über H_2SO_4, $1H_2O$ (AMTHOR, MÜLLER, *J. pr.* [2] 42, 387). — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + xH_2O$. Grüne (monokline?) Krystalle. — $Ag.C_8H_{11}O_4$. Krystallinische Masse. In kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heiſsem. — Diaterpenylsaures Silber $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ wird aus dem Baryumsalz $Ba_2.C_8H_{12}O_5$ als käsiger Niederschlag erhalten (F., K.).

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_8H_{11}O_4$ und Aethyljodid bei 100° (HEMPEL, *A.* 189, 83). — Groſse monokline (FOCK, *J.* 1883, 111; *A.* 256, 111) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 37,5°; Siedep.: 305° (i. D.) (FITTIG, LEVY, *A.* 256, 112). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Acetylchlorid ist ohne Wirkung.

6. ***Oxykorksäure (Suberomalsäure)*** $OH.CO.C_5H_{10}.CH(OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Bromkorksäure mit Natronlauge (HELL, REMPEL, *B.* 18, 817; vgl. GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 252). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an NH_3 gebunden, mit $ZnSO_4$ gefällt und der Niederschlag mit mäſsig koncentrirter Schwefelsäure zerlegt. — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.: 110—112°. Geht bei längerem Erhitzen auf 110—120° in das Anhydrid $C_8H_{12}O_3$ über. Zerfällt bei 190—200° in CO_2, H_2O u. s. w. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt zu Oxalsäure und Adipinsäure.

Salze: HELL, REMPEL. — $Mg.C_8H_{12}O_5 + H_2O$. Krystallpulver. — $Zn.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Fällt bei Siedehitze in dunkelgrünen, sehr feinen Blättchen aus. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C_6H_{11}(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Oxykorksäure, beim Kochen von Bromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* 18, 816). Man trennt beide Säuren durch Neutralisiren mit $ZnCO_3$. Das Salz der Aethyläthersäure ist bedeutend löslicher als jenes der Oxykorksäure. — Syrup, der bei —40° flüssig bleibt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich gegen 130° unter Abgabe von CO_2 und Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Gummi, das, beim Stehen über H_2SO_4, in ein feines Krystallpulver zerfällt. — $Zn.\bar{A}$. Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; wird beim Erwärmen pflasterartig und in der Kälte krystallinisch. Leicht löslich in Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Schlammiger Niederschlag.

7. ***Oxyisokorksäure.*** *B.* Durch Erhitzen von Brombuttersäureäthylester mit Silber erhielten HELL und MÜHLHÄUSER (*B.* 13, 477) die Ester zweier isomerer (*α* und *β*) Isokorksäuren. Als sie diese Ester, durch Erhitzen mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure, verseiften und dann das Produkt mit Alkalien behandelten, resultirte eine Oxyisokorksäure. Dieselbe bildete eine gelbe honigartige Masse und ging, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160°, in *β*-Isokorksäure über. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

8. ***Dibutyllaktinsäure*** $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *B.* Entsteht, neben Methakrylsäure, Aethoxylisobuttersäure und viel Oxyisobuttersäure, beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit alkoholischen Alkalien (BALBIANO, *J.* 1878, 704). $2C_4H_7ClO_2 + H_2O = C_8H_{14}O_5$

$+ 2HCl$. — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Kochende Kalilauge, nascirender Wasserstoff und warme koncentrirte Salpetersäure sind ohne Wirkung (BALBIANO, TESTA, *J.* 1880, 789). — $Na_2.C_8H_{12}O_5$. Glasig, zerfliefslich. — $Pb.C_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — Das Silbersalz ist ein gelatinöser, weifser Niederschlag.

9. ***Säure*** $C_8H_{14}O_5$. Die **Mesitylsäure** $(CH_3)_2.C\langle{}^{CH_2.C(CH_3).CO_2H}_{CO\,.\,NH}$ ist als die Imidsäure einer Säure $C_8H_{14}O_5$ aufzufassen.

10. ***Dioxydiäthylacetessigsäure.*** Aethylester der Dimethyläthersäure $C_{12}H_{22}O_5$ $= (CH_3O)_2.CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ s. S. 610.

7. Säuren $C_9H_{16}O_5$.

1. ***Oxyazelaïnsäure (Azelomalsäure)*** $OH.C_7H_{13}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von roher Bromazelaïnsäure mit verdünnter Natronlauge (BUJARD, HELL, *B.* 22, 69). Man dampft ein, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden mehrmals mit Ammoniak abgedampft, wobei sich zuerst Azelaïnsäure abscheidet. — Krystallgruppen (aus Wasser oder Aether). Schmelzp.: 91°. Mischbar mit heifsem Wasser und Alkohol; schwerer löslich in Aether. Beim Erhitzen über 100° oder beim Behandeln mit Vitriolöl entsteht ein amorphes, zähes **Anhydrid** $C_{18}H_{30}O_9$. — $Mg.C_9H_{14}O_5 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,014 Thle. Salz. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Blättrige Krystallmasse. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,56 Thle. Salz. — $Sr.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,66 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Körniges Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,499 Thle. Salz. — $Zn.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,623 Thle. Salz. — $Cd.\bar{A} + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Unlösliches Pulver. — $Cu.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Blaugrüne Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,651 Thle. Salz. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,360 Thle. Salz.

2. ***Isobutylitamalsäure, 2-Methyl-4-Heptanolsäure(7)-5-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isobutylparakonsäure (s. u.) mit Baryt (SCHNEEGANS, *A.* 255, 101). — $Ca.C_9H_{14}O_5$. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ba.C_9H_{14}O_5$. Flocken. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid (**Isobutylparakonsäure**) $C_9H_{14}O_4 = C_4H_9.\overline{CH.CH(CO_2H).CH_2}$ (Ring: —O—CO). *B.* Bei 20 stündigem Erhitzen auf 110° von 1 Mol. Natriumsuccinat (bei 140° getrocknet mit 1 Mol.) Isovaleraldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SCHNEEGANS, *A.* 255, 97). — Nädelchen (aus Wasser); sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Liefert bei der Destillation Isooktylensäure $C_8H_{14}O_2$, γ-Oxyisooktylsäureanhydrid und Isobutylitakonsäure. Der Aethylester liefert mit Natriumäthylat Isobutylitakonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Trimetrische (GEHRENBECK, *A.* 255, 99) Tafeln. Leicht löslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_9H_{13}O_4.C_2H_5$. Strahlig-krystallinisch. Schmelzp.: 16—17°, Siedep.: 293° (FITTIG, KRÄNCKER, *A.* 256, 97).

8. Säuren $C_{10}H_{18}O_5$.

1. ***α-Methylisobutylitamalsäure, 2,6-Dimethyl-4-Heptanolsäure-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Methylisobutylparakonsäure (s. u.) mit Barytwasser (FEIST, *A.* 255, 113). — $Ca.C_{10}H_{16}O_5 + 2H_2O$. Unlösliches Pulver. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Pulver. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid (**α-Methylisobutylparakonsäure**) $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_9.\overline{CH.CH(CO_2H).CH}.CH_3$ (Ring: —O—CO). *B.* Entsteht, neben dem isomeren β-Anhydrid, bei 30 stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° von 1 Mol. entwässertem brenzweinsauren Natrium mit 1 Mol. Isovaleraldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (FEIST, *A.* 255, 108). Man destillirt das Produkt mit Wasser, filtrirt den nicht flüchtigen Rückstand und schüttelt das mit HCl angesäuerte Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen, wodurch Brenzweinsäure ungelöst bleibt. Man verdunstet die Chloroformlösung vollständig, versetzt den Rückstand mit sehr wenig Aether und fällt durch

CS_2 das α-Anhydrid aus. Das gelöst bleibende β-Anhydrid reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser. — Atlasglänzende Blätter oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 142°. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, bei langsamer Destillation, in CO_2, Isobutylbutylen C_8H_{16}, α-Isononylensäure $C_9H_{16}O_2$, γ-Oxynonylsäureanhydrid und etwas Isovaleraldehyd. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Leicht lösliche Nädelchen. — Ag.$\bar{A}$. Kleine, sehr beständige Krystalle.

2. ***β-Methylisobutylitamalsäure, 2,5-Dimethyl-4-Heptanolsäure(7)-5-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3, CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Methylisobutylparakonsäure (s. u.) mit Kalkwasser (FEIST, *A.* 255, 122). — Ca.$C_{10}H_{16}O_5$ + H_2O. Unlöslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Ag_2.$\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid (**β-Methylisobutylparakonsäure**) $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2.CH.CH_2.\dot{C}H$ —$\dot{C}(CH_3)$(O.CO.CH_2).CO_2H. *B.* Siehe α-Methylisobutylparakonsäure (FEIST, *A.* 255, 119). Entsteht in weit geringerer Menge als das α-Anhydrid. — Monokline (*A.* 255, 120) Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 83°. In Wasser etwas schwerer löslich als das α-Anhydrid. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn, unlöslich in CS_2. Liefert bei der Destillation β-Isononylensäure $C_9H_{16}O_2$ und γ-Oxyisononylsäureanhydrid. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Federförmige Krystalle. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Feine, glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag.

9. Hexitamalsäure, 4-Dekanolsäure-3-Methylsäure

$C_{11}H_{20}O_5$ = $C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 20stündigem Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Oenanthol, Natriumacetat und Natriumsuccinat (SCHNEEGANS, *A.* 227, 85). $C_7H_{14}O + C_4H_6O_4 = C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser und schüttelt das ausgeschiedene Oel mit Sodalösung. Die Sodalösung wird angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Anhydrid aus Wasser umkrystallisirt. Beim Erwärmen mit Baryt geht das Anhydrid in die Säure über. — Ca.$C_{11}H_{18}O_5$ (bei 100°). In heifsem Wasser viel weniger löslich als in kaltem. — Ba.$\bar{A}$ (bei 130°). In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Ag_2.$\bar{A}$. Niederschlag; unlöslich in heifsem Wasser.

Anhydrid (**Hexylparakonsäure**) $C_{11}H_{18}O_4$ = $C_6H_{13}.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2$ (O——CO). Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89° (SCHNEEGANS). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Dekylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und eine kleine Menge des Anhydrids der Oxydekylsäure. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Ag.$\bar{A}$. Sehr beständiger, flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Nädelchen.

10. Säuren $C_{12}H_{22}O_5$.

1. ***α-Methylhexylitamalsäure, 2-Methyl-4-Dekanolsäure-3-Methylsäure*** $C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Methylhexylparakonsäure (s. u.) mit Kalkwasser (RIECHELMANN, *A.* 255, 132). — Ca.$C_{12}H_{20}O_5$ + $2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — Ba.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — Ag_2.$\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (**α-Methylhexylparakonsäure**) $C_{12}H_{20}O_4$ = $C_6H_{13}.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H.CH_3$ (O——CO). *B.* Entsteht, neben dem isomeren β-Anhydrid, bei 20stündigem Erhitzen auf 120—130° von 1 Thl. getrocknetem brenzweinsaurem Natrium mit 1 Mol. Oenanthol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (RIECHELMANN, *A.* 255, 126). Darstellung wie bei der Methylisobutylparakonsäure. Man trennt die beiden Anhydride $C_{12}H_{20}O_4$ durch Lösen in CS_2 und Versetzen mit Ligroïn, wobei das α-Anhydrid ausfällt. — Glänzende, feine Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 101,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Hexylbutylen, Oenanthol und Brenzweinsäure. — Ca.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Feine, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag; glänzende Nädelchen (aus heifsem Wasser).

2. ***β-Methylhexylitamalsäure*** $C_6H_{13}.CH(OH).C(CH_3, CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Methylhexylparakonsäure (s. S. 760) mit Kalkwasser (RIECHELMANN, *A.* 255,

140). — $Ca.C_{12}H_{20}O_5$. Pulveriger Niederschlag. Löslich in 1400 Thln. siedenden Wassers. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Schwer in Wasser lösliches, amorphes Pulver. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (**β-Methylhexylparakonsäure**) $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{13}.\dot{C}H . \dot{C}(CH_3).CO_2H$ (Brücke $O.CO.CH_2$). *B.* Siehe α-Methylhexylparakonsäure; entsteht nur in kleiner Menge (RIECHELMANN, *A.* 255, 138). Das Filtrat von der Darstellung der α-Methylhexylparakonsäure wird verdunstet und der Rückstand anhaltend mit Kalkmilch gekocht. Die gefällten Kalksalze reinigt man durch Auskochen mit Wasser und zerlegt sie dann durch verd. HCl. Die getrockneten, freien Säuren löst man in viel absol. Aether, giebt Ligroïn hinzu, bis die Fällung gerade noch verschwindet und lässt die Lösung, leicht verschlossen, in der Kälte stehen. Das in würfelähnlichen Krystallen sich ausscheidende β-Anhydrid trennt man mechanisch von den Nadeln des α-Anhydrides. — Schmelzp.: 83°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, ziemlich schwer in CS_2, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende, kurze Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; feine Nadeln (aus verd. Alkohol).

11. Isocaprolaktoïdsäure $C_{12}H_{22}O_5$ (?) $= (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_2.C(OH):C(CO_2H).CH_2.C(CH_3)_2.OH$ (?). *B.* Das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ dieser Säure entsteht beim Kochen von γ-Oxyisocapronsäureanhydrid mit Natriumäthylat (H. ERDMANN, *A.* 228, 189). $2(CH_3)_2\dot{C}.CH_2.CH_2.\dot{C}O$ (Brücke O) $= C_{12}H_{18}O_3 + H_2O$. — *D.* Siehe Pseudobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. — Die freie Säure $C_{12}H_{22}O_5$ scheint nicht zu existiren. Kocht man das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ mit Barytwasser und zerlegt die Lösung bei 0° durch HCl, so scheidet sich ein Krystallpulver $C_{12}H_{20}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ ab, das bei 79° schmilzt, nach dem Trocknen im Exsiccator aber bei 109° schmilzt. Dieses Pulver löst sich in Soda und in heifsem Wasser. Wandelt sich, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, theilweise in γ-Oxyisocapronsäureanhydrid um. — $Ag.C_{12}H_{19}O_4$. Wird durch Fällen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$ als flockiger, schwer löslicher Niederschlag erhalten.

Anhydrid (**Isocaprolaktoïd**) $C_{12}H_{18}O_3$. *D.* Siehe Pseudobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. Die erhaltene ätherische Lösung wird verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser gewaschen und dann aus stark verdünntem, heifsem Aceton umkrystallisirt (ERDMANN, *A.* 228, 189). — Stark glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Destillirt nicht unzersetzt. Nimmt direkt kein Brom auf. Geht beim Kochen mit Barytwasser in die Säure über.

12. Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$. *V.* Im Lärchenschwamm (Polyporus officinalis *Fr.*, Boletus laricis *Jacq.*, Agaricus albus) (JAHNS, *Arch. d. Pharmac.* [1883] 221, 260; vgl. SCHOONBRODT, *J.* 1864, 613; FLEURY, *Z.* 1870, 352; MASING, *J.* 1875, 861). — *D.* Man kocht zerkleinerten Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90% aus, filtrirt heifs und destillirt die alkoholischen Lösungen, bis die rückständige Flüssigkeit so viel wiegt wie der angewandte Lärchenschwamm. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird, nach dem Erkalten, abgepresst und mit 10 Thln. Alkohol (von 60%) aufgekocht und heifs filtrirt. Man verdunstet das alkoholische Filtrat und krystallisirt den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol um, bis er sich klar in kaltem Ammoniak löst. Dann löst man ihn in siedendem Weingeist (von 30%) und filtrirt die auskrystallisirte Säure ab, sobald die Temperatur auf 50° gefallen ist (JAHNS). — Silberglänzende, vierseitige Blättchen (aus Alkohol von 30%); Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (J.). Löst sich bei 15° in 126 Thln. Alkohol (von 90%). Leicht löslich in warmem Eisessig, weniger in $CHCl_3$ und Aether, kaum löslich in Benzol. Quillt beim Kochen mit Wasser erst gallertartig auf, löst sich dann und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Wird bei 100° wasserfrei; verliert bei 130° noch $\frac{1}{2}H_2O$, unter theilweiser Anhydridbildung. Liefert, bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure, Bernsteinsäure und Buttersäure (?).

Salze: JAHNS. — Die Salze bilden meist amorphe, unlösliche Niederschläge. Auch die sauren Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser. Die neutralen Salze verlieren oberhalb 120° $1H_2O$ und gehen in Salze $Me_2.C_{16}H_{26}O_4$ über. — $NH_4.C_{16}H_{29}O_5$. Das neutrale Ammoniaksalz ist terpentinartig und giebt an Alkohol $1NH_3$ ab. Das hierbei sich ausscheidende saure Salz bildet vierseitige Tafeln. — $Na_2.C_{16}H_{26}O_4$ (bei 120°). Terpentinartig; erstarrt allmählich strahlig-krystallinisch. — $K_2.C_{16}H_{28}O_5$. Amorphe Flocken erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — $Ba.C_{16}H_{28}O_5$. Amorpher Niederschlag. Fällt man eine heifse alkoholische Lösung der

Säure mit Baryumacetat, so fällt das Salz $Ba.C_{16}H_{26}O_4$ aus. — $Ag_2.C_{16}H_{28}O_5$ (bei 90°). Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$. Trocknet gummiartig ein. — Versetzt man eine heiße, alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Silbernitrat, so fällt das Salz $Ag_2.C_{16}H_{26}O_4$ undeutlich krystallinisch nieder.

13. Dioxyricinolsäure (Trioxyölsäure) $C_{18}H_{34}O_5$. *B.* Beim Behandeln von Ricinolsäure (oder Ricinusöl) mit Vitriolöl (LIECHTI, SUIDA, *B.* 16, 2455). $C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_5 + 2SO_2 + 2H_2O$. — Schmelzp.: 64°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Dioxyricinolsäureglycerinsulfat $C_{42}H_{78}SO_{16} = OH.C_3H_5(C_{18}H_{33}O_5).SO_4.C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_5)$. *B.* Bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Ricinusöl (LIECHTI, SUIDA). — Flüssig. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, CS_2 und Benzol. Giebt mit Metallacetaten amorphe Fällungen. Wird durch kochende Alkalien gespalten in Dioxyricinolsäure, H_2SO_4 und Glycerin

Nach BENEDIKT und ULZER (*M.* 8, 214) entsteht bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Ricinusöl der Ester ($C_{18}H_{33}O_2.O.SO_3H$?) einer ungesättigten Säure.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Unter den Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ finden sich dreiatomig-zweibasische, zweiatomig-zweibasische und einbasische Säuren. Besonders leicht entstehen die zweiatomig-zweibasischen Ketonsäuren. Man erhält die Ester dieser Säuren durch Behandeln der Natriumsalze der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ mit den Estern der halogensubstituirten Fettsäuren. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Verseifen durch sehr koncentrirte Kalilauge zerfallen diese Ester in eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_4$. $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + K_2.C_5H_6O_4 + 2C_2H_6O$. Mit verdünntem Barytwasser, oder besser mit Salzsäure, tritt Spaltung in CO_2 und eine Ketonsäure $C_nH_{2n-2}O_3$ ein. $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_2H_3O.CH_2.CH(CH_3).CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5(OH)$.

1. Oxalessigsäure, Butanondisäure $C_4H_4O_5 = CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Eintragen von Natrium in die Lösung von 20 g Diäthyloxalat in 80 g absol. Aether und allmählichem Hinzutröpfeln von 12 g Aethylacetat (W. WISLICENUS, *A.* 247, 317). $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5 = C_4H_2O_5(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH$. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt. PIUTTI (*G.* 17, 520) verwendet 4 g Natrium auf 25 g Oxaläther und 15 g Essigäther, gelöst in dem 4 fachen Gewichte absoluten Aethers.

Monoäthylester $C_6H_8O_5 = C_4H_3O_5.C_2H_5$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen einer Lösung von 3,5 Thln. Oxalessigsäurediäthylester und 2,5 Thln. KOH in 100 Thln. Wasser (WISLICENUS, *A.* 246, 323). Man schüttelt die angesäuerte Lösung mit Aether aus, verdunstet den Aether, trocknet den Rückstand auf Thonplatten und krystallisirt ihn aus Benzol um. Oder man zersetzt die Verbindung $Na.C_8H_{11}O_5 + C_2H_5ONa$ (s. u.) mit Schwefelsäure und zieht mit Aether aus (W.). — Sternförmige Nadelgruppen (aus Benzol). Schmelzp.: 95 bis 97°. Zersetzt sich bei 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Reagirt stark sauer.

Diäthylester $C_8H_{12}O_5 = C_4H_2O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Uebergießen der mit H_2O und Aether versetzten Natriumverbindung $C_8H_{11}O_5.Na$ (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WISLICENUS, *A.* 246, 317). — Dickflüssig. Siedep.: 131—132° bei 24 mm. Zersestzt sich beim Destilliren an der Luft. Spec. Gew. = 1,159 bei 23,5°/4°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser, in Alkohol, Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 10% entstehen Brenztraubensäure, C_2H_6O und CO_2. Kaliumacetatlösung erzeugt Akonitoxalsäuretriäthylester $C_{14}H_{18}O_9$. Bei längerem Stehen des Kupfersalzes $(C_8H_{11}O_5)_2Cu$ mit $COCl_2$ entsteht wenig Chloroxalessigester $C_2HClO(CO_2.C_2H_5)_2$. Wird von Natriumamalgam in inaktive Aepfelsäure übergeführt. Liefert mit Hydroxylamin ein Derivat, welches von Natriumamalgam in inaktive Asparaginsäure umgewandelt wird. Giebt mit Anilin bei 0° Aniloxalessigester $C_{10}H_7NO_4(C_2H_5)_2$ und bei 150° Phenylamidomaleïnsäureanil $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Reagirt sauer; löst sich in Alkalien. Giebt mit Barytwasser einen Niederschlag.

$Na.C_8H_{11}O_5$. *D.* Man löst 1 Mol. Diäthyloxalat in 4 Thln. absol. Aethers, fügt (1 Atom) Natriumdraht und dann allmählich etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureäthylester hinzu (WISLICENUS, *A.* 246, 315). Entsteht auch aus Diäthyloxalat, Natriumäthylat und Essigsäureester in absol. ätherischer oder alkoholischer Lösung (W.). — Verfilzte Nädelchen. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na.C_8H_{11}O_5 + C_2H_5ONa$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat, 1 Mol. Diäthyloxalat und 1 Mol. Essigsäureäthylester (W.). — Krystalle. Kaum löslich in siedendem Alkohol. Zerfällt durch Wasser in NaOH, C_2H_6O und $Na.C_8H_{11}O_5$. — $Cu(C_8H_{11}O_5)_2$. Aus $Na.C_8H_{11}O_5$ und Kupfersulfat (W.). Niederschlag; feurig-grüne Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°.

Chloroxalessigsäurediäthylester $C_8H_{11}ClO_5 = (CO_2.C_2H_5).CO.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch allmähliches Vermischen von 20 g Oxalessigsäureester mit 15 g SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* 22 [2] 38). — Flüssig. Siedep.: 160—170° bei 120 mm. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Oxalsäure und Chloressigsäure.

Bromoxalessigsäurediäthylester $C_8H_{11}BrO_5 = C_2H_5O.CO.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) ganz reinem Oxalessigsäurediäthylester mit (1 Mol.) Brom, gelöst in CS_2 (W. WISLICENUS, *B.* 22, 2914). — Flüssig. Siedep.: 144—147° bei 8—12 mm. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt.

Dibromoxalessigsäurediäthylester $C_8H_{10}Br_2O_5 = C_2H_5O.CO.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei langsamem Versetzen von (1 Mol.) Oxalessigsäurediäthylester, gelöst in CS_2, mit (etwas mehr als 2 Mol.) Brom (W. WISLICENUS, *B.* 22, 2912). Man fraktionnirt im Vakuum. — Oelig. Siedep.: 165—168° bei 20 mm. Verdünnte Natronlauge spaltet Oxalsäure ab. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Oxamid und Dibromacetamid. Mit Phenylhydrazin entsteht Oxalyldihydrazid $C_2O_2(N_2H_2.C_6H_5)_2$.

2. Säuren $C_5H_6O_5$.

1. ***Methyloxalessigsäure, Methylbutanondisäure*** $CO_2H.CO.CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man übergiefst 1 Mol. alkoholfreies Natriumäthylat mit der Lösung von 1 Mol. Diäthyloxalat in dem vierfachen Gewicht absol. Aethers, schüttelt, bis Lösung erfolgt, und fügt dann etwas mehr als 1 Mol. Aethylpropionat hinzu (ARNOLD, *A.* 246, 329). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird durch verd. Säuren zerlegt. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Natriumoxalessigsäurediäthylester mit CH_3J auf 100° (ARNOLD, *A.* 246, 336). — Flüssig. Siedep.: 137—138° bei 23 mm. Unlöslich in H_2O, mischbar mit Alkohol, Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Leicht löslich in Alkali. Alkoholische Kalilauge bewirkt, bei Siedehitze, Zerlegung in Propionsäure, Oxalsäure und Alkohol. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen CO_2, Alkohol und Propionylameisensäure.

2. ***Oxyitakonsäure*** $OH.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit überschüssigem Baryt, neben CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure (MEILLY, *A.* 171, 166). Der beim Kochen gebildete unlösliche Niederschlag wird filtrirt, einige Male mit Wasser ausgekocht, dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Lösung genau mit Baryt neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Fällen mit Barytwasser. Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in $BaCl_2$ und oxyitakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450). — Oelig. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Baryt, in Ameisensäure und Bernsteinsäure. — $Ba.C_5H_4O_5$ (bei 160°). Flockiger Niederschlag. — $Ag_2.C_5H_4O_5$. Flocken.

3. ***Oxycitrakonsäure*** $C_5H_6O_5 + H_2O = CH_3.\overbrace{C(CO_2H).CH}^{O}.CO_2H + H_2O$ (?). *B.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, neben Citraweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68; MELIKOW, FELDMANN, *A.* 253, 89). Beim Kochen von Citra- oder Mesadichlor- (oder dibrom-)brenzweinsäure mit Baryt (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 430). — *D.* Man löst Chlorcitramalsäure in kochendem Wasser und kocht mit Baryt, solange sich Kohlensäure bildet. Beim Erkalten krystallisirt oxycitrakonsaures Baryum; man zerlegt das Baryumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. — Monokline, grofse Krystalle (aus Wasser). Wird bei 120—130° weich, dabei in das Anhydrid der Citraweinsäure übergehend. Zersetzt sich erst bei 162° (M., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, hauptsächlich in CO_2 und Propionaldehyd (SCHERKS, *A.* 227, 238), daneben entsteht Citraweinsäure. Wird von Brom oder Natriumamalgam nicht angegriffen. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure. Wird von Jodwasserstoff bei 100—110° zu Citramalsäure reducirt. Oxycitrakonsaures Baryum oder Blei gehen, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in citraweinsaure Salze über, unter

gleichzeitiger Bildung von Carbonaten. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, Amidocitramalsäure.

$NH_4.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $(NH_4)_2.C_5H_4O_5$. Dickflüssig, erstarrt über Schwefelsäure zu Nadeln. — $K.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $Sr.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. — $Pb.C_5H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, in kochendem weniger als in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, $PbCO_3$ und citraweinsaures Blei bildend. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. — Neutrale Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid einen röthlich-braunen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt, unter Bildung von CO_2 und Eisenoxydulsalz.

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit C_2H_5J (MELIKOW, FELDMANN, *A.* 253, 90). — Flüssig. Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 1,1376 bei 0°; 1,1167 bei 22°.

4. ***Oxyparakonsäure.*** *B.* Neutrales chloritamalsaures Calcium zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in $CaCl_2$, itaweinsaures und oxyparakonsaures Calcium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entzieht demselben, durch kochendes Wasser, das oxyparakonsaure Salz. — Dickflüssig. Das Calciumsalz geht, beim Kochen mit Aetzkalk, in itaweinsaures Salz über. $Ca(C_5H_5O_5)_2 + Ca(OH)_2 = 2Ca.C_5H_6O_6$. Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen keine Niederschläge. — Einbasische Säure. — $Ca(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

5. ***Acetessigkohlensäure*** $CH_3.C(O.CO_2H):CH.CO_2H$. **Dimethylester** $C_7H_{10}O_5 = C_5H_4O_5(CH_3)_2$. *B.* Wie der Diäthylester (CLAISEN, *B.* 25, 1771). — Schmelzp.: 37—38°. Siedep.: 124—126° bei 19 mm; siedet nicht ganz unzersetzt bei 224—228°.

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetylmalonsäureester, aus festem Natriumacetessigsäureester vertheilt in absoluten Aether, und Chlorameisensäureester (CLAISEN, *B.* 25, 1767; NEF, *A.* 266, 105). Man schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Natronlauge und verdunstet sie. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 130—131° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,098 bei 15° (CL.). Wird von Natriumäthylat in Natriumacetessigester und Kohlensäureester zerlegt.

6. ***Acetylmalonsäure (Carboxylacetessigsäure, Butanonsäure-Methylsäure)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Acetylmalonsäurediäthylester entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Natriumacetessigsäureäthylester (EHRLICH, *B.* 7, 892). Lässt sich leichter darstellen durch zweistündiges Kochen von Acetessigsäureäthylester, vertheilt in Benzol, mit Acetylchlorid (NEF, *A.* 266, 110). Aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid, in Gegenwart von Aether (LANG, *B.* 20, 1320; MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 475; NEF). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 238—240°. Siedep.: 120° bei 17 mm; spec. Gew. = 1,080 bei 23° (E.). Siedep.: 127° bei 17 mm (MICHAEL). Löslich in Sodalösung. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Zerlegt Carbonate; die Lösung in absol. Aether wird aber durch Natrium nicht angegriffen. Zerfällt, beim Verseifen durch Natronlauge, in Weingeist, CO_2, Aceton und Essigsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 36). Phenylhydrazin, erzeugt die Verbindung $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (prismatische Blätter; Schmelzp.: 119—121°). Liefert mit Natriumäthylat das Salz $Na.C_9H_{13}O_5$, dasselbe bildet Blätter und löst sich ziemlich leicht in Alkohol.

7. ***Acetondicarbonsäure, 3-Pentanondisäure*** $CO(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 2543). $C_6H_8O_7 = C_5H_6O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — *D.* Man übergiefst (500 g, vorher 1—2 Stunden lang auf 150° erhitzte) Citronensäure in einem geräumigen Kolben mit einem Gemisch aus (500 g) Vitriolöl und (500 g) rauchender Schwefelsäure (von 12% SO_3) und erwärmt das Gemisch, nach $\frac{1}{4}$ Stunde, auf dem Wasserbade, bis die Kohlenoxydentwickelung aufhört. Man kühlt das Gemisch auf + 5° ab und versetzt es mit (600 g) Eis und Wasser (PECHMANN, *A.* 261, 157; vgl. PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 295). Nach dem Abkühlen auf + 5° saugt man ab und krystallisirt die rohe Säure aus Aether um. Der Diäthylester entsteht aus γ-Cyanacetessigsäureäthylester, Alkohol und HCl (HALLER, HELD, *B.* 24 [2] 38). — Nadeln (aus Essigäther). Schmilzt bei 135°, unter Zerfall in CO_2 und Aceton; dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Säuren und Alkalien. Die Salze zerfallen, schon in der Kälte, allmählich in Aceton und Carbonate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigäther, noch schwerer in Aether; unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn end Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, *G.* 22 [2] 31. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Konc. Kalilauge spaltet in Essigsäure und Malonsäure. Beim

Stehen mit Vitriolöl entsteht Citracumalsäure $C_{10}H_8O_5$. Die Kaliumverbindung des Diäthylesters liefert, beim Kochen mit Wasser, Acetessigester. Das Dinatriumsalz des Diäthylesters liefert mit Acetylchlorid 2,6-Dimethyl-3,5-Pyrondicarbonsäureester $C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$ und mit Aethyloxalsäurechlorid $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$: Pyrontetracarbonsäureester $C_9O_{10}(C_2H_5)_4$. Aus der Natriumverbindung des Esters und Benzoylchlorid resultirt Diphenylpyrondicarbonsäureester $C_{19}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. Aus Acetondicarbonsäureester und wässerigem NH_3 entsteht bei 0° zunächst der krystallisirte Körper $OH.C(NH_2)(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ (?) (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2694) und bei längerem Stehen β-Imidoglutaminsäureester $C:NH):C_2H_4(CO.NH_2).CO_2.C_2H_5$. Mit PCl_5 entsteht β-Chlorglutakonsäureester $C_5H_3ClO_4(C_2H_5)_2$. Natrium erzeugt Dioxyphenylessigdicarbonsäureester $C_{12}H_5O_8(C_2H_5)_3$. Wird von salpetriger Säure in CO_2 und Diisonitrosoaceton $CO(CH:N.OH)_2$ zerlegt. Verbindet sich mit HCN zum Nitril der Citronensäure. Verbindet sich, in Gegenwart von H_2SO_4, mit Phenolen unter Wasseraustritt: so erzeugt Resorcin β-Umbelliferonessigsäure $C_{11}H_8O_5$. Phenylhydrazinhydrochlorid erzeugt Methylphenylpyrazoloncarbonsäure; das Natriumsalz liefert mit Phenylhydrazin einen Körper, der rasch in Phenylhydrazin, das Acetonderivat $(CH_3)_2.C:N_2H.C_6H_5$ und CO_2, zerfällt (PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3254). Der Diäthylester liefert mit Phenylhydrazin Methylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester. Mit Diazobenzolchlorid und Essigsäure entsteht Mesoxalaldehyddihydrazon. Der Diäthylester verhält sich analog dem Ester der Acetessigsäure; es können in demselben 4 Wasserstoffatome durch Radikale vertreten werden, und zwar in folgender Reihenfolge: $(CO_2.C_2H_5).CR_4R_2.CR_3R_1.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Die Derivate mit einer geraden Anzahl von Alkylen sind viel beständiger als jene mit einer ungeraden Anzahl. Alkalien spalten die Alkylderivate in CO_2 und Ketone.

Dimethylester. Siedep.: 128° bei 12 mm (EMERY, *B.* 23, 3762); 150° bei 25 mm (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 23, 166).

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 250°; 195° bei 130 mm; 169—174° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,1130 bei 17° (PECHMANN, *A.* 261, 161). Siedep.: 132° bei 9 mm; 138° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,1131 bei 20°/4° (EMERY, *B.* 23, 3762). Siedep.: 165° bei 38 mm; spec. Gew. = 1,1269 bei 4°; 1,1090 bei 25°; 1,0934 bei 50°; magnet. Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 840. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Löst sich in Natron und in Soda. Liefert mit alkoholischem NH_3, in der Kälte, β-Amidoglutakonsäurediäthylester $C_5H_5NO_4(C_2H_5)_2$. Liefert mit 1 Mol. Isoamylnitrit Nitrosoacetondicarbonsäurediäthylester; mit überschüssigem Isoamylnitrit: Oxyisoxazoldicarbonsäurediäthylester. — $K.C_9H_{13}O_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und (1 Mol.) alkoholischem Kali (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 175). — Nädelchen (aus heifsem verd. Alkohol). — $K_2.C_9H_{12}O_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und (2 Mol.) alkoholischem Kali (D., P.). — Kleine glänzende Schuppen. — $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$. Grüne Krystalle. Schmelzp.: 142—143° (D., P.). Löslich in heifsem Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether, noch schwerer in CS_2. — $Ag.C_9H_{13}O_5$. Blättchen (PECHMANN, *B.* 24, 4100).

Verbindung $C_9H_{16}NClO_4 = C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl$. *B.* Beim Versetzen bei 0° von γ-Cyanacetessigsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (HALLER, HELD, *B.* 24 [2] 18). — Feine Nadeln (aus Aether). Wird durch Wasser in NH_4Cl und Acetondicarbonsäureester zerlegt.

Oxim $C_5H_7NO_4 + H_2O = C(N.OH)(CH_2.CO_2H)_2$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 53 bis 54°. Verliert über H_2SO_4 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 89° (EMERY, *B.* 23, 3765). — $Ag_2.C_5H_5.NO_5$. Verpufft beim Erhitzen.

Isonitrosoacetondicarbonsäurediäthylester $C_9H_{13}NO_6 = CO_2.C_2H_5.C(:N.OH).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester mit (1 Mol.) Isoamylnitrit und 10—15 Tropfen alkoholischer Salzsäure (PECHMANN, *B.* 24, 860). — Syrup. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in Soda. Wird von N_2O_3 in Oxyisoxazoldicarbonsäurediäthylester übergeführt.

Oxyisoxazoldicarbonsäure $C_5H_3NO_6 + 2H_2O = CO_2H.C.C(OH):C.CO_2H + 2H_2O$.
N ― O

B. Man verreibt 1 Thl. des Diäthylesters (s. u.) mit 5 Thln. Wasser und 1,5 Thln. Natronlauge (1 Thl. NaOH, 5 Thle. Wasser) bis zur Lösung, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 4 Thln. derselben Natronlauge. Man erwärmt im Wasserbade, fügt 7,5 Thle. Wasser hinzu und fällt durch Essigsäure das Mononatriumsalz. Die wässerige Lösung dieses Salzes fällt man durch Bleiacetat und zersetzt das Bleisalz durch H_2S (P., *B.* 24, 860). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Bräunung, bei 183—184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.C_5H_2NO_6 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_5HNO_6$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_9H_{11}NO_6 = C_5HNO_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von

(100 g) Acetondicarbonsäurediäthylester und (175 g) Isoamylnitrit in (200 g) Ligroïn mit (4—5 ccm) alkoholischer Salzsäure (PECHMANN, *B.* 24, 860). Man stellt in kaltes Wasser und erwärmt, nach 2—3 Stunden, $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in siedendem Ligroïn. Wird von konc. Salpetersäure zu Mesoxalsäuremonoäthylester (und HCN) oxydirt. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt.

Methyläthersäure $C_6H_5NO_6 + H_2O = CO_2H.C.C(O.CH_3):C.CO_2H + H_2O$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Kochen des Silbersalzes des Oxyisoxazoldicarbonsäurediäthylesters mit CH_3J und Aether (PECHMANN, *B.* 24, 864). Man verseift den Ester durch Natronlauge (1:5). — Feine Nädelchen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 157—158°. Sehr leicht löslich in Wasser u. s. w. — $Na.C_6H_4NO_6 + 2H_2O$. Glasglänzende Säulen. — $Ag_2.C_6H_3NO_6$. Niederschlag.

Acetyloxyisoxazoldicarbonsäurediäthylester $C_{11}H_{13}NO_7 = (C_2H_3O)C_3NO_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Oxyisoxazoldicarbonsäurediäthylester mit Essigsäureanhydrid (PECHMANN, *B.* 24, 862). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 42°.

2. Säuren $C_6H_8O_5$.

1. ***Oxyhydromukonsäure.*** *B.* Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ wird, beim Behandeln mit Silberoxyd, sofort in Oxyhydromukonsäure übergeführt (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt noch nicht bei 220°. Eine neutrale Lösung der Säure giebt nur mit Blei- oder Silbersalzen eine Fällung. — $Ba.C_6H_6O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt.

Bromoxyhydromukonsäure $C_6H_7BrO_5 = CO_2H.CHBr.CH(OH)CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromhydromukonsäureester mit (4 Mol.) alkoholischem Kali (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 752). — Die freie Säure geht sofort in das Anhydrid über. — $Ag_2.A$. Niederschlag.

Anhydrid $C_6H_5BrO_4$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 254° (R., D.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***Aethyloxalessigsäure, 2-Pentanonsäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Diäthyloxalat und Aethylbutyrat bei Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat (ARNOLD, *A.* 246, 337). — Oel. Siedep.: 136—138° bei 20 mm.

3. ***Propionylmalonsäure, 3-Pentanonsäure-2-Methylsäure*** $C_2H_5.CO.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und Propionylchlorid (LANG, *B.* 20, 1326). — Flüssig. Siedep.: 239—242°.

4. ***Methylacetondicarbonsäure, 2-Methyl-3-Pentanondisäure*** $CO_2H.CH_2.CO.CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kalium- oder Silberacetondicarbonsäurediäthylester und CH_3J (PECHMANN, *B.* 24, 4101). — Flüssig. Siedep.: 193—195° bei 120 mm; spec. Gew. = 1,0873 bei 18°.

5. ***2-Methylbutanonsäure-2-Methylsäure*** $CH_3.C(O.CO_2H):C(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummethylacetessigsäureäthylester und Chlorameisensäureester (HORI, *B.* 25, 1776). Flüssig. Siedep.: 136—139° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,085 bei 15°.

6. ***Acetylbernsteinsäure, Aethanoylbutandisäure*** $CO_2H.CH(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf Natriumacetessigsäureäthylester (CONRAD, *A.* 188, 218). $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 = NaCl + C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. Man verwendet je 52 g Acetessigsäureäthylester, 9,2 g Na, 150 g $C_2H_5.OH$ und 125 g Chloressigsäureäthylester (RACH, *A.* 234, 36). — Flüssig. Siedep.: 254—256° (C; vgl. GOTTSTEIN, *A.* 216, 35). Spec. Gew. = 1,079 bei 21°/17,5°. Siedep.: 239—240° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,08809 bei 15°; = 1,08049 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 517). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Zerfällt durch starke alkoholische Kalilösung in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Alkohol, CO_2 und β-Acetopropionsäure ein, neben wenig Essigsäure und Bernsteinsäure. $C_6H_6O_5.(C_2H_5)_2 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2$. Verbindet sich mit 1 Mol. (nascirender) Blausäure. Verbindet sich mit (1 Mol.) NH_3 zu dem Ester $NH_2.C_4H_5(CO_2.C_2H_5)_2$. Salpetrige Säure erzeugt β-Nitrosolävulinsäure.

7. ***Hydrokomensäure*** (?). *B.* Aus Komensäure $C_6H_4O_5$ oder Bromkomensäure und Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 195). — Syrup; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in zerfliefslichen Flocken gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$Ag_2.C_6H_6O_5$. Amorpher Niederschlag, löslich in Wasser. Beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung bildet sich ein Silberspiegel.

8. ***Terechrysinsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (CAILLOT, *A.* 64, 376). — *D.* Man vermischt Terpentinöl mit einem grofsen Ueberschuss von Salpetersäure (gleiche Vol. koncentrirter Säure und Wasser) und kocht, bis keine rothen Dämpfe entweichen. Die saure Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch Harz, Terephtalsäure und Terebenzinsäure ausfallen. Die hiervon abgegossene Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Hierdurch werden Terephtalsäure und Terebenzinsäure völlig abgeschieden. Die Barytlösung fällt man mit Bleizucker. Der Niederschlag ist terechrysinsaures Blei. — Die aus den Lösungen abgeschiedenen Harze geben an Alkohol Terebenzinsäure ab unter Hinterlassung von Terephtalsäure. — Orangeroth, unkrystallinisch. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Nicht flüchtig. Die Salze sind gelb oder orangeroth, in Wasser gröfstentheils löslich. Der Aethylester ist eine tief orangerothe, klebrige Flüssigkeit. — $Pb.C_6H_6O_5$. Mikroskopische Krystalle.

3. Säuren $C_7H_{10}O_5$.

1. ***Hydrochelidonsäure, Acetondiessigsäure, Propiondicarbonsäure, 4-Heptanondisäure*** $CO(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei 30stündigem Erhitzen von Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ mit Zinkspänen und verdünnter Essigsäure (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 353). Man fällt die filtrirte Lösung mit H_2S und verdunstet die Lösung der freien Säure zur Trockne. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt und die freie Säure in Wasser gelöst, mit Zink digerirt (aber nicht bis zu völliger Neutralisation) und dann die Lösung mit H_2S behandelt. Der Diäthylester entsteht, neben etwas der freien Säure, beim Sättigen, ohne abzukühlen, einer Lösung von 1 Thl. Furfurakrylsäure in 3½ Thln. Alkohol von (95%) mit Salzsäuregas (MARCKWALD, *B.* 20, 2813). $C_7H_6O_3 + 2H_2O = C_7H_{10}O_5$. Man erhitzt die mit HCl gesättigte Lösung 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, unter fortwährendem Durchleiten von HCl, sättigt dann, unter Abkühlen, mit HCl, lässt einige Stunden stehen und verdunstet hierauf den Alkohol. Der Rückstand wird mit Soda gewaschen und destillirt. Das Destillat verseift man durch alkoholisches Kali, fällt das Kalisalz durch $CuSO_4$ und zerlegt das Kupfersalz durch H_2S. Man stellt aus Acetondicarbonsäureester, Natriumäthylat und Chloressigester einen Tetracarbonsäureester dar und kocht diesen mit HCl (VOLHARD, *A.* 267, 104). Das Anhydrid entsteht, neben Bernsteinsäureanhydrid, bei 5—6stündigem Kochen von Bernsteinsäure (VOLHARD, *A.* 253, 206). Man kocht die nach dem Erkalten butterartig erstarrende Masse mit $CHCl_3$ aus. Die erkalteten Chloroformauszüge werden filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die wässerige Lösung schüttelt man mit $CHCl_3$, welches das Anhydrid $C_7H_8O_4$ aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Chloroformauszuges krystallisirt man den Rückstand wiederholt aus Alkohol um und kocht ihn mit konc. Salzsäure. — Glänzende, rhombische (FOCK, *A.* 253, 211) Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Benzol. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in das Anhydrid über. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit alkalischer Chamäleonlösung, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und CO_2. Wird von HJ zu α-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ reducirt. Wird von Natriumamalgam nicht reducirt.

Salze: VOLHARD, *A.* 253, 213. — $NH_4.C_7H_9O_5$. Dünne Blättchen. — $Na.C_7H_9O_5$. Prismen. — $Na_2.C_7H_8O_5 + H_2O$. Täfelchen. — $K.C_7H_9O_5$. Krystallinisches Pulver. — $Ca.C_7H_8O_5 + H_2O$. Krusten. In heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Ba.C_7H_8O_5 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in mikroskopischen Prismen. — $Zn.C_7H_8O_5 + 2H_2O$. Kleine, glänzende sechsseitige Blättchen (charakteristisch). Unlöslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100°, aber nicht über H_2SO_4. — $Cd.C_7H_8O_5 + 2H_2O$. Glänzende, sechsseitige Blättchen. — $Mn.\bar{A} + 2H_2O$. Blassrothe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester $C_9H_{14}O_5 = C_7H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (VOLHARD). — Derbe Krystalle (aus Ligroïn) oder dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Siedet, unter Zersetzung, bei 276—277°.

Monoäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_7H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit

(1 Mol.) alkoholischer Kalilauge (MARCKWALD, *B.* 21, 1402). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Ligroïn. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 286° (MARCKWALD, *B.* 20, 2813). Spec. Gew. = 1,0862 bei 13° (VOLHARD).

Anhydrid $C_7H_8O_4$ = $CH_2.CO.O.CO.CH_2$ / CH_2 C CH_2 (?). *B.* Siehe die Säure (VOLHARD). — Glänzende, rhombische (FOCK, *A.* 253, 208) Blätter (aus verd. Alkohol) oder Prismen (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 75°. Siedet nicht unzersetzt an der Luft; siedet unzersetzt bei 200—205° bei 15 mm. Schwer löslich in heifsem Wasser, in Holzgeist, CS_2 und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton, Essigäther und Benzol. Geht durch Wasser langsam, durch konc. Säuren (oder Alkalien) rasch in Acetondiessigsäure über. Alkoholisches NH_3 erzeugt, in der Kälte, Hydrochelidonaminsäure, in der Hitze Hydrochelidonsäureimid. Verbindet sich mit (2 Mol.) Hydroxylamin. Phenylhydrazin erzeugt das Derivat $C_{19}H_{20}N_4O_2$.

Oxim der Acetondiessigsäure $C_7H_{11}NO_5 = OH.N:C(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus Acetondiessigsäure mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (VOLHARD, *A.* 253, 224). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_7H_9NO_5$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_9H_{15}NO_5 = C_7H_9NO_5(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acetondiessigsäuredimethylester mit einer konc. alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (VOLHARD). — Glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroïn und kaltem CS_2.

Diäthylester $C_{11}H_{19}NO_5 = C_7H_9NO_5(C_2H_5)_2$. Lange, dünne Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 38° (MARCKWALD, *B.* 21, 1399; VOLHARD). Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Leicht löslich in Alkohol, Alkalien und Säuren, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Dioxim $C_7H_{10}N_2O_4 + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.C:(N.OH)\\CH_2.CH_2.C:(N.OH)\end{matrix}\right\rangle O$ (?) $+ 2H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (10,4 g) Acetondiessigsäureanhydrid, (10 g) $NH_3O.HCl$ und (8 g) KOH, gelöst in Alkohol (VOLHARD, *A.* 267, 72; MICHAEL, *J. pr.* [2] 44, 119). — Monokline (FOCK, *A.* 267, 73) Tafeln (aus Wasser). Wasserfreie Nadeln (aus heifsem Alkohol). Zersetzt sich bei 248—250°, ohne zu schmelzen (M.). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in heifsem Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Aceton, Ligroïn und Benzol.

Diacetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O_7 = C_2H_3O_2.C(N.OH).C_2H_4.CO.C_2H_4.C(N.OH).O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Dioxim und Essigsäureanhydrid (aber nicht mit Acetylchlorid) (VOLHARD). — Glänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich, unter Zersetzung, in heifsem Wasser. Unlöslich in Aether und Benzol.

2. ***Acetylglutarsäure, 2-Hexanonsäure(6)-2-Methylsäure*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und β-Jodpropionsäureäthylester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128) oder α-Brompropionsäureester (EMERY, *B.* 24, 285). — Siedep.: 271—272°; spec. Gew. = 1,0505 bei 15,5°/17,5° (W., L.). Siedep.: 162° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,07115 bei 20°/4° (E.). Zerfällt, durch koncentrirtes alkoholisches Kali, in Essigsäure und Glutarsäure $C_5H_8O_4$ und, beim Kochen mit HCl, in CO_2 und γ-Acetobuttersäure $C_6H_{10}O_3$.

3. ***Butyrylmalonsäure, 3-Hexanonsäure-2-Methylsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und Butyrylchlorid (LANG, *B.* 20, 1326). — Flüssig. Siedep.: 247—252°. Liefert mit HNO_2 Isonitrosobutyrylessigsäureester.

4. ***Aethylacetondicarbonsäure, 4-Hexanonsäure(6)-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CO.CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht eine mit (78 g) C_2H_5J versetzte Lösung von (100 g) Acetondicarbonsäurediäthylester und (11,5 g) Natrium in (125—150 Thln.) Alkohol (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 177). — Flüssig. Siedep.: 207° bei 120—130 mm.

5. ***β-Acetylglutarsäure, 3-Aethanoyl-Pentandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure auf 160° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 44). $C_8H_{10}O_7 = C_7H_{10}O_5 + CO_2$. — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. Niederschlag; scheidet sich aus heifsem Wasser krystallinisch aus.

6. ***Dimethylacetondicarbonsäure, 2,4-Dimethylpentanondisäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CO.CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aceton-

dicarbonsäurediäthylester, CH_3J und Natriummethylat (Dünschmann, Pechmann, *A.* 261, 182). — Oel. Siedep.: 199—200° bei 130 mm. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht s-Diäthylketon.

7. ***β-Methylacetbernsteinsäure, 2-Methyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und *α*-Brompropionsäureäthylester (Conrad, *A.* 188, 226). — *D.* Die Lösung von 12 g Natrium in 140 g absolutem Alkohol wird mit 72 g Acetessigester und dann, in gröfseren Portionen, mit 100 g *α*-Brompropionsäureester versetzt. Den gebildeten Ester destillirt man im luftverdünnten Raume (Bischoff, *A.* 206, 320). — Flüssig. Siedep.: 257—259° (C.); 225—228° bei 165 mm (B.); 262—263° (Gottstein, *A.* 216, 31). Spec. Gew. = 1,061 bei 27°/17,5° (Hardtmuth, *A.* 192, 242). Wird von koncentrirter Kalilauge in Alkohol, Brenzweinsäure, Essigsäure, CO_2 und *β*-Acetoisobuttersäure zerlegt (C.); mit achtprocentigem Barytwasser oder mit Salzsäure entstehen nur CO_2 und *β*-Acetoisobuttersäure (B.).

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3.CH.CO_2.C_2H_5\\ C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 3H_2O = 2C_2H_6O + C_2H_3O.OH + \begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\ CH_2.CO_2H.\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3.CH.CO_2.C_2H_5\\ C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = 2C_2H_6O + \begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\ C_2H_3O.CH_2\end{matrix} + CO_2.$$

8. ***α-Methylacetbernsteinsäure, 3-Methyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3, CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)$. *B.* Aus Acetbernsteinsäurediäthylester, Natrium und Methyljodid (Kressner, *A.* 192, 135). — Siedep.: 263° (K.; vgl. Gottstein, *A.* 216, 36); spec. Gew. = 1,067. Zerfällt mit koncentrirtem alkoholischen Kali in (Alkohol), Essigsäure und Brenzweinsäure und mit Barytwasser oder Salzsäure in CO_2 und *β*-Acetobuttersäure (Bischoff, *A.* 206, 331).

9. ***Diaterebilensäure, 2-Methyl-2, 3-Pentenolsäure(5)-3-Methylsäure*** $(CH_3)_2.C(OH).C(CO_2H):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von *α*-Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$ über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen dieser Säure mit wenig Wasser auf 140° (Roser, *A.* 220, 261). *β*-Chlor- oder *β*-Bromterebinsäure zerfallen, schon beim Abdampfen mit Wasser, in HCl, resp. HBr und das Anhydrid der Diaterebilensäure (Frost, *A.* 226, 370). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Beim Kochen des Anhydrides mit Kali entsteht das Salz. $K_2.C_7H_8O_5$, das aber, schon beim Erwärmen mit Wasser, in Kali und das Salz $K.C_7H_7O_4$ zerfällt.

Anhydrid (**Terebilensäure**) $C_7H_8O_4 = (CH_3)_2.\overset{O}{\dot{C}}.C(CO_2H):\overset{CO}{\dot{C}}H$. Krystallisirt aus Wasser oder Aether in Prismen, die bei 168° schmelzen (Roser). Aus Alkohol oder konc. Bromwasserstoffsäure werden glänzende, durchsichtige, trimetrische Krystalle erhalten, die bei 162—163° schmelzen (Frost). Sublimirbar. Zersetzt sich bei der Destillation nur zum geringen Theil unter Entwickelung von CO_2 und Bildung des Anhydrides $C_6H_8O_2$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, fast unlöslich in CS_2. Verbindet sich weder mit Brom, noch mit HBr. Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure umgewandelt. Wird durch Kochen mit Kalilauge, aber nicht mit Kalk, in Diaterebilensäure übergeführt. — $Ca(C_7H_7O_4)_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (Roser). — Ag.Ā. Sehr beständige Prismen.

Chlorterebilensäure $C_7H_7ClO_4 = (CH_3)_2.\overset{O}{\dot{C}}.C(CO_2H):\overset{CO}{\dot{C}}Cl$ (?). *B.* Beim Erhitzen von *α*-Chlorterebinsäure $C_7H_6ClO_4$ mit PCl_5 auf 130—140° (Roser, *A.* 220, 265). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 200—203°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Sehr beständig; wird durch Kochen mit Wasser und Ag_2O kaum verändert. — $Ca(C_7H_6ClO_4)_2 + 2H_2O$. Tafeln oder Prismen. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln.

10. ***Oxyterebinsäure.*** *B.* Beim Kochen von *α*-Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$ mit Wasser und Soda (oder $CaCO_3$) (Roser, *A.* 220, 263). — Langsam krystallisirender Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einbasische Säure. — $Ca(C_7H_9O_5)_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in mikroskopischen Tafeln gefällt. — Ag.Ā. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

11. ***Shikiminsäure*** $CH(OH)\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(OH)\\ CH(OH).CH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ (?). *V.* In den Früchten von Illicium religiosum Sieb. (Eykman, *R.* 4, 49) und von Ill. anisatum (E., *R.* 5, 299; Oswald, *Privatmitth.*). — *D.* Man kocht die Früchte mit Wasser aus, verdunstet den wässerigen Auszug und versetzt den Rückstand mit Alkohol. Man filtrirt vom gebildeten

Niederschlage ab, verdunstet das Filtrat, behandelt den Rückstand mit wenig Alkohol und giebt das fünf- bis sechsfache Vol. Aether hinzu. Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. - Feine Nadeln. Schmelzp.: 184° (kor.); spec. Gew. = 1,599; molekulares Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -429°$; Neutralisationswärme durch Baryt = 13,1 Cal. (EYKMAN, *B.* 24, 1279). Elektrisches Leitungsvermögen und Brechungsexponenten: E., *B.* 24, 1280. 100 Thle. Wasser lösen ca. 18 Thle. der Säure. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Alkohol von 90% löst bei 21° 5,8%; absol. Alkohol löst bei 23° 2,25%. Beim Glühen des Kalksalzes entstehen Phenol und CO_2. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entsteht p-Oxybenzoësäure. Beim Kochen mit HJ entsteht Benzoësäure. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Hydroshikiminsäure reducirt. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Starke Säure. Die Salze krystallisiren schwer und sind meist äufserst löslich in Wasser. — $NH_4.C_7H_9O_5$. Trimetrische (E., *B.* 24. 1281) Prismen oder Tafeln. Drehungsvermögen und Brechungsexponent: EYKMAN. — $Ca(C_7H_9O_5)_2 + 6H_2O$. Krystalle (O.). — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen (O.). — $Ag.\bar{A}$. Wasser löst bei 23° 6,8% Salz.

Triacetylshikiminsäure $C_{13}H_{16}O_8 = C_7H_7O_5(C_2H_3O)_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Shikiminsäure mit Essigsäureanhydrid (EYKMAN, *B.* 24, 1283). — Amorph. Etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Für eine Lösung in absol. Alkohol, die in 100 ccm 5,5 g Säure enthält, ist $[\alpha]_D = -170°$.

Tripropionylshikiminsäure $C_{16}H_{22}O_8 = C_7H_7O_5(C_3H_5O)_3$. Amorph. Für eine Lösung in absol. Alkohol, die in 100 ccm 7,4 g Säure enthält, ist $[\alpha]_D = -159,1°$ (EYKMAN, *B.* 24, 1284).

Triisobutyrylshikiminsäure $C_{19}H_{28}O_8 = C_7H_7O_5(C_4H_7O)_3$. Amorph. Für eine Lösung in absol. Alkohol, die in 100 ccm 9,3 g Säure enthält, ist $[\alpha]_D = -146,1°$ (EYKMAN, *B.* 24, 1284).

12. ***Hydrofuronsäure.*** *B.* Aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 697) oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° (BAEYER, *B.* 10, 1359). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. In heifsem Wasser nicht unbedeutend löslich.

13. ***Oxydehydropimelinsäure*** $C_7H_{10}O_5$. *B.* Aus Dibrompimelinsäure $C_7H_{10}Br_2O_4$ (dargestellt durch Erhitzen von Pimelinsäure mit Brom auf 120—130°) und Ag_2O (BAUER, *M.* 4, 348). — Krystallinisch.

5. Säuren $C_8H_{12}O_5$.

1. ***α-Methylacetglutarsäure, 3-Methyl-2-Hexanonsäure(6)-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3, CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummethylacetessigsäureäthylester und β-Jodpropionsäureäthylester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 133). — Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,043 bei 20°/17,5°. Zerfällt mit koncentrirtem alkoholischem Aetzkali in Essigsäure und α-Methylglutarsäure.

2. ***β-Aethylacetbernsteinsäure, 2-Aethanoylpentansäure-3-Methylsäure*** $C_2H_5.CH(CO_2H).CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumacetessigester und α-Brombuttersäureester (CLOWES, *B.* 8, 1208). — *D.* In die Lösung von 12 g Natrium in 120 g absoluten Alkohols giebt man, nach dem Erkalten, 68 g Acetessigsäureäthylester und dann allmählich 102 g α-Brombuttersäureäthylester. Man digerirt, bis das Gemenge neutral reagirt, und destillirt dann. Das Destillat wird bei 60—80 mm Druck fraktionnirt (THORNE, *Soc.* 39, 337). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,064 bei 16°/17,5° (TH.). Spaltet sich bei der Destillation theilweise in Alkohol und Ketolaktonsäureester $C_8H_9O_4.C_2H_5$. Unlöslich in Wasser. Wird von starker Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Aethylbernsteinsäure zerlegt, während eine schwächere Lauge (oder alkoholisches Kali) Spaltung in Alkohol, CO_2 und α-Aethyl-β-Acetopropionsäure bewirkt.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3KHO = \begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2K \\ \dot{C}H_2.CO_2K \end{matrix} + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3KOH = C_2H_3O.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2K + K_2CO_3 + 2C_2H_6O.$$

Ketolaktonsäure $C_8H_{10}O_4$ (S. 732) geht, mit überschüssigem Baryt in Berührung, in eine **Säure** $C_8H_{12}O_5$ über, die vielleicht β-Aethylacetbernsteinsäure ist (YOUNG, *A.* 216, 48). — $Ag_2.C_8H_{10}O_5$. Körniger Niederschlag; zersetzt sich bei 60°.

3. ***α-Aethylacetbernsteinsäure, 3-Aethyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(C_2H_5, CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch successives Behandeln von Acetbernsteinsäurediäthylester mit Natrium und mit Aethyljodid (HUGGENBERG, *A.* 192, 146). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 263—265°. Wird von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirtem alkoholischem Kali, in Aethylbernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol.

4. ***αβ-Dimethylacetbernsteinsäure, 2,3-Dimethyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_3.CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Methylacetbernsteinsäurediäthylester, Natrium und Methyljodid (HARDTMUTH, *A.* 192, 142). — Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 1,057 bei 27°/17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirtem alkoholischem Kali, in (Alkohol) Essigsäure und s-Dimethylbernsteinsäure.

5. ***Malophtalsäure.*** **Brommalophtalsäure** $C_8H_{11}BrO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Eine wässerige Lösung von Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ wird mit überschüssigem Brom versetzt und im Vakuum verdunstet (BAEYER, *A.* 166, 353). $C_8H_{10}O_4 + 2Br + H_2O = C_8H_{11}BrO_5 + HBr$. — Kleine rhombische Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird, beim Eindampfen in der Wärme, zersetzt. Für sich erhitzt, zersetzt sich die Säure bei 180°. Geht, beim Erwärmen mit Baryt, in Tartrophtalsäure $C_8H_{12}O_6$ über.

6. ***Terpentinsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von Hydrazocamphen $C_{10}H_{10}NO_2$ (s. Terpentinöl) mit Salpetersäure (1 : 1) (TANRET, *J.* 1888, 1639). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 164°. Löslich bei 14° in 8,2 Thln. Wasser und in 23 Thln. Aether. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $NH_4.C_8H_{11}O_5$. Nädelchen. Löslich in 8 Thln. Wasser. — $Ca(C_8H_{11}O_5)_2$. Fast unlöslich in Wasser. — $Zn.C_8H_{10}O_5$. Amorph. — $Cu.C_8H_{10}O_5$. Grünblaues Pulver. — $Ag_2.C_8H_{10}O_5$ (bei 100°). Körnig.

6. Säuren $C_9H_{14}O_5$.

1. ***Hydrobutyrofuronsäure, 4-Nonanondisäure*** $CO_2H.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (TÖNNIES, *B.* 12, 1201). — Undeutlich krystallinisch. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5$.

2. ***αα₁-Diäthylacetondicarbonsäure, 4-Heptanon-3,5-Dimethylsäure*** $CO_2H.CH(C_2H_5).CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Man lässt den Diäthylester (s. u.) 1—2 Tage lang mit alkoholischem Kali stehen (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 181). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht (100 g) Acetondicarbonsäurediäthylester mit einer Lösung von (11,5 g) Natrium in (230 g) Alkohol und (80 g) C_2H_5J bis zur neutralen Reaktion und kocht das Produkt nochmals mit derselben Menge von C_2H_5J und Natriumäthylat (DÜNSCHMANN, PECHMANN). — Flüssig. Siedet gegen 216° bei 130 mm.

3. ***2-Methyl-5,4-Heptenolsäure (7)-5-Methylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).C(CO_2H):CH.CO_2H$.

Anhydrid, Isobutakonsäure $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2:CH.CH_2.\overset{O\,—}{\dot{C}H}.C(CO_2H):\overset{CO}{\dot{C}H}$. *B.* Beim Versetzen von, in Wasser vertheilter, Isobutylitakonsäure $C_9H_{14}O_4$ mit Brom (FITTIG, KRÄNCKER, *A.* 256, 103). Man fügt Wasser hinzu und leitet einen Dampfstrom hindurch, wobei ein bromhaltiges Oel entfernt wird. Man neutralisirt die rohe Säure kalt mit $CaCO_3$ und kocht auf, um beigemengte Isobutylitakonsäure zu entfernen. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165—170°. Natriumamalgam erzeugt Isobutylparakonsäure. — $Ca(C_9H_{11}O_4)_2$ (über H_2SO_4 im Vakuum). Krystallkruste. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4). Gleicht dem Ca-Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

4. ***Methyl-β-Aethylacetbernsteinsäure, 3-Methyl-2-Hexanon-3,4-Dimethylsäure*** $C_2H_5.CH(CO_2H).C(CH_3, CO_2H).CO.CH_3$. **Diäthylester** $C_{13}H_{22}O_5 = C_9H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Aethylacetbernsteinsäurediäthylester mit Natrium und Methyljodid (YOUNG, *A.* 216, 43).

5. ***Terebentinsäure.*** *B.* Beim Digeriren von Terpentinöl mit Bleiglätte (WEPPEN, *A.* 41, 294). $C_{10}H_{16} + O_7 = C_9H_{14}O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Man giefst das Oel vom entstandenen gelben Niederschlag ab, kocht diesen mit absolutem Alkohol aus und zerlegt das Ungelöste mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird durch Alkohol ausgezogen.

— Schieſst bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen an, bei raschem Verdampfen hinterbleibt eine braune, zähe Masse. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit den meisten Metallsalzen Fällungen.

7. Säuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. ***α-Oxycamphersäure.*** *B.* Beim Schmelzen von Campher mit Kali (Hlasiwetz, Grabowski, *A.* 145, 212). — *D.* Die durch Schmelzen von 1 Thl. Campher mit 3 Thln. Aetzkali erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug destillirt man, nach dem Abtreiben des Aethers, mit Wasser. Im Rückstande bleiben dann Pimelinsäure und Oxycamphersäure. Man neutralisirt den Rückstand mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht. Dadurch wird Pimelinsäure gefällt. Aus dem Filtrate wird die Oxycamphersäure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die freie Säure mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. — Zähflüssig. Nicht flüchtig. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Die Salze der alkalischen Erden sind amorph. Die freie Säure giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak.

2. ***β-Oxycamphersäure.*** *B.* Siehe das Anhydrid.

Anhydrid (**Camphansäure**) $C_{10}H_{14}O_4 = CO_2H.C_8H_{13}\langle{}^{O}_{CO}$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (Wreden, *A.* 163, 133). Aus Campholsäure und (2 At.) feuchten Broms bei 100° (Kachler, *A.* 162, 264). Bei der Oxydation von Campher durch HNO_3 (Roser, *B.* 18, 3112). — *D.* Man erhitzt je 11 g Camphersäure mit 12 g Brom, im Rohr, auf 120°, behandelt das Produkt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser. Den nicht flüchtigen, wässerigen Rückstand neutralisirt man mit $BaCO_3$, wobei camphansaures Baryum ausfällt. Dieses Salz wird aus Wasser umkrystallisirt, dann mit überschüssiger Säure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (Woringer, *A.* 227, 3). — Krystallisirt aus Wasser mit 1—2 Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, in monoklinen Prismen (Grünling, *A.* 227, 4) oder federförmigen Aggregaten. Schmelzp.: 201°. Sublimirt von 110° an. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation theilweise in CO_2, Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$ und Campholakton $C_9H_{14}O_2$ (Anhydrid der Säure $C_9H_{16}O_3$). Giebt mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Oxycamphersäureanhydrid regenerirt. Beim Destilliren des Calciumsalzes, beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150°, tritt Spaltung in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 119°) ein. $C_{10}H_{14}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{14}$. Es ist derselbe Kohlenwasserstoff, der auch aus Camphersäure und HJ erhalten wird. — $Ba(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Groſse Krystalle (Woringer). Hält $4H_2O$ (Roser). — $Cd(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$. Prismen (W.).

Aethylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Bromcamphersäureanhydrid und Alkohol bei 150°; aus Oxycamphersäureanhydrid, Alkohol und Salzsäure (Wreden, *A.* 163, 335). — Dünne Prismen. Schmelzp.: 63°. Beginnt unter 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., wenig in siedendem Wasser. Zerfällt, mit koncentrirter Kalilauge, in Alkohol und Oxycamphersäureanhydrid.

3. ***Oxysebaceïnsäure.*** *B.* Bei anhaltendem Kochen von dibromsebacinsaurem Natrium mit Wasser (Claus, Steinkauler, *B.* 20, 2886). Man verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus und neutralisirt die alkoholische Lösung mit einer Lösung von NaOH in absol. Alkohol. Das gefällte Natriumsalz löst man in Wasser, fällt mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz durch H_2S. — Kleine Körner (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Benzol. — $Na_2.C_{10}H_{14}O_5$ (bei 20°). Krystallinisch. Aeuſserst löslich in Wasser.

4. ***Cineolsäure*** $(CH_3)_2.\overset{|\text{———O———}}{CH.C}(CO_2H).CH_2.CH_2.C(CH_3).CO_2H = \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3).C(OH).CO_2H \\ / \\ CH_2.CH_2.C(CH_3).CO_2H \end{matrix}$.

B. Beim Erwärmen von 6 ccm Cineol mit der Lösung von 30 g $KMnO_4$ in 450 g Wasser, auf dem Wasserbade (Wallach, Gildemeister, *A.* 246, 268). Man verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand durch verd. H_2SO_4 zerlegt. Die freie Säure wird in Aether gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand in 20 Thln. kochendem Wasser gelöst. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 196—197°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 70 Thln. und bei 100° in 15 Thln. Wasser. Schwer löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und die Säure $C_9H_{16}O_3$. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2 und Oxalsäure

oxydirt. Auch bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entsteht Oxalsäure. — Ca. $C_{10}H_{14}O_5 + 4H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in kochendem Wasser, löst sich langsam in viel kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Amorph. Löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(CH_3)_2$. Schmelzp.: 31° (WALLACH, *A.* 258, 320).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 273). — Flüssig. Siedep.: 155° bei 11—12 mm.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Cineolsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* 258, 320). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°; Siedep.: 157° bei 12—13 mm. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in CO, CO_2 und das Keton $CH_3.CO.C_6H_{11}$.

8. Säuren $C_{11}H_{18}O_5$.

1. ***Triäthylacetondicarbonsäure, 3-Aethyl-4-Hexanon-3,5-Dimethylsäure*** $CO_2H.C(C_2H_5)_2.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{15}H_{26}O_5 = C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylacetondicarbonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und C_2H_5J (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 179). — Flüssig. Siedep.: 223—224° bei 130 mm.

2. ***Phoronsäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.C(CH_3)\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle C(CH_3).CO_2H$ (?). *B.* Das Nitril dieser Säure (s. u.) entsteht beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit Cyankalium und Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1077). $3C_3H_6O + 2CNH = C_{11}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ und $C_{11}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_5 + 2NH_3$. — *D.* Siehe Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ (S. 607). Die freie Säure erhält man bei ein- bis zweitägigem Erwärmen des Nitrils mit 30—40 Thln. rauchender Salzsäure. — Grofse, glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 184°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ nur in stark alkalischer Lösung angegriffen; hierbei entsteht eine leicht lösliche zweibasische Säure $C_5H_8O_4$ (?) (PINNER, *B.* 15, 585). Starke zweibasische Säure. — $K.C_{11}H_{17}O_5 + {}^1/_2$ (oder $1^1/_2$) H_2O. Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ca.C_{11}H_{16}O_5 + 3H_2O$. Krusten, aus kleinen, glänzenden Prismen bestehend. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_{16}O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und $C_2H_5.Br$; aus dem Nitril mit Alkohol und Vitriolöl (PINNER, *B.* 14, 1079). — Lange, glänzende Prismen. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{11}H_{16}O_4$. *B.* Beim Erhitzen der Säure auf 190°; bei zweitägigem Erhitzen des Nitrils mit starker Salzsäure auf 80—100° (PINNER, *B.* 14, 1079). — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 138°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkalien, dabei in Phoronsäure übergehend.

Nitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$. Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol) (PINNER, *B.* 14, 1077). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unter einiger Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen. Löst sich in erwärmter rauchender Salzsäure unter Bildung eines in grofsen Prismen krystallisirenden Additionsproduktes. Liefert, bei längerem Erhitzen mit viel rauchender Salzsäure, Phoronsäure.

9. Tetraäthylacetondicarbonsäure, 3,5-Diäthyl-4-Heptanon-3,5-Dimethylsäure $C_{13}H_{22}O_5 = CO_2H.C(C_2H_5)_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$.

B. Der Diäthylester entsteht aus Diäthylacetondicarbonsäurediäthylester mit C_2H_5J und Natriumäthylat (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 179). — Nädelchen. Schmelzp.: 70°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Benzol.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_5 = C_{13}H_{20}O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 231—232° bei 130 mm (DÜNSCHMANN, PECHMANN).

10. Ceropinsäure $C_{36}H_{68}O_5$ (?).

V. In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 570). — *D.* Die Nadeln werden mit Alkohol (von 40%) ausgekocht, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dann ein Harz aus, das man in Alkohol (von 40%) löst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällt. Den Niederschlag zerlegt man, unter Alkohol, mit H_2S. — Mikroskopische Krystalle. — $Ba.C_{36}H_{66}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der heifsen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5 = CO:CH.CH.(CO_2H)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von krokonsaurem Kalium $K_2.C_5O_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 100° (LERCH, *A.* 124, 36; NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 297). Beim Erwärmen von rhodizonsaurem Natrium mit verd. Natronlauge (NIETZKI, *B.* 20, 1619). $C_6H_2O_6 + H_2O = C_5H_4O_5 + CO_2$. — Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Geht, bei Gegenwart von Alkali, leicht in Krokonsäure über. Die Salze sind meist roth. — $K_2.C_5H_2O_5$. Kermesrothe Nadeln. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit blutrother Farbe. — $Ba.C_5H_2O_5 + 2H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in verd. HCl und Essigsäure. — $Pb.C_5H_2O_5$. Rother Niederschlag.

Isomere Säure $C_5H_4O_5$ aus Krokonsäure und SO_2: NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 297.

2. Säuren $C_6H_6O_5$.

1. *Oxymukonsäure.* *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ entstehen zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$ (SEELIG, *B.* 12, 1085). Man entzieht die Säuren dem Reaktionsprodukt durch (H_2SO_4 und) Aether und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Salz der α-Säure in Nadeln oder sehr feinen Blättchen, dann scheidet sich das mikroskopische Nadeln bildende Salz der β-Säure mehlartig ab,

a. *α-Säure* $C_6H_6O_5$ (SEELIG). SCHRÖTTER (*M.* 9, 444) erhielt, bei der Reduktion von Dehydroschleimsäure, nur die α-Säure. — Dünne, weiche Täfelchen. Schmelzp.: 146° (S.); 148—149° (SCHR.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft leicht gelb und zuletzt tief braunroth. — $Ca.C_6H_4O_5 + 3^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_4O_5 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch pulverförmig (in kleinen Blättchen) mit $2H_2O$. — $Ag_2.C_6H_4O_5 + ^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei etwa 200°.

b. *β-Säure* $C_6H_6O_5 + H_2O$. Grofse Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 173° (SEELIG). — $Ca.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag_2.C_6H_4O_5$. Verpufft bei etwa 160°.

2. *Dihydrofurfurandicarbonsäure.* **Hydrochlorfurfurandicarbonsäure** $C_6H_5ClO_5$. *B* Das Chlorid dieser Säure entsteht bei 50stündigem Erhitzen von 1 Mol. Isozuckersäure mit 6 Mol. PCl_5 (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1275). Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, zerlegt den Rückstand durch konc. Sodalösung, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt sehr oft mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 340°. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Kali in HCl und Dichlorschleimsäure. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{13}ClO_5 = C_6H_3ClO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (TIEMANN, HAARMANN). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. *Formylglutakonsäure, 1,3-1-Pentadiënolsäure(5)-2-Methylsäure* OH. $CH:C(CO_2H).CH:CH.CO_2H$. **Anhydrid (Cumalinsäure)** $C_6H_4O_4 = \begin{matrix} O.CH:C.CO_2H \\ \dot{C}O.CH:\dot{C}H \end{matrix}$. *B.* Bei $1^1/_2$- bis 2stündigem Erhitzen von 50 g trockener Aepfelsäure mit Vitriolöl (75 g Vitriolöl, 75 g rauch. Schwefelsäure mit 10—12% Anhydrid) auf dem Wasserbade, bis, beim Umschütteln, kein Schäumen erfolgt (PECHMANN, *A.* 264, 272). $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H = CO_2H.CH_2.CHO + H.CO_2H$ ($= H_2O + CO$) und $2CO_2H.CH_2.CHO = C_6H_4O_4 + 2H_2O$. Man versetzt das Produkt vorsichtig mit Eis und Wasser (zusammen 200 g) und lässt über Nacht stehen. Die ausgeschiedene Cumalinsäure wird abgesogen und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure (1 Thl.) löst man in 30 Thln. Wasser von 70—80°, entfärbt durch Thierkohle und schüttelt dann mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird aus Holzgeist umkrystallisirt. Entsteht auch beim Eintragen von Natriumformylessigsäureester (Produkt der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Ameisensäure- und Essigsäureester) in (10 Thle.) Vitriolöl (PECHMANN). — Kleine Prismen. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 205—210°. Siedep.: 218° bei 120 mm. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig; schwieriger in Aether, Aceton und Essigäther. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Zer-

fällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in CO_2 und Crotonaldehyd, und beim Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Glutakonsäure $C_5H_6O_4$. Brom wirkt substituirend ein. Liefert mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, schon in der Kälte, β-Oxynikotinsäure $OH.C_5H_3N.CO_2H$. Aehnlich verhalten sich primäre Alkoholbasen und Amidosäuren. So entsteht mit Methylamin Methoxylnikotinsäure $CH_3O.C_5H_3N.CO_2H$. Cumalinsäuremethylester verbindet sich mit Anilin zu Cumalanilidsäuremethylester $NH(C_6H_5).C_4H_3.(CO_2H).CO_2.CH_3$. Verbindet sich mit NH_3O zu β-Nitrosopropionsäure.

Salze: PECHMANN, *A.* 264, 277. — Die Salze zersetzen sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Carbonat. — $Mg(C_6H_3O_4)_2 + 6H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

Methylester $C_7H_6O_4 = C_6H_3O_4.CH_3$. *D.* Man übergiefst 1 Thl. Säure mit 2 Thln. Vitriolöl, fügt, nach 1/4 Stunde, 1 Thl. Holzgeist hinzu und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Man giefst, nach dem Erkalten, vorsichtig in Wasser und schüttelt die filtrirte Lösung 12 mal mit Aether aus (PECHMANN, *A.* 264, 279). — Glänzende Säulen oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°; Siedep.: 250—260°; 178—180° bei 60 mm. Schwer löslich in Ligroïn. Wird von Wasser langsam, von verd. Kalilauge rasch in Trimesinsäuremonomethylester übergeführt.

Aethylester $C_8H_8O_4 = C_6H_3O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 262—265° (P.).

Bromcumalinsäure $C_6H_3BrO_4$. *B.* Bei zweitägiger Einwirkung von Bromdämpfen auf trockenes cumalinsaures Magnesium (PECHMANN, *B.* 17, 2396; *A.* 264, 276). Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden aus Aether und dann aus Wasser von 80—90° umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. Destillirt, in kleinen Mengen, fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abgabe von CO_2. Der Methylester liefert mit NH_3 Bromoxynikotinsäureester und mit Anilin Bromphenoxylnikotinsäureester.

Methylester $C_6H_7BrO_4 = C_5H_4BrO_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (PECHMANN, *B.* 17, 2397). — Derbe, prismatische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 134°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Benzol.

4. ***Carboxytetrinsäure.*** **Aethylester** $C_8H_{10}O_5 = C_6H_5O_5.C_2H_5$. *B.* Man bromirt Acetylbernsteinsäureester und erhitzt das Produkt längere Zeit im Wasserbade (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2605). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 95°.

5. ***Diketopentamethylenoxycarbonsäure*** $\begin{matrix}CO.CH_2\\ CO.CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$.

Chlordiketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_5ClO_5 = \begin{matrix}CO.CHCl\\ CO\ .\ CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$.
B. Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (s. u.) (HANTZSCH, *B.* 22, 2848). — Mikroskopische Nädelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 147°. Brom erzeugt Chlorpentabromaceton. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $(NH_4)_2.C_6H_3ClO_5$. Kurze Prismen. Leicht löslich in Aether.

Dichlorketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_4Cl_2O_5 = \begin{matrix}CO.CCl_2\\ CO\ .\ CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$.
B. Bei der Reduktion von Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (HANTZSCH, *B.* 22, 2849). — Syrup. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_2O_5 + H_2O$. Zersetzt sich bei 232°.

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_3Cl_3O_5 = \begin{matrix}CO\ .\ CCl_2\\ CO\ .\ CHCl\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von chloranilsaurem Kalium mit 1 Mol. NaClO (dargestellt aus Chlorkalk und Soda) (HANTZSCH, *B.* 21, 2432). $(OH)_2.C_6Cl_2.O_2 + NaClO = C_6H_2Cl_3O_5.Na$. Man säuert mit HCl an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man trägt Trichlortetraketohexamethylenhydrat $C_6HCl_3O_4 + H_2O$, unter Kühlung, in konc. Sodalösung ein und säuert, nach einiger Zeit, stark an (LANDOLT, *B.* 25, 847). — Krystallisirt aus Aether in ätherhaltigen Prismen. Schmilzt bei 171° unter totaler Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, *B.* 25, 839. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast gar nicht in Benzol. Sehr unbeständig gegen Alkalien; konc. Natronlauge spaltet sofort Oxalsäure ab. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Beim Einleiten von Chlor oder Brom in die Lösung des Kaliumsalzes entsteht Trichlortriketopentamethylen $C_5HCl_3O_3$. Mit $KClO_3 + HCl$ entsteht s-Tetrachloraceton. Liefert mit 1 Mol. Natriumhypochlorit Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in die isomere Trichlortriketovaleriansäure um. Ueberschüssiges Brom erzeugt Trichlortribromaceton. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht

Monochlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Verbindet sich mit o-Diaminen. Liefert (mit Essigsäureanhydrid) ein Acetylderivat. — $Pb.C_6HCl_3O_5$. Niederschlag. Löst sich in wenig Essigsäure und fällt daraus alsbald als Krystallpulver aus.

Trichlortriketovaleriansäure (Trichlordiacetylglyoxylsäure) $C_6H_3Cl_3O_5 = CHCl_2.CO.CO.CHCl.CO.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure mit dem mehrfachen Volumen Vitriolöl (HANTZSCH, *B.* 21, 2442). Man kühlt nach einigen Minuten ab, versetzt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 112—114°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln. Liefert mit 1 Mol. Natriumhypochlorit Tetrachlordiacetylglyoxylsäure; mit 2 Mol. Natriumhypochlorit entsteht Dichlorbrenztraubensäure $CHCl_2.CO.CO_2H$. Verbindet sich mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, o-Toluylendiamin.

Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäurehydrat $C_6H_2Cl_4O_5 + 3H_2O = \begin{matrix} CO.CCl_2 \\ \dot{C}O.CCl_2 \end{matrix} \rangle C(OH).CO_2H + 3H_2O = \begin{matrix} C(OH)_2.CCl_2 \\ \dot{C}O.CCl_2 \end{matrix} \rangle C(OH)CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer neutralen Lösung von (1 Mol.) chloranilsaurem Kalium oder von (2 Mol.) trichlordiketopentamethylenoxycarbonsaurem Natrium mit einer Lösung von (2 Mol.) Natriumhypochlorit (HANTZSCH, *B.* 22, 2842). Nach 24 Stunden säuert man mit konc. Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch beim Eintragen von Tetrachlortetraketohexamethylen in eine konc. Sodalösung (LANDOLT, *B.* 25, 850). — Nädelchen (aus Aether). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 216°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *B.* 23, 1486; BARTH, *B.* 25, 839. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Mit koncentrirter Kalilauge entstehen Oxalsäure und Salzsäure. Wird von Vitriolöl und konc. Salpetersäure nicht angegriffen. Wässeriges Brom wirkt erst bei 130° ein unter Bildung von Tetrachlordibromaceton und Oxalsäure. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin und nicht mit o-Toluylendiamin. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_4O_6 + H_2O$. Grofse, glänzende Prismen. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 146—148°.

Tetrachlordiacetylglyoxylsäure $C_6H_4Cl_4O_6 = CO_2H.CO.CCl_2.CO.CO.CHCl_2 + H_2O = CO_2H.C(OH)_2.CCl_2.CO.CO.CHCl_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Trichlordiacetylglyoxylsäure (s. o.) in Soda mit (1 Mol.) Natriumhypochlorit (HANTZSCH, *B.* 22, 2850). Man säuert die Lösung an und schüttelt mit Aether aus. — Nädelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 146—147°. Liefert mit Alkalien kein $CHCl_3$. Mit Natriumhypochlorit entsteht Dichlorbrenztraubensäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

3. Säuren $C_7H_8O_5$.

1. ***Acetyltrimethylendicarbonsäure*** $CO_2H.CH_2.CO.C(C_2H_4).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen eines Gemisches aus 40 g Acetondicarbonsäurediäthylester und 38 g Aethylenbromid in die abgekühlte Lösung von 9 g Natrium in 100 g absol. Alkohol (FREER, PERKIN, *Soc.* 51. 845). Man erwärmt schliefslich 10 Min. lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol, übergiefst den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die gewaschene und über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. Den Diäthylester verseift man durch 12 tägiges Stehenlassen mit einer konc. Lösung von (4 Mol.) KOH in Holzgeist, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmilzt unter Verlust von CO_2 gegen 175°. Schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetylpropylalkohol. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5 = C_7H_6O_5(C_2H_5)_2$. Syrup. Siedep.: 223—224° bei 150 mm (FREER, PERKIN). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

2. ***Furonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$ erst mit Brom und dann mit Silberoxyd (BAEYER, *B.* 10, 696). Es entsteht zunächst der krystallisirte Furonsäurealdehyd $C_7H_8O_4$, welcher dann vom Silberoxyd in Furonsäure übergeführt wird. $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O = C_7H_8O_4 + 2HBr$ und $C_7H_8O_4 + 2Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + Ag_2 + H_2O$. — *D.* Man löst 1,4 g Furfurpropionsäure in 100 ccm Wasser und giebt 1,6 g Brom hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt und sofort mit dem aus 11 g $AgNO_3$ gefällten Silberoxyd versetzt. Man digerirt $2^1/_2$ Stunden lang bei 65—70°, säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Färbt sich die, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, Säure beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure rothviolett, so war die Einwirkung des Silberoxyds keine vollständige. — Nadeln.

Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmelzp.: 180°. Wird durch Natriumamalgam in Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° entsteht ebenfalls Hydrofuronsäure, bei 200—205° aber Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumarsäurealdehyd (?) und Propionsäure (?) (BAEYER, *B.* 10, 1358). — $Ag_2.C_7H_6O_5$. Niederschlag. Entsteht in neutraler Lösung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

4. Säuren $C_8H_{10}O_5$.

1. ***Oxymesitendicarbonsäure*** $OH.C(CH_3):C(CO_2H).C(CH_3):CH.CO_2H$ (?). *B.* Die freie Säure ist nicht bekannt. Mit starken Basen liefert das Anhydrid (s. u.) Salze von der Formel $Me'_2.C_8H_8O_5$, aber die Salze der Alkalien und Erden zerfallen, schon bei gelinder Wärme, in Carbonate und Salze der Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$. — $4C_8H_8O_5.Cu + Cu(C_8H_9O_5)_2$. Entsteht beim Kochen des Anhydrids mit überschüssigem, basischem Kupfercarbonat. Hellblaue Warzen; leicht löslich in Wasser.

Anhydrid (Mesitenlaktoncarbonsäure, Isodehydracetsäure) $C_8H_8O_4$ = $\begin{matrix}CH:C(CH_3).C.CO_2H\\ CO—O\quad C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Aethylester, bei 10—14 tägigem Stehen von (100 g) Acetessigester mit (250 g) Vitriolöl (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* 259, 153; vgl. HANTZSCH, *A.* 222, 9) oder bei längerem Stehen von, bei —6° mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetessigester (DUISBERG, *A.* 213, 177; POLONOWSKA, *B.* 19, 2402). Man löst das abgesaugte Reaktionsprodukt in einem Gemisch aus Aether + $CHCl_3$, wäscht die Lösung mit Wasser und schüttelt sie dann mit einer konc. Pottaschelösung. In der ätherischen Schicht findet sich der Aethylester. Der Aethylester entsteht bei 3 tägigem Kochen von Natriumacetessigsäureäthylester (erhalten aus 11 g $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ und 2 g Na) mit Benzol und (11 g) β-Chlorisocrotonsäureäthylester (A., B., K.). Beim Erhitzen von Citracumalsäure $C_{10}H_8O_8$ auf 200° (NIEME, PECHMANN, *A.* 261, 202). — Asbestartige Nädelchen oder große Prismen (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmelzp.: 155°. Siedep.: 126° bei 11 mm (A., B., K., *A.* 259, 153). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 401. Schwer löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 200—245° in CO_2 und das Anhydrid der Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Kalk, Mesityloxyd. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in CO_2, Mesityloxyd und Oxymesitencarbonsäure. Der Aethylester liefert mit Kali eine Säure $C_{10}H_{12}O_4$ und eine Säure $C_8H_{10}O_3$. NH_3-Gas erzeugt bei 150—160° Carboxäthylpseudolutidostyril $C_8H_8NO_3.C_2H_5$; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein Körper $C_{10}H_{18}N_2O_4$. Wird von rauchender Salzsäure nicht angegriffen, auch nicht von Zn (oder Sn) + HCl; mit Natriumamalgam entsteht ein Reduktionsprodukt. Brom erzeugt das bromirte Anhydrid $C_7H_7BrO_2$ der Oxymesitencarbonsäure (?).

$NH_4.C_8H_7O_4$. Undeutlich-krystallinische Masse. Schmilzt gegen 190°. — $Na.C_8H_7O_4$. Leichter löslich als das Kaliumsalz. — $K.C_8H_7O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_8H_7O_4)_2 + 2\frac{1}{2}—3H_2O$. — $Ba(C_8H_7O_4)_2$. — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. — $4Ag.C_8H_7O_4 + 3C_8H_8O_4$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$. Löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln. — $6Ag.C_8H_7O_4 + C_8H_8O_4$. Wird durch Digeriren der Säure mit Ag_2O erhalten. Leicht in Wasser lösliche Nadeln; scheidet schon unter 100° Silber ab.

Methylester $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester — Zolllange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67—67,5°; Siedep.: 167° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* 259, 156).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP). — Flüssig. Siedep.: 166° bei 12 mm; 185° bei 25 mm; 191° bei 35 mm. Spec. Gew. = 1,1673 bei 20°/4°. Beim Erhitzen mit (8 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entsteht ein (gegen 98° schmelzender) Körper $C_9H_9NO_5$, der unlöslich in Alkalien ist (ANGELI, *G.* 22 [2] 329).

Oxymesitendicarbonsäuremonoäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = OH.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Anhydrid dieses Esters entsteht, neben dem Kalisalz $C_8H_7O_4.K$, beim Versetzen des Kondensationsproduktes $C_{18}H_{22}O_9$ (siehe S. 597) mit alkoholischem Kali (HANTZSCH, *A.* 222, 22). Entsteht auch beim Behandeln des Kaliumsalzes $K.C_8H_7O_4$ mit Alkohol und Aethyljodid. — *D.* Das Filtrat vom Kaliumsalze $K.C_8H_7O_4$ (s. oben) wird verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit wenig verdünnter Sodalösung geschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in Alkohol von 96° auf und leitet NH_3 ein. Es fällt nun das Ammoniaksalz $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5$ aus.

Die kalte, wässerige Lösung dieses Salzes übersättigt man mit HCl und schüttelt mit Aether. Der in den Aether übergegangene Ester wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Kleine Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Geht sehr leicht, schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4$ über. Zersetzung durch Alkalien: siehe das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4$. — $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5$. *D.* Siehe oben. — Atlasglänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung fällt, beim Erwärmen, das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4$ aus; noch leichter erfolgt diese Zerlegung beim Uebergiefsen des Salzes mit Alkohol. Schmilzt bei 104°, dabei in Ammoniak und $C_{10}H_{12}O_4$ zerfallend. — $Pb(C_{10}H_{13}O_5)_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2 + H_2O$. Dunkelgrüner Niederschlag, erhalten aus dem Ammoniaksalz und $CuSO_4$.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{matrix}O\\ CO\end{matrix}\!\!>C_6H_7.CO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe den Monoäthylester (Hantzsch). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Geht, mit Wasser in Berührung, allmählich in den Monoäthylester über. Diese Umwandlung erfolgt sofort beim Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung des Anhydrids. Kalilauge bewirkt natürlich dieselbe Reaktion, allein gleichzeitig zerfällt der gebildete Ester in CO_2, Alkohol, Mesityloxyd, Essigsäure und Homomesakonsäure $C_6H_8O_4$. I. $C_{10}H_{12}O_4 + 4KOH = 2K_2CO_3 + C_2H_5.OH + C_6H_{10}O$. — II. $C_{10}H_{12}O_4 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + K_2.C_6H_6O_4 + C_2H_5.OH$.

Bromderivat $C_{10}H_{11}BrO_4 = \begin{matrix}O\\ CO\end{matrix}\!\!>C_6H_6Br.CO_2.C_2H_5$. *D.* Man versetzt die Lösung des Anhydrids $C_{10}H_{12}O_4$ in CS_2 mit Brom (Hantzsch, *A.* 222, 25). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°.

Körper $C_{10}H_{18}N_2O_4 = CH_3.C\begin{matrix}\diagup C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3)\diagdown\\ \diagdown O.C(NH_2, ONH_4)\quad\diagup\end{matrix}CH$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine Lösung von (2 g) Isodehydracetsäureäthylester in ein Gemisch aus (4 ccm) absol. Alkohol und (40 ccm) absol. Aether (Anschütz, Bendix, Kerp, *A.* 259, 177). — Körniger Niederschlag oder glänzende Schüppchen. Schmilzt bei 104°, unter Zerfall in Isodehydracetsäureäthylester und NH_3. $CuCl_2$ liefert einen dunkelgrünen krystallinischen Niederschlag $Cu(C_{10}H_{14}NO_4)_2 + H_2O$.

2. ***Methyldehydrohexondicarbonsäure*** $\begin{matrix}CO_2H.CH_2.C\,.\,O\,.\,CH_2\\ CO_2H.C.CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei zehnstündigem Kochen eines Gemisches aus 200 g Acetondicarbonsäureester, 205 g Trimethylenbromid und 46 g Natrium, gelöst in 500 g absol. Alkohol (Perkin, *Soc.* 51, 739). $CO(CHNa.CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2Br.CH_2.CH_2Br = C_8H_8O_5(C_2H_5)_2 + 2NaBr$. Man verdünnt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Dampfstrome destillirt. (Hierbei destilliren Methyldehydrohexoncarbonsäureester $C_7H_9O_3.C_2H_5$ und Acetessigester über.) Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt und der in den Aether übergegangene Ester im Vakuum fraktionnirt. Man verseift denselben durch alkoholische Kalilauge. — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 185—190° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetobutylalkohol $C_6H_{12}O_2$.

Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Bei 10—14stündigem Stehen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali, in der Kälte (Perkin, *Soc.* 51, 741). Man säuert, unter Abkühlen, mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand über H_2SO_4 ins Vakuum gestellt, die erstarrte Masse abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Trikline Tafeln (Haushofer, *Soc.* 51, 742). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Methyldehydrohexoncarbonsäurester $C_7H_9O_3.C_2H_5$. — $Ag.C_{10}H_{13}O_5$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_8H_8O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 238—240° bei 150 mm (Perkin).

3. ***Triacetylessigsäure, 3-Aethanoyl-2, 4-Pentandion-3-Methylsäure*** $(CH_3.CO)_3C.CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Zu 30 g Kupferacetessigsäureäthylester, vertheilt in 250 ccm absol. Aether, giefst man rasch die ätherische Lösung von (4 Mol.) Acetylchlorid (Nef, *A.* 266, 103). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 212—214° (i. D.); Siedep.: 102° bei 12 mm; 116° bei 29 mm. Unlöslich in Natronlauge. Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Acetessigester. Phenylhydrazin spaltet sofort β-Acetylphenylhydrazin ab.

5. Butyrofuronsäure, 2,4-Nonenondisäure $C_9H_{12}O_5 = CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ mit Brom und Silberoxyd (TOENNIES, *B.* 12, 200). — *D.* Wie Furonsäure $C_7H_8O_5$ aus Furfurpropionsäure. — Krystallinische Masse. Schmilzt bei 140—142° unter vorheriger Erweichung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether. Geht durch Natriumamalgam in die Säure $C_9H_{14}O_5$ (und auch in $C_9H_{16}O_5$?) über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht (Normal-?)Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

6. Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ s. Cantharidin.

7. Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ auf 198°; entsteht auch beim Kochen von Cholesterinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (TAPPEINER, *A.* 194, 221). — Bräunliche, hygroskopische Masse. Schmelzp.: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Reagirt stark sauer. — $Ag_2.C_{11}H_{14}O_5$ (TAPPEINER, *B.* 12, 1629).

8. Menthodicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$. *B.* Man trägt (4 At.) feinen Natriumdraht in die Lösungen von (3 Mol.) Menthon in absol. Aether ein und leitet sofort trockne CO_2 hindurch (BRÜHL, *B.* 24, 3396). Man fügt zuletzt zerstofsenes Eis hinzu, lässt 2—3 Stunden stehen und sättigt dann die wässerige Schicht mit festem NaCl. Die abgehobene wässerige Schicht wird bei 0° mit verd. H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man lässt den ätherischen Auszug an der Luft verdunsten. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 128,5°, dabei in CO_2 und Menthon zerfallend. Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, schon beim Aufbewahren, in CO_2 und Menthon. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

9. Betuloretinsäure $C_{36}H_{66}O_5$. *V.* Als weifses Harz auf jungen Birkenschösslingen und auf der oberen Seite der jungen Blätter (KOSMANN, 1854; *J. pharm.* [3] 26, 197). — *D.* Das Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und der ätherische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Soda und fällt mit Salzsäure. — Flocken. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. — $Ag.C_{36}H_{65}O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Krokonsäure $C_5H_2O_5 + 3H_2O = CO:C:C(CO_2H)_2 + 3H_2O = (CO)_3(COH)_2 + 3H_2O$ (?). *B.* Ist das schliefsliche Umwandlungsprodukt des Kohlenoxydkaliums $(KCO)_6$ durch Wasser, an der Luft (GMELIN, *Gm.* 4. Aufl. 5, 478; *A.* 37, 58; LIEBIG, *A.* 11, 182). Beim Stehen einer Lösung von Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6$, Tetraoxychinon oder Dioxydichinoyl $C_6H_2O_6$ in Kalilauge an der Luft (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 510, 1842). Beim Kochen von Diamidotetraoxybenzol $(OH)_4.C_6(NH_2)_2$ mit Kalilauge (N., B.). Bei der Oxydation, in alkalischer Lösung, von Diimidotetraoxybenzol, Diimidodioxychinon und von Nitroamidotetraoxybenzol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 1842). — *D.* Man trägt vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, Kohlenoxydkalium in Wasser ein, wäscht die kohlige Masse so lange mit warmem Wasser, als letzteres sich rothgelb färbt, und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. Das trockne und feingepulverte krokonsaure Kalium kocht man mit absolutem Alkohol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit verdünntem $BaCl_2$ erzeugt (krokonsaures Baryum), beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure völlig verschwindet, und dampft das Filtrat ab (GMELIN). Man kocht 1 Thl. salzsaures Diamidotetraoxybenzol mit 4 Thln. K_2CO_3, 60 Thln. H_2O und 3 Thln. frisch gefälltem Mangansuperoxyd 1/2 Stunde lang, filtrirt dann, neutralisirt das Filtrat mit HCl und fällt durch $BaCl_2$ krokronsaures Baryum (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 294). Entsteht ebenso aus Tetramidohydrochinon (N., B. 20, 2118). — Blassschwefelgelbe Blätter oder Körner. Verliert das Krystallwasser im Vakuum oder bei 100° (WILL, *A.* 118, 177). Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Wird von Chamäleonlösung, in saurer Lösung, quantitativ zu Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure oder Chlor führen das Kaliumsalz in Leukonsäure $C_5H_8O_9$ über. Jodwasserstoff reducirt das Kaliumsalz bei 100° zu Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$. Mit SO_2 entsteht eine isomere Säure, die aber sehr unbeständig ist und beim Erwärmen wieder in Krokonsäure übergeht (N., B., *B.* 19, 297). Bei längerem Erhitzen von krokonsaurem Ammoniak mit wässerigem Ammoniak auf 100°

entstehen kupferglänzende Nädelchen $C_5H_3N_3O_2$, die, nach dem Trocknen, ein schwarzes unlösliches Pulver bilden (N., B., *B.* 19, 296). Beim Erwärmen von Krokonsäure mit Anilin entsteht das Dianilid $C_5H_2O_3(N.C_6H_5)_2$. Mit Phenylhydrazin resultirt die Verbindung $C_5H_2O_4.N_2H.C_6H_5$, mit o-Toluylendiamin die Verbindung $C_5H_2O_3.N_2.C_7H_6$. Schwefelwasserstoff erzeugt Thiokrokonsäure.

Salze: Will; vgl. Heller, *J. pr.* 12, 230. — $K_2.C_5O_5 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe, sechs- oder achtseitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem. — $K.C_5HO_5$. *D.* Man fügt zu der Lösung von 26 Thln. des neutralen Salzes in möglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Vitriolöl (Gm.). — Braungelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer (N., B.). — $Na.K.C_5O_5 + xH_2O$. Schwefelgelbe Blättchen (N., B.). Wird beim Trocknen tiefroth. — $Ca.C_5O_5 + 3H_2O$. Gelbes Pulver, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CaCl_2$. — $Ba.C_5O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Citronengelber, pulveriger Niederschlag. Ganz unlöslich in verd. Salzsäure. Sehr schwer löslich in heifser koncentrirter Salzsäure. — $Pb.C_5O_5 + 2H_2O$. Citronengelber, völlig unlöslicher Niederschlag. — $Cu.C_5O_5 + 3H_2O$. Gerade rhombische Säulen, im durchfallenden Licht von bräunlich-pomeranzengelber Farbe, im auffallenden dunkelblau, metallglänzend. Verliert $2H_2O$ bei 100°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (Gm.) — $Ag_2.C_5O_5$. Hellorangerother Niederschlag.

2. Komensäure $C_6H_4O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2H$. *B.* Mekonsäure spaltet sich, beim Erhitzen auf 120—220° oder beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure, in CO_2 und Komensäure (Robiquet, *A.* 5, 82). $C_7H_4O_7 = CO_2 + C_6H_4O_5$. — *D.* Man kocht mekonsaures Calcium mit starker Salzsäure, löst die ausgeschiedenen Krystalle in nicht überschüssigem, kochendem Ammoniak, wäscht das Ammoniaksalz mit kaltem Wasser und zerlegt es mit Salzsäure. — Blassgelbliche Körner oder Krusten (How, *A.* 80, 65). Löst sich in mehr als 16 Thln. siedendem Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt über 260° in CO_2 und Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Röthet stark Eisenoxydsalze. Chlor und Brom wirken sehr leicht auf die wässerige Säure ein und bilden Chlor- und Bromkomensäure. Salpetersäure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokomensäure $C_6H_8O_5$. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) wird Jod ausgeschieden und Oxalsäure gebildet (Reibstein, *J. pr.* [2] 24, 292). Liefert, beim Kochen mit (4 Mol.) PCl_5, ein Chlorid, aus welchem durch Wasser Dichlorkomansäure $C_6H_2Cl_2O_4$ hervorgeht. Erhitzt man Komensäure mit PCl_5 auf 280—290°, so entstehen C_2Cl_6, Perchlormekylen C_5Cl_8 und andere Körper (Ost, *J. pr.* [2] 27, 293). Verhalten gegen Aethylamin und Anilin: Ost, *J. pr.* [2] 29, 380. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (Odernheimer, *B.* 17, 2087). Starke zweibasische Säure.

Salze: How. — Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind unlöslich, die sauren löslich in Wasser. — $NH_4.C_6H_3O_5 + H_2O$. Quadratische Säulen, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Aus einer kaltgesättigten Lösung wird es durch starken Alkohol in Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ gefällt. Reagirt stark sauer (H.). — $Na.C_6H_3O_5$ (bei 100°). Leicht lösliche Warzen (H.). — $K.C_6H_3O_5$. Kurze, quadratische Nadeln. Reagirt stark sauer. — $Mg(C_6H_3O_5)_2 + 8H_2O$. Aus dem Ammoniaksalz und $MgSO_4$. — Kleine Rhomben. Leicht löslich in siedendem Wasser. Verliert bei 116° $6H_2O$. — $Mg.C_6H_2O_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und $MgSO_4$. — Krystallinisch-körniger Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_6H_3O_5)_2 + 7H_2O$. Kleine Rhomben, leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ca.C_6H_2O_5 + H_2O$ (bei 121°). Wie das neutrale Mg-Salz bereitet. Unlöslich in Wasser. Krystallisirt mit $3\frac{1}{2}H_2O$ und aus sehr verdünnten Lösungen mit $6\frac{1}{2}H_2O$. Verliert bei 121° $2\frac{1}{2}$, resp. $5\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba(C_6H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ba.C_6H_2O_5 + 5H_2O$. Unlöslich in Wasser. Verliert bei 121° $4H_2O$. — $Pb.C_6H_2O_5 + H_2O$. *B.* Aus der Säure oder dem Ammoniaksalz und Bleizucker. — Körniger Niederschlag (Stenhouse, *A.* 51, 239). — $Fe(C_6H_3O_5)_2(OH) + 2H_2O$ (bei 100°). Schwarze Krystalle (Stenhouse, *A.* 49, 28). — $Cu.C_6H_2O_5 + H_2O$. Erhalten aus der freien Säure und $CuSO_4$. — Grüner Niederschlag (St.). — $Ag.C_6H_3O_5$. Aus der freien Säure und $AgNO_3$. — Flockiger oder körniger Niederschlag (St.; Liebig, *A.* 26, 117). — $Ag_2.C_6H_2O_5$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. — Gelber Niederschlag.

Aethylester (Aethylkomensäure) $C_8H_8O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Komensäure in absolutem Alkohol (How, *A.* 80, 88). Beim Erhitzen von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° oder mit Isoamylchlorid und Weingeist auf 150° (How, *J.* 1855, 494). — Quadratische Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 135° (How); 126,5° (Reibstein, *J. pr.* [2] 24, 277). Sublimirt in langen Prismen. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Erzeugt mit Natriumamalgam einen Niederschlag $Na.(C_2H_5)C_6H_3O_5$ (?), der beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester die Verbindung $C_{11}H_{12}O_7 =$

$C_4H_2O\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\ CO_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$ (?) liefert. Dieselbe krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen; Schmelzp.: 87° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 17, 164). — $NH_4.C_6H_2O_5(C_2H_5)$. *D.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol (How, *A.* 80, 90). — Kleine Büschel.

Aethylätherkomensäure $C_8H_8O_5 = C_2H_5O.C_5H_2O_2.CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Aethyläthermekonsäure (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 458). $C_2H_5O.C_5HO_2(CO_2H)_2 = C_2H_5O.C_5H_2O_2.CO_2H + CO_2$. — Ziemlich lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239—240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Wird durch Kochen mit koncentrirter HCl nicht verändert, zerfällt aber, beim Erhitzen damit auf 120°, in C_2H_5Cl und Komensäure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_7O_5 + 2^1/_2H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ und NH_3. Krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Acetkomensäureäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_2H_3O_2.C_5H_2O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Komensäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 277). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Chlorkomensäure $C_6H_3ClO_5 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Man leitet Chlor durch eine wässerige Lösung von saurem komensauren Ammoniak (How, *A.* 80, 80). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in saures mekonsaures Ammoniak (How, *A.* 83, 354). — Kurze, vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in warmem Alkohol. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird von Salpetersäure, unter Bildung von HCl, HCN, CO_2 und Oxalsäure, schnell zersetzt. Die neutralen Salze sind meist amorph und unlöslich. — $Ag.C_6H_2ClO_5 + {}^1/_2H_2O$. Aus der freien Säure und $AgNO_3$. — Schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus siedendem in kurzen, prismatischen Nadeln. — $Ag_2.C_6HClO_5$ (bei 100°). Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und $AgNO_3$. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Bromkomensäure $C_6H_3BrO_5 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Lösen von Komensäure (How, *A.* 80, 85), oder auch von Mekonsäure (How, *A.* 83, 356) in Bromwasser. — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol weniger löslich als Chlorkomensäure. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt oder mit verdünnter Salzsäure, in HBr und Oxykomensäure. — $Ag.C_6H_2BrO_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus siedendem Wasser in kurzen Prismen (H.). Hält $^1/_2H_2O$ (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 472).

Aethylester $C_8H_7BrO_5 = OH.C_5HBrO_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Bromkomensäure mit Alkohol und HCl erhält man Oxykomensäureester (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 471). Bromkomensäureester entsteht aus bromkomensaurem Silber und C_2H_5J oder durch Behandeln von Dibromkomensäureester mit wässeriger, schwefliger Säure (M.). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Löslich in heifsem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Dibromkomensäure (**Bromoxylbromkomensäure**) $C_6H_2Br_2O_5 + 3H_2O = BrO.C_5HBrO_2.CO_2H + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *D.* Zu einem Gemenge von 10 g Mekonsäure und 80 g Wasser setzt man allmählich 18 g Brom. Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle können nicht umkrystallisirt werden (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 466). — Große, gelbliche, rhombische Tafeln. Verliert bei 105° Brom und Wasser und hinterlässt Bromkomensäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Entwickelt mit HBr kein Brom. Wird durch SO_2 quantitativ zu Bromkomensäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Behandeln von Dibromkomensäure mit Sn (oder Zn) und HCl.

Aethylester $C_8H_6Br_2O_5 + 2H_2O = BrO.C_5HBrO_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$. *D.* In ein Gemisch von 10 g Mekonsäureäthylester und 80 g kalten Wassers werden 18 g Brom eingetragen. Es erfolgt klare Lösung und darauf Ausscheidung des Esters (MENNEL). — Kleine gelbliche Tafeln. Leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether. Lässt sich aus Aether, aber nicht aus Wasser, umkrystallisiren. Zersetzt sich beim Trocknen über H_2SO_4. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Liefert, beim Erhitzen für sich oder mit Wasser, Bromkomensäureester; dieser Ester entsteht auch bei der Einwirkung von SO_2.

Nitrokomensäureäthylester $C_8H_7NO_7 = OH.C_5H(NO_2)O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Komensäureäthylester mit Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in, mit absolutem Aether übergossenen, Komensäureester (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 279). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Ziemlich leicht löslich in Aether und in heifsem Wasser. Wird von heifsem Wasser nicht zersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Zerlegt, in der Wärme, Sodalösung. — $Na.C_8H_6NO_7$. Kleine gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer, gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Das

Silbersalz bildet feine, orangegelbe Nädelchen, welche schon in der Kälte, besonders auf Zusatz von NH_3, rasch Silber abscheiden.

3. Säuren $C_9H_{10}O_5$.

1. ***Apoglucinsäure*** (?). *B.* Beim Kochen von Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ mit Wasser oder verdünnten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *J.* 21, 234; REICHARDT, *J.* 1870, 845, giebt die Formel $C_{18}H_{22}O_{12}$). — *D.* Man kocht Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die von den Huminkörpern abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide. Die Lösung wird verdunstet und dann durch Alkohol apoglucinsaures Calcium gefällt, in Lösung bleibt glucinsaures Salz. Den Niederschlag löst man in wenig Wasser und fällt mit Bleiessig (M.). — Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe. — $Ca(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Braun, amorph, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Brauner, gallertartiger Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_5$. Braun.

2. ***Isapoglucinsäure.*** *B.* Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf Aceton einwirken, setzt dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zu und verdampft im Wasserbade, so hinterbleibt ein Rückstand, der nur zum Theil in Wasser löslich ist. Die wässerige Löusng giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.CH_2O_4$. Der in Wasser unlösliche Antheil löst sich in Alkohol, und diese Lösung erzeugt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag von isapoglucinsaurem Blei $Pb(C_9H_9O_5)_2$ (MULDER, *Z.* 1868, 51).

4. Säure $C_{11}H_{14}O_5$.

Diallylacetondicarbonsäurediäthylester $C_{15}H_{22}O_5 = CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5]_2$ (?). *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Allylbromid (VOLHARD, *A.* 267, 86). — Flüssig. Siedep.: 185—186° bei 10 mm. — Die freie Säure schmilzt bei 96°, unter Zerfall in Diallylaceton und CO_2.

Ester $C_{12}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ (aus Camphocarbonsäure siehe S. 628.

5. Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O = (CH_2.OH)_2.C_{20}H_{31}(CH.OH).CO_2H + H_2O$.

V. In den Fäces der Hunde; neben Glykocholsäure in den Fäces der Kühe (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *B.* Beim Kochen von Glykochol- oder Taurocholsäure mit Alkalien oder Säuren (DEMARÇAY, *A.* 27, 289). — *D.* 1. Man kocht Rindsgalle (5 Thle.) 24 Stunden lang mit 1 Thl. Natronlauge (mit 30% NaOH), unter Ersatz des verdampften Wassers (MYLIUS, *H.* 12, 263), sättigt die Lösung mit CO_2, verdampft fast zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Die filtrirte, alkoholische Lösung versetzt man mit so viel Wasser, dass sie höchstens 20% Alkohol enthält, und fällt durch verdünnte Chlorbaryumlösung. Man zerlegt das cholsaure Baryum mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus heißem Alkohol um (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 244). — 2. 1 Thl. eingedickte Ochsengalle (Fel tauri inspissatum) wird in 10—20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit 5 Thln. kochend gesättigtem Barytwasser 5—7 Tage lang gekocht. Man lässt einen Tag stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Aether und so viel Salzsäure, dass die Cholsäure ausfällt, die Lösung aber noch stark gefärbt ist. Nach 2—4 Wochen wird die krystallinisch gewordene Cholsäure abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist sie stark gefärbt, so wäscht man sie mit sehr verdünnter Sodalösung, welche zunächst nur den Farbstoff löst (TAPPEINER, *A.* 194, 213). — 3. Man kocht 50 g Glykocholsäure 16 Stunden lang mit 200 g Aetzbaryt und 6 l Wasser (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 309). — Um Cholsäure von einem Gehalte an festen Fettsäuren zu befreien, stellt man ihr Baryumsalz dar und behandelt dasselbe mit kaltem Alkohol von 40°, der nur Baryumcholat löst (LATSCHINOW, *B.* 10, 2059; 13, 1914).

Eigenschaften und Verhalten der Cholsäure: STRECKER, *A.* 67, 1.

Uebergiefst man das Kalisalz mit Aether und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird die harzig ausfallende Cholsäure nach einigen Tagen krystallinisch und krystallisirt dann aus Aether mit $1H_2O$ in rhombischen Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 194° schmelzen. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in Tetraëdern oder trimetrischen (TENNE, *H.* 10, 184) Oktaëdern mit 1 Mol. Alkohol, die bei 100° allen Alkohol verlieren und sich dann bei 170° nicht verändern (MYLIUS, *B.* 19, 370). Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser bis zur milchigen Trübung, so krystallisiren meist, neben Tetraëdern, Nadeln, welche $1H_2O$ enthalten. Krystallisirt aus heißer wässeriger Lösung in wasserfreien, mikroskopischen Krystallen, die bei 195° schmelzen (MYLIUS). Versetzt man eine Eisessiglösung von Cholsäure mit Wasser, bis zur Trübung, so scheidet sich die Cholsäure mit $1H_2O$ in Tafeln ab. Die wasserfreie Cholsäure krystal-

lisirt trimetrisch, die wasserhaltige Säure auch (JEROFEJEW, *B.* 20, 1053). — Nach LATSCHINOW (*B.* 20, 3274) besitzt die wasserhaltige Cholsäure die Formel $C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$; sie verliert bei 120° nur $^3/_4 H_2O$ und schmilzt bei 125—140°. Der Rest an Wasser entweicht nur unter gleichzeitiger Zersetzung der Säure, die bei 145° eintritt. Die entwässerte Säure schmilzt bei 160—180°. Dem Alkoholate kommt nach L. die Formel $C_{25}H_{42}O_5 + {}^7/_8 C_2H_6O + {}^1/_8 H_2O$ zu, dasselbe verliert bei 105—120° blos den Alkohol. Die alkoholfreie Säure zersetzt sich von 160° an und verliert dann den Rest an Wasser; sie schmilzt bei 195°. Die trimetrischen Krystalle lösen sich in 750 Thln. kochendem, in 4000 Thln. kaltem Wasser und in 27 Thln. Aether (STRECKER); 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 510 Thln. Aether (LATSCHINOW, *B.* 20, 3275). 1000 Thle. kalter Alkohol (von 70%) lösen 48 Thle. trockener Säure. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Cholsäureäthylester. 1 Thl. Cholsäure löst sich in 15000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Schwefelkohlenstoff (LATSCHINOW, *B.* 13, 1913). Die Säure, ihre löslichen Salze sowie die Ester sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 265). Cholsäure geht, beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Salzsäure, in Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$ über. Beim Schmelzen mit (3 Thln.) Aetzkali werden Essigsäure, Propionsäure (GORUP, *A.* 157, 284) und ein amorpher Körper $C_{19}H_{30}O_3$ (LASSAR-COHN, *H.* 16, 490) gebildet. Beim Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$ (DESTREM, *Bl.* 33, 187). Kaliumhypermanganat oxydirt zu CO_2, Essigsäure und Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Mit angesäuerter Chamäleonlösung wird Biliansäure $C_{25}H_{26}O_9$ erhalten. Salpetersäure erzeugt Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ (LATSCHINOW) und Cholesterinsäure (SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Chromsäuregemisch erzeugt erst Bilinsäure $C_{16}H_{22}O_6$ (EGGER), hierauf Cholesterinsäure und dann Cholansäure, wenig Isocholansäure, Biliansäure und Isobiliansäure. Mit CrO_3 und Essigsäure wird Dehydrocholalsäure $C_{25}H_{36}O_5$ gebildet. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung auf Cholsäure. Beim Behandeln des Aethylesters (gelöst in Benzol) mit Kalium, entsteht cholsaures Kalium, aber kein Kaliumsalz des Aethylesters (SCHOTTEN). Geht durch Pankreasfäulniss in Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ über. Verbindet sich mit Alkoholen und mit Aceton. — Cholsäure und cholsaure Salze geben, beim Erwärmen mit Vitriolöl und Zuckerlösung, eine violettrothe Färbung (s. Gallenreaktion). Versetzt man die Lösung von 0,02 g krystall. Cholsäure in 0,5 g Alkohol mit 1 ccm einer ($^1/_{10}$ normalen) Lösung von Jod (in KJ) und verdünnt dann allmählich mit Wasser, so scheiden sich mikroskopische Nadeln ab, die einen gelben Metallglanz haben und im durchfallenden Lichte blau sind (Unterschied von Choleïnsäure, Hyocholsäure u. s. w.) (MYLIUS, *B.* 20, 683). — Verhalten eines Gemenges von Cholsäure und Stearinsäure: LATSCHINOW, *B.* 13, 1911.

Cholsaure Salze: STRECKER; SCHLOSSER, THEYER. — Ammoniaksalz: LATSCHINOW, *B.* 20, 328. — $Na.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 120°). — $K.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 150°). Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung. — $Mg(C_{24}H_{39}O_5)_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser; in kaltem mehr als in heifsem, sehr leicht in Alkohol (SCHOTTEN, *H.* 10, 181). — $Ca(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. — $Ba(C_{24}H_{39}O_5)_2 + 7H_2O$. Kleine Nadeln (aus Wasser) (SCHOTTEN, *H.* 10, 192). Löslich in 30 Thln. kaltem und in 23 Thln. kochendem Wasser. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure Baryumcarbonat und freie Cholsäure. Beim Kochen der Flüssigkeit wird aber Baryumcholat zurück gebildet. Das Baryumsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich daraus amorph ab; giebt man aber Wasser hinzu, so hinterbleibt es krystallinisch. — $Pb(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. — $Ag.C_{24}H_{39}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

Verbindungen: MYLIUS, *B.* 19, 373. — $C_{24}H_{40}O_5.HCl$. Feine Nadeln, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine kalt gehaltene, eisessigsaure Lösung von Cholsäure (MYLIUS, *B.* 19, 2003). Sehr zerfliefslich. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Methylalkoholat $C_{24}H_{40}O_5 + CH_4O$. Lange Tetraëder (M., *B.* 20, 1974).

Aethylalkoholat $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ (s. o.).

Propylalkoholat $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_8O$ (M., *B.* 20, 1974).

Allylalkoholat $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$. Krystalle.

Aethylenglykolat $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_4(OH)_2$. Krystalle (M., *B.* 20, 1974).

Verbindung mit Aceton $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$.

Phenolat $C_{25}H_{42}O_5 + {}^7/_8 C_6H_6O + {}^1/_8 H_2O$. Aus der Lösung der Cholsäure in Phenol werden, durch Benzol, grofse glänzende, primatische Stäbchen gefällt, die bei 120° nur das Phenol verlieren (LATSCHINOW, *B.* 20, 3278).

Methylester $C_{25}H_{42}O_5 = C_{24}H_{39}O_5.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (HOPPE, *J. pr.* 89, 272). — Krystallisirt aus verd. Holzgeist in Nadeln, aus starkem Holzgeist mit 1 Mol. $CH_3.OH$ in grofsen, glänzenden Prismen (SCHOTTEN, *H.* 10, 193). Verliert im Vakuum (oder beim Erwärmen) den Holzgeist und schmilzt dann bei 147°.

Aethylester $C_{26}H_{44}O_5 = C_{24}H_{39}O_5.C_2H_5$. *B.* Man leitet Salzsäuregas in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und fällt nach vier Stunden mit Wasser. Man setzt nun Soda zu, wodurch die gefällte zähflüssige Masse krystallinisch wird. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt (TAPPEINER, *B.* 6, 1285; HOPPE). Entsteht auch schon beim Kochen der Säure mit Alkohol (LASSAR-COHN, *H.* 16, 497). — Nadeln. Schmilzt bei 158° (SCHOTTEN, *H.* 10, 194).

Diacetylcholsäure $C_{28}H_{44}O_7 = C_{24}H_{38}(C_2H_3O)_2O_5$. **Triacetylcholsäure** $C_{31}H_{48}O_8 = C_{25}H_{39}O_5(C_2H_3O)_3$ (?) (LATSCHINOW, *Ж.* 19, 164). *B.* Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, von 1 Thl. Cholsäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (MYLIUS, *B.* 19, 2003). Man behandelt das Gemisch mit warmem Wasser, nimmt das Ungelöste in verd. NH_3 auf und fällt die ammoniakalische Lösung durch $BaCl_2$. Das Baryumsalz wird durch HCl zerlegt. — Flockiger Niederschlag, der bei 70° körnig-krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser, ungemein löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Schmeckt intensiv bitter. Wird, beim Kochen mit Natronlauge, in Cholsäure und Essigsäure zerlegt. — Das **Baryumsalz** ist in Wasser unlöslich.

Diacetylderivat $C_{29}H_{46}O_7 = C_{25}H_{40}O_5(C_2H_3O)_2$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Cholsäure in Eisessig (MYLIUS, *B.* 19, 2003). — Unlöslich in Wasser. Aus der Lösung in NH_3 schlägt $BaCl_2$ ein Baryumsalz nieder.

Jodcholsäure $4C_{24}H_{40}O_5J + HJ$. *B.* Man versetzt die Lösung von 2 g Cholsäure in 40 ccm Alkohol mit 0,8 g Jod und giebt dann etwas HJ hinzu (MYLIUS, *B.* 20, 686). — Gleicht dem Kaliumsalz $4C_{24}H_{40}O_5 + KJ$. — $4C_{24}H_{40}O_5J + KJ + xH_2O$. *D.* Aus Cholsäure, gelöst in Alkohol, Jod und KJ, gelöst in wenig Wasser (M.). — Bronzeglänzende Krystallmassen. Giebt, zerrieben, ein fast schwarzes Pulver. Liefert, in Wasser suspendirt, eine indigoblaue Flüssigkeit. Verliert, beim Kochen mit Wasser, Jod, wird gelb und hinterlässt Cholsäure. Wird durch SO_2 und Natronlauge entfärbt. Wird bei 100° wasserfrei und löst sich dann mit gelber Farbe in Aether. Die Lösung hinterlässt, beim Verdunsten, einen gelben Rückstand, der durch Befeuchten mit Wasser sofort wieder blau wird. Verliert, beim Waschen mit Wasser, kein KJ. — $3C_{20}H_{40}O_5J + BaJ_2 + xH_2O$. Gleicht der KJ-Verbindung.

Cholphosphinsäure $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$ (?). *B.* Beim Behandeln von Cholsäure mit PCl_3 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (GORUP, *A.* 157, 282). $3C_{24}H_{40}O_5 + 2PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6HCl$. — Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Die Salze sind amorph.

Anhydrid $C_{50}H_{82}O_9$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Cholsäure auf 165° (LATSCHINOW, *B.* 20, 1050). — Leicht löslich in kochendem NH_3. Geht, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholsäure über.

Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$. *B.* Beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° oder bei längerem Kochen derselben mit Salzsäure. In letzterem Falle wird das ausgeschiedene Harz mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt (STRECKER, A. 67, 27; THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 241). Oder: Man erhitzt Cholsäure auf 290°, behandelt die geschmolzene Masse mit Natron und wäscht das Ungelöste mit Alkohol und Wasser (HOPPE, *J.* 1863, 653). $POCl_3$ wirkt lebhaft auf Cholsäure ein und erzeugt Dyslysin (CAMPANI, *G.* 18, 88). — Pulverig. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Wird von Alkalien nicht gelöst. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholsäure über. — Als Choloïdinsäure $C_{48}H_{78}O_9$ wurde früher ein intermediäres Spaltungsprodukt der Galle oder der Glykocholsäure mit Salzsäure bezeichnet. Dieselbe ist, nach HOPPE, ein Gemenge von Cholsäure und Dyslysin.

Anhydrid $C_{48}H_{66}O_3$. *B.* Bei der Destillation der Cholsäure (SCHOTTEN, *H.* 10, 197). — Zähflüssiges Oel. Destillirt im Vakuum. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Leicht löslich in warmer verd. Natronlauge; geht aber dabei nicht in Cholsäure über; auch nicht bei 150°.

Chologlykolsäure $C_{26}H_{42}O_7$. *B.* In eine auf 8° abgekühlte Lösung von Glykocholsäure in Salpetersäure wird salpetrige Säure geleitet (LANG, *Bl.* 25, 182). Man neutralisirt mit Baryt, koncentrirt durch Abdampfen und fällt mit Salzsäure. — Amorph, giebt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Glykocholsäure. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $Na.C_{26}H_{41}O_7$. Amorph. — $Ba(C_{26}H_{41}O_7)_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{26}H_{41}O_7$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem Harz.

XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_6$.

1. Säuren $C_5H_{10}O_6$.

1. ***Arabonsäure*** $C_5H_{10}O_6 = OH.CH_2.(CH.OH)_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Arabinose mit Brom (R. BAUER, *J. pr.* [2] 30, 379; 34, 47; KILIANI, *B.* 19, 3031). Bei 6stündigem Erwärmen von (1 Thl.) Arabinose mit (2 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 35° (KILIANI, *B.* 21, 3008). Bei 3stündigem Erhitzen auf 130—135° von (2 g) Ribonsäureanhydrid $C_5H_8O_5$ mit (10 g) Wasser und (1,5 g) Pyridin (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4216). — *D.* Man lässt 10 g Arabinose mit der Lösung aon 20 g Brom in 75 g H_2O 36 Stunden lang stehen, sättigt dann mit PbCO u. s. w. wie bei Laktonsäure. Man gießt 40 g Brom in der Lösung von 20 g Arabinose in 100 g Wasser, verjagt nach 1 Stunde das freie Brom durch Erwärmen und entfernt den Bromwasserstoff durch Ag_2O. Die von AgBr abfiltrirte Lösung wird mit $CaCO_3$ gekocht und eingedampft (KILIANI, *B.* 19, 3031). — Schmelzp.: 89°. Geht beim Abdampfen der Lösung in das Anhydrid $C_5H_8O_5$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln oder kleine Prismen. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Krusten (K., *B.* 20, 346). Hält $7\frac{1}{2}H_2O$, von denen $2\frac{1}{2}H_2O$ an der Luft entweichen (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 310). — $Ba.\bar{A}_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in mikroskopischen Tafeln gefällt (K.). — Das Cadmiumsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; es wird daraus, durch Alkohol, in seideglänzenden Nadeln gefällt.

Anhydrid $C_5H_8O_5$. Syrup, der bei längerem Stehen im Vakuum, über H_2SO_4 zu mikroskopischen Nadeln erstarrt (BAUER). Schmelzp.: 95—98° (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4219). Geht beim Erhitzen mit Pyridin (und Wasser) auf 130° in Ribonsäure $C_5H_{10}O_6$ über. Für eine wässerige Lösung von spec. Gew. 1,0316 ist bei l = 2dm $[\alpha]_D^{20} = -73.9$ (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4219).

2. ***Ribonsäure.*** *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 130° von (600 g) Arabonsäure, gelöst in (6 l) Wasser, mit (500 g) Pyridin (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4216). Man kocht die Lösung mit (650 g) krystallisirtem Aetzbaryt, fügt einen geringen Ueberschuss von H_2SO_4 und dann (60 g) $PbCO_3$ hinzu und filtrirt heifs. Das Filtrat behandelt man mit H_2S, filtrirt und kocht das Filtrat erst für sich, dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit überschüssigem $CaCO_3$ und dann mit Thierkohle, filtrirt und dampft das Filtrat zum dünnen Syrup ein. Nach 12 Stunden filtrirt man vom ausgeschiedenen arabonsauren Calcium ab. Aus der Mutterlauge fällt man das Calcium durch Oxalsäure genau aus, filtrirt und kocht das Filtrat mit $Cd(OH)_2$ bis zur ganz schwach sauren Reaktion. Das Cadmiumsalz zersetzt man durch H_2S. — Geht beim Eindampfen der wässerigen Lösung in das Anhydrid über. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — Das Calciumsalz ist amorph und in Wasser äufserst löslich. — $Cd(C_5H_9O_6)_2$ (bei 110°). Feine Nadeln. Für eine wässerige Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = +0,6°$.

Anhydrid $C_5H_8O_5$. *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, PILOTY). — Lange Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 72—76°. Für eine wässerige Lösung, die in 25 ccm 2,335 g Anhydrid enthält, ist $[\alpha]_D^{20} = -18°$ (E. F., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Aether, ziemlich schwer in Essigäther. Geht, beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 130°, in Arabonsäure über. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu i-Trioxyglutarsäure oxydirt. Mit Natriumamalgam (und H_2SO_4) entsteht Ribose $C_5H_{10}O_5$.

3. ***Xylonsäure.*** *B.* Bei 1—2 tägigem Stehen von 6 Thln. Xylose mit 30 Thln. Wasser und Brom (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 308). Man entfernt den gebildeten HBr durch $PbCO_3$ und Ag_2CO_3. — Rechtsdrehend. — $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Bei mehrtägigem Stehen wandelt sich der Niederschlag in viereckige Plättchen um. Verliert an der Luft $2\frac{1}{2}H_2O$. Für die Lösung von 0,4315 g wasserfreien Salzes in 10 ccm H_2O ist $[\alpha]_D = +12,14$. —$Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$ (BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 557).

2. Säuren $C_6H_{12}O_6$.

1. ***Glykosaccharinsäure, 2-Methyl-2, 3, 4, 5-Pentantetrolsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Glykose und besonders von Lävulose mit Kalk (PELIGOT, *B.* 13, 196; *Bl.* 36, 226; *J.* 1880, 1025). — *D.* 1) 1 Thl. käuflicher Stärkezucker wird mit 7—8 Thln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereitetem, Kalkhydrat so lange gekocht, bis sich Kalksalze abscheiden. Man filtrirt,

sättigt das Filtrat mit CO_2 und kocht auf. Aus der abermals filtrirten Lösung wird der Kalk genau durch Oxalsäure ausgefällt und die Lösung, auf dem Wasserbade, zum starken Syrup verdunstet. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle des Anhydrids werden auf Thonplatten getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt (SCHEIBLER, *B.* 13, 2213). — 2. Eine kalte Lösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 l Wasser wird mit 100 g pulverisirtem Kalkhydrat und nach 14 Tagen nochmals mit 400 g $Ca(OH)_2$ versetzt. Man lässt das Gemisch ein bis zwei Monate lang stehen, bis die Lösung alkalische Kupferlösung nur schwach reducirt. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit CO_2 behandelt und der Rest des gelösten Kalkes durch Oxalsäure gefällt. Die Lösung der freien Säure wird hierauf nicht ganz bis zur Syrupkonsistenz eingedampft (KILIANI, *B.* 15, 2954). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, in das Anhydrid über.

Salze: KILIANI. — $K.C_6H_{11}O_6$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Gummiartig. — $Zn(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Amorph. — $Cu(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Blaue Warzen.

Anhydrid (**Saccharin**) $C_6H_{10}O_5$. Grofse, bitter schmeckende, rhombische Prismen (DES CLOIZEAUX, *Bl.* 35, 439). Schmelzp.: 160—161°. Flüchtig. Molek. Verbrennungswärme = 656,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). $[\alpha]_D = +93,8°$ (S.); die Salze der Säure sind linksdrehend. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 13 Thle. (P.); leicht löslich in kochendem. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* 24, 2028. Kann der koncentrirten wässerigen Lösung, selbst in Gegenwart von Soda, durch Aether entzogen werden (KILIANI, *B.* 15, 701). Liefert, beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure und bei der Oxydation durch $KMnO_4$: CO_2 und Essigsäure (KILIANI). 1 g Saccharin verbraucht 4,6 g $KMnO_4$ (PELIGOT). Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Oxalsäure und Saccharonsäure $C_6H_{10}O_7$. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Löst beim Kochen $CaCO_3$ unter Bildung von saccharinsaurem Salz. Bleibt bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) fast unverändert (PÉLIGOT; HERRMANN, TOLLENS, *B.* 18, 1333). Beim Erhitzen mit Kali auf 205—220° entstehen Ameisensäure und Milchsäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht das Anhydrid der Säure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Liefert, mit Jod und Kali, Jodoform. Gährt nicht mit Hefe.

2. ***Maltosaccharinsäure (Isosaccharinsäure), 2-Methylol-2, 4, 5-Pentantriolsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C(OH, CH_2.OH).CO_2H$. *B.* Beim Stehen eines mit Kalk gesättigten Malzauszuges bei 20°, bis das Drehungsvermögen der Lösung nicht mehr abnimmt (CUISINIER, *Bl.* 38, 512). Entsteht in gleicher Weise aus Milchzucker, nicht aber aus den Spannungsprodukten des Milchzuckers durch Säuren (CUISINIER). — *D.* Eine kalte Lösung von 1 kg Milchzucker in 9 l Wasser wird mit 450 g $Ca(OH)_2$ versetzt und bleibt, in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln, sechs Wochen stehen. Dann sättigt man die abfiltrirte Lösung mit CO_2, dampft auf 2 l ein und lässt die Salze auskrystallisiren. Die Salze werden abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und durch die äquivalente Menge Oxalsäure zerlegt. Man dampft ein und wäscht das auskrystallisirte Isosaccharin mit möglichst wenig absolutem Alkohol (KILIANI, *B.* 18, 631). — Die freie Säure existirt nicht; beim Zerlegen der Salze durch Säuren scheidet sich sofort das Anhydrid aus. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Krystallpulver. Löslich in etwa 100 Thln. heifsem Wasser.

Anhydrid (**Isosaccharin**) $C_6H_{10}O_5$. Grofse, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1364) Krystalle. Schmelzp.: 95°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Glycerin. Für eine zehnprocentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = +63,0°$. Koncentrirte Essigsäure erhöht das Drehungsvermögen auf 73,5°. Das Natriumsalz der Säure ist linksdrehend. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* 24, 2028. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Methylpropylessigsäure, das Anhydrid $C_6H_{10}O_2$ der γ-Oxy-α-Methylvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, ein isomeres, nicht flüchtiges Anhydrid $C_6H_{10}O_2$, das krystallisirt und bei 137° schmilzt, und einen unlöslichen Körper $(C_6H_8O_3)_X$ (KILIANI). Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht keine Essigsäure. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Dioxypropenyltricarbonsäure $C_6H_8O_8$, Oxalsäure und Glykolsäure oxydirt. Gährt nicht.

3. ***Metasaccharinsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Entsteht, neben Isosaccharinsäure, bei längerem Stehen von Milchzucker mit Kalk (KILIANI, *B.* 16, 2625; 18, 642). — *D.* Eine Lösung von 1 kg Milchzucker in 9 l Wasser wird mit 450 g $Ca(OH)_2$ kalt versetzt und nach sechs Wochen mit CO_2 neutralisirt und auf 2 l eingedampft. Man filtrirt das ausgeschiedene Salz der Isosaccharinsäure ab und lässt das Filtrat einige Wochen stehen (KILIANI). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Versetzen des Kalksalzes mit Oxalsäure erhält man sofort das Anhydrid der Säure.

Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, das Anhydrid der γ-Oxycapronsäure. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7$. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Krusten aus mikroskopischen Prismen bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüne Warzen aus mikroskopischen Blättchen bestehend.

Anhydrid (Metasaccharin) $C_6H_{10}O_5$. Trimetrische Tafeln. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -48,4^0$. Schmelzp.: 141—142° (KILIANI). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; äufserst schwer in Aether.

4. ***Rhamnonsäure (Isodulcitonsäure).*** *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Oxydation von 55 g Isodulcit, gelöst in 150 ccm Wasser mit 90 g Brom (WILL, PETERS, *B.* 21, 1813; RAYMAN, *B.* 2, 2048; SCHNELLE, TOLLENS, *A.* 271, 68). — Die freie Säure zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in das Anhydrid und H_2O. — $NH_4.C_6H_{11}O_6$ (SCHN.; T.). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Amorph. Gummiartig. — $Sr.\bar{A}_2 + 7^1/_2$ (?) H_2O. Mikroskopische Krystalle (SCHN., T.). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Amorph.

Anhydrid (Rhamnosesaccharin) $C_6H_{10}O_5$. *B.* S. Isodulcitonsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). Monokline (*B.* 22, 1703) Krystalle. Schmelzp.: 150—151° (R., SCHN., T.); 148° (WILL, PETERS; RAYMAN). $[\alpha]_D = -39,04^0$ (R.; vgl. SCHN., T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reducirt Silberlösungen mit Spiegelbildung.

3. Säuren $C_7H_{14}O_6$.

1. ***Heptan-2, 4, 6, 7-Tetrolsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von (30 g) des Oxyds $C_7H_{14}O_4$ (aus Diallylcarbinol) in (60 g) Wassers mit (26 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43 (REFORMATZKY, *J. pr.* [2] 41, 71). — Dickes Oel. Löslich in Wasser und Aether. — $Ca.C_7H_{12}O_6$ (bei 100°). *B.* Aus der Säure und CaO (R.). — $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$. *B.* Aus der Säure und $CaCO_3$ (R.). Gummiartig. Schmilzt bei 100°.

2. ***Digitalonsäure.*** *B.* Entsteht, neben d-Glykonsäure, beim Behandeln des Zuckers aus Digitalin mit Brom (KILIANI, *B.* 25, 2117). — Unbeständig. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt das Anhydrid.

Anhydrid. Trimetrische (HAUSHOFER, *B.* 25, 2117) Prismen. $[\alpha]_D = -79,4^0$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Ag_2O (und Wasser) entsteht Essigsäure.

4. Säuren $C_8H_{16}O_6$.

1. ***Tetroxydipropylessigsäure, 1, 2, 6, 7-Heptantetrol-4-Methylsäure*** $[CH_2(OH).CH(OH).CH_2]_2.CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_8H_{14}O_5$ dieser Säure entsteht beim Kochen des Anhydrides $C_8H_{11}Br_3O_2$ der Tribromoxydipropylessigsäure mit Baryt und beim Kochen von Tetroxydipropylmalonsäure mit Baryt (HJELT, *A.* 216, 66, 77). $C_9H_{16}O_8 = C_8H_{14}O_5 + CO_2 + H_2O$. — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung, in das **Anhydrid** $C_8H_{14}O_5$ über. Dieses ist ölig und verhält sich wie eine einbasische Säure.

2. ***1, 4, 4, 7-Heptantetrol-3-Methylsäure*** $OH.CH_2.CH_2.CH_2.C(OH)_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.OH$.

Anhydrid, Oxetoncarbonsäure $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_2 & O & & O & CH_2 \\ CH_2.CH_2.C.CH(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen des in Wasser vertheilten Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge bei 80° (FITTIG, STRÖM, *A.* 267, 194). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Zerfällt beim Erhitzen für sich, über ihren Schmelzpunkt, oder mit Wasser auf 90—100° und auch schon beim Stehen mit verd. HCl in Oxeton $C_7H_{12}O_2$ und CO_2. — $Ca(C_8H_{11}O_4)_2$ (bei 95°). Amorph. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Glasartig. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Kleine Nadeln (aus Wasser).

Anhydrid (Dibutolakton) $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_2 & O & CO - O \\ CH_2.CH_2.C:C.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von γ-Oxybuttersäureanhydrid mit (1 Mol.) Natriumäthylat und Alkohol (FITTIG, STRÖM, *A.* 267, 192). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Aether und zerlegt ihn, bei 0°, mit HCl (von 15%). Man schüttelt das Gemisch mit Aether aus, destillirt den Aether ab und behandelt den Rückstand mit Natronlauge. Aether entzieht der alkalischen Lösung allmählich Dibutolakton; in der wässerigen Schicht bleibt äthyläther-γ-oxybuttersaures Natrium. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 86,5°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Benzol, sehr leicht in heifsem $CHCl_3$, schwer in CS_2 und kaltem Aether.

5. Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure) $C_{18}H_{36}O_6 = C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$. *B.* Bei der Oxydation von Hanfölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ durch $KMnO_4$ (BAUER, HAZURA, *M.* 7, 224). Bei der Oxydation roher Leinölsäure durch $KMnO_4$, in verdünnter alkalischer Lösung (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 159; REFORMATZKY, *J. pr.* [2] 41, 543). — *D.* Man versetzt die Lösung von 30 g Hanfölsäure in 36 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) und 1,5 l Wasser, bei 0°, allmählich mit 1,5 l einer zweiprocentigen Lösung von $KMnO_4$. Man lässt 12 Stunden lang stehen, fällt dann die filtrirte Lösung durch verd. H_2SO_4 und wäscht den gebildeten Niederschlag mit Aether. Derselbe wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Seideglänzende, lange Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173° (HAZURA, *M.* 9, 187). Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers. Schwer löslich in Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ oxydirt (HAZURA, *M.* 8, 261). Wird von HJ zu Stearinsäure reduzirt (HAZURA, *M.* 8, 152; 9, 188).

Salze: BAUER, HAZURA. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Blättchen. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$ (R.).

Tetracetylderivat $C_{26}H_{44}O_{10} = C_{18}H_{32}O_2(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Durch Kochen von Sativinsäure mit Essigsäureanhydrid (HAZURA, *M.* 8, 154). — Dickflüssig.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure, Propandioldisäure) $C_3H_4O_6 = (OH)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Baryt (LIEBIG, WOEHLER, *A.* 26, 298). Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Amidomalonsäure mit Jod (BAEYER, *A.* 131, 298). $C_3H_5NO_4 + J_2 + 2H_2O = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. Beim Kochen von Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, *Ж.* 10, 72). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Silberoxyd (?) WICHELHAUS, *B.* 1, 265). Beim Erwärmen von Kaffursäure (s. Kaffeïn) mit einer koncentrirten Bleiessiglösung (E. FISCHER, *A.* 215, 283). $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + NH_2(CH_3) + NH_2.CO.NH(CH_3)$. Der Monoäthylester entsteht bei der Oxydation von Isoxazoldicarbonsäurediäthylester mit Salpetersäure oder Bromwasser (PECHMANN, *B.* 24, 865). Aus Glycerindi- oder -triacetat und konc. HNO_3, in der Kälte (SEELIG, *B.* 24, 347). — *D.* Man trägt je 5 g alloxansaures Baryum in 1 l Wasser von 80°, erhitzt rasch zum Sieden und filtrirt nach 5—10 Minuten, wo beim Erkalten mesoxalsaures Baryum auskrystallisirt. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die Mutterlauge des Baryumsalzes säuert man mit Essigsäure an und fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit Schwefelsäure (nicht mit H_2S), fällt die freie Säure durch Baryumacetat und zerlegt das Baryumsalz genau mit Schwefelsäure (DEICHSEL, *J.* 1864, 640). — Zerfließliche Krystallnadeln. Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 119—120° (FISCHER; vgl. BÖTTINGER, *A.* 203, 140). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Die koncentrirte wässerige Lösung zersetzt sich, bei längerem Kochen, in CO_2 und Glyoxylsäure. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Mesoxalsaures Silber zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Kohlensäure, Oxalsäure und Silber. Natriumamalgam führt die Säure in Tartronsäure über. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Nitrosomalonsäure. Liefert, beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100°, Allantoïn $C_4H_6N_4O_3$. Schwefelwasserstoff in eine, mit Ag_2O versetzte, Mesoxalsäurelösung geleitet, erzeugt CO_2, Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$. — Die mesoxalsauren Salze sind, bis auf das Pb-, Ba- und Ag-Salz, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol (DEICHSEL).

$(NH_4)_2.C_3H_2O_6$. *D.* Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure wird über Schwefelsäure verdunstet (PETRIEW). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — DEICHSEL neutralisirte eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak und erhielt Krystallkörner $(NH_4)_2.C_3H_2O_5$, d. h. wahrscheinlich mesoxalaminsaures Ammoniak $(CO.NH_2).C(OH)_2.CO_2.NH_4$. — $Na_2.C_3H_2O_6$. Blättchen. — $Ca.C_3H_2O_6$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser (PETRIEW). Hält, bei 100° getrocknet, $3H_2O$, die bei 160° nur theilweise entweichen. Bei 210° findet Zersetzung statt (M. FREUND, *B.* 17, 784). Das Salz ist in verdünnter Essigsäure unlöslich. Nach WICHELHAUS (*B.* 1, 265) ist das Calciumsalz $Ca.C_3H_2O_6 + 2H_2O$; es soll in Wasser leicht löslich sein und bei 100° in $Ca.C_3O_5$ übergehen. Wahrscheinlich ist die von ihm (aus Dibrombrenztraubensäure und Silberoxyd) erhaltene Säure überhaupt keine Mesoxalsäure, sondern Tartronsäure $C_3H_4O_5$. — $Ba.C_3H_2O_6$ (bei 110°). Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in Säuren. Hält lufttrocken $\frac{1}{2}H_2O$ (BÖTTINGER). Zersetzt sich bei 120° (PETRIEW). — $Pb_2.C_3O_6 + H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_3H_2O_6$.

Amorpher Niederschlag, der bald in gelbliche, mikroskopische Nadeln übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (s. oben).

Diäthylester $C_7H_{12}O_6 = C_3H_2O_6(C_2H_5)_2$. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (PETRIEW), *Ж.* 10, 75). Aus Tartronsäurediäthylesteracetat und Brom bei 140—145° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3000). — Schmelzp.: 57°. Siedet gegen 200°; Siedep.: 140—145° bei 50 mm (C., BR.). Unlöslich in Wasser.

Diacetylmesoxalsäurediäthylester $C_{11}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und Acetylchlorid (PETRIEW). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 145°. Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man den Ester mit schwachem, alkoholischem Kali, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetylmesoxalsäure $C_7H_8O_8$ ein. Das Silber- und Bleisalz dieser Säure sind unlöslich in Wasser. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Diacetylmesoxalsäure krystallisirt, schmilzt bei 130° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_6O_8$.

2. Säuren $C_4H_6O_6 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H$.

1. ***Gewöhnliche od. Rechtsweinsäure (2,3-Butandioldisäure).*** *V.* Sehr verbreitet in den Pflanzen (Früchten), theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden: in den Trauben, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. s. w. — *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* 113, 1), neben Traubensäure. Auch Rohrzucker, arabisches Gummi, Zuckersäure und Sorbin (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) geben, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Stärke und Glykose (? — KILIANI, *A.* 205, 175) geben so nur Weinsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxaläther (DEBUS, *A.* 166, 124). (So entsteht inaktive Weinsäure?). — *D.* Aus Weinstein und Weinhefe. Der Weinstein ist im Traubensafte gelöst enthalten. Er setzt sich bei der Gährung des Mostes ab, weil er in Alkohol unlöslich ist. Der rohe Weinstein ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Wasser. Er wird hierauf mit Kreide gekocht, wobei die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht. $2K.C_4H_5O_6 + CaCO_3 = Ca.C_4H_4O_6 + K_2.C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$. Man setzt der Lösung Chlorcalcium zu und erhält dadurch alle Weinsäure als Calciumtartrat im Niederschlag. Dieser wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure durch Thierkohle entfärbt.

Monokline Säulen (Fig. 21). Spec. Gew. = 1,764 (SCHIFF, *A.* 113, 189); = 1,7594 bei 7°/4° (PERKIN, *Soc.* 51, 366). Lösungswärme = —3,270 Cal. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH); —3,596 Cal. (THOMSEN); —3,454 Cal. (PICKERING, *Soc.* 51, 367). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 371; BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1819; *Ph. Ch.* 8, 466. Leicht löslich in Alkohol, nicht in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 136,6 Thle. Weinsäure, diese Lösung hat ein spec. Gew. = 1,325 bei 16° (MAISCH, *J.* 1865, 392).

Fig. 21.

Fig. 22.

Es lösen 100 Thle. Wasser an Links- oder Rechtsweinsäure bei:

0°	115,04 Thle.	35°	165,72 Thle.	70°	243,66 Thle.
5°	120,0 „	40°	176,0 „	75°	258,05 „
10°	125,72 „	45°	185,06 „	80°	273,33 „
15°	132,20 „	50°	195,0 „	85°	289,50 „
20°	139,44 „	55°	205,83 „	90°	306,56 „
25°	147,44 „	60°	217,55 „	95°	324,51 „
30°	156,20 „	65°	230,16 „	100°	343,35 „

(LEIDIE, *Fr.* 22, 269.)

Die kalt gesättigte, wässerige Weinsäurelösung wird durch Zusatz des halben Volumens Vitriolöl gefällt (GROSJEAN, *Soc.* 43, 336).

Spec. Gew. der wässerigen Weinsäurelösung bei 15°. 100 Thle. Lösung enthalten p Theile Weinsäure:

p	3,31	5,015	8,78	12,08	13,5	15,18
Spec. Gew.	1,01525	1,02329	1,04121	1,05724	1,06432	1,07274

(MARCHLEWSKI, *B.* 25, 1560; vgl. GERLACH, *J.* 1859, 44; H. SCHIFF, *A.* 113, 189; MAISCH, *J.* 1865, 392).

Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 466.

1 Thl. Weinsäure löst sich in 2,06 Thln. 80 procentigen Alkohols bei 15° (SCHIFF). 100 Thle. einer Lösung in Aether halten 0,393 Thle.; in Alkohol von 90% 29,146 Thle.; in absolutem Alkohol 20,385 Thle. Weinsäure bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244).

Eine Lösung von p Gramm Weinsäure in 100 ccm wässeriger Lösung von 15° dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts: $[\varrho]_D = 15{,}06 - 0{,}131.$ p. (LANDOLT, *B.* 6, 1075). Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: KRECKE, *J.* 1872, 154.

Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wässerigen Weinsäurelösungen (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 32, 218).

% Weinsäure	10°	15°	20°	25°	30°
50	5,93	6,67	7,38	8,03	8,64
40	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Aceton, Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und Säuren $C_nH_{2n}O_2$: PŘIBRAM, *M.* 9, 488. Einfluss von Kohlenwasserstoffen u. s. w. auf das Drehungsvermögen: P., *B.* 22, 6; LONG, *Ph. Ch.* 4, 663.

Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure. In einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* 13, 2329). Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: BIOT, *J.* 1850, 169.

Drehungsvermögen der Salze: KANONNIKOW, *Æ.* 22, 369; SONNENTHAL, *M.* 12, 611. Das Drehungsvermögen der sauren Metallsalze ist = 24,48°, jenes der neutralen Metallsalze = 30,44°. Die gleichen Zahlen findet man für die Salze der organischen Basen, allein nur für starke (Aethylamin u. A.) und auch nur in alkoholischer Lösung, da in wässeriger Spaltung in freie Basen und saure Salze oder gar freie Säure (wie bei Isoamylamin, Anilin) eintritt (K.). Rotationsdispersion weinsaurer Salze: KÜMMELL, *P.* [2] 43, 509. Molekularbrechungsvermögen = 45,78 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357).

Brechungsvermögen der neutralen weinsauren Alkalien: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350. Verbrennungswärme für 1 g = 1,745 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2[31, 302). — Verhalten gegen Borsäure: SCHEIBE, *J.* 1879, 638. Weinsäure ist stark pyroelektrisch.

Weinsäure schmilzt bei 168—170° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1814), dabei in die isomere Metaweinsäure übergehend. Auch beim Eindampfen der wässerigen Weinsäurelösung entsteht (etwas) Metaweinsäure; diese geht bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, sehr langsam in der Kälte, wieder in Weinsäure über (GROSJEAN, *Soc.* 43, 334). Bei 140 bis 150° entweicht $^1/_2$ Mol. Wasser, und es entsteht Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$, die bei weiterem Erhitzen in lösliches und endlich in unlösliches Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ übergeht. Bei der Destillation von Weinsäure erhält man im Destillat Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Essigsäure und Uvinsäure $C_7H_8O_3$. Daneben treten CO, CO_2, Aldehyd, Aceton, Ameisensäure und andere Körper auf (VÖLCKEL, *A.* 89, 57), und in sehr kleiner Menge **Dipyrotartraceton** $C_8H_{12}O_2$ (BOURGOIN, *Bl.* 29, 309). [Dies ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet. Aeufserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf, verbindet sich nicht mit Disulfiten.] Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. Bei der Destillation von 3 Thln. Weinsäure mit 1 Thl. Glaspulver erhält man 3,4% Brenztraubensäure, 0,8% Brenzweinsäure, 0,16% Ameisensäure und sehr kleine Mengen Milchsäure, Essigsäure und Formaldehyd (L. LIEBERMANN, *B.* 15, 428). Bei der trockenen Destillation von Seignettesalz mit Kalk werden Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol gebildet (FREYDL, *M.* 4, 150). Bei mäfsigem Erhitzen von Weinsäure mit Glycerin entstehen weinsaure Glycerinester; bei stärkerem Erhitzen (auf 140°) und darauf folgendem Destilliren werden wesentlich CO_2 und Brenztraubensäureglycid $C_3H_3O_3.C_3H_5O$ gebildet;

gleichzeitig treten etwas Akroleïn und freie Brenztraubensäure auf (JOWANOWITSCH, *M.* 6, 476). — Bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 244). Beim Erhitzen von Weinsäure mit $^1/_{10}$ Thl. Wasser auf 175° entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei 165° wird mehr von der letzteren Säure gebildet (JUNGFLEISCH, *J.* 1872, 515). — Bei der Oxydation von Weinsäure (mit Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chamäleonlösung, Braunstein und Schwefelsäure) entsteht Ameisensäure. Weinsäure reducirt die Lösungen edler Metalle: aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden. Die Lösung hält Oxalsäure (CLAUS, *B.* 8, 950). Wird von $FeSO_4$ zu Isoarabinsäure $C_6H_{10}O_5$ reducirt. — Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (KEKULÉ, *A.* 131, 88; BOURGOIN, *Bl.* 11, 405). $C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2$. — PCl_5 erzeugt Chlorfumarsäurechlorid. Ebenso entsteht aus Weinsäureester und PCl_5 Chlorfumarsäureester. — Weinsäure, mit konc. Phosphorsäure erwärmt, liefert ein Gasgemenge aus gleichen Volumen CO und CO_2 bestehend (VANGEL, *B.* 13, 356). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6—7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure entweicht anfangs nur CO und zuletzt etwas CO_2. Gleichzeitig entstehen Glykolsäure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (BOUCHARDAT, *Bl.* 34, 495). — Die Wasserstoffatome der beiden an CH gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle (Zn, Pb..) vertreten. Dafür verbindet sich Weinsäure leicht mit Säuren: z. B. mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von (organischen) Säurechloriden entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich Weinsäure zu Monobrombernsteinsäure. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und dann zu Bernsteinsäure. — Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd und anderen Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 Atom Kupfer in Lösung zu halten (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden CH(OH)-Gruppen durch (1 Atom) Kupfer vertreten, z. B. $C_2H_2(O_2.Cu).(CO_2K)_2$. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalkes werden gebildet: Essigsäure, neben wenig Weingeist (FITZ, *B.* 12, 476), Propionsäure (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 329), Buttersäure (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 321). Bei der durch Fäulnissbakterien bewirkten Gährung von Ammoniumtartrat entstehen CO_2, Bernsteinsäure und daneben blos Ameisensäure und Essigsäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure gänzlich (KOENIG, *B.* 14, 211).

Reaktionen der Weinsäure. Die Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisirt. Freie Weinsäure giebt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. Die Entstehung desselben wird durch Reiben oder Zusatz von Alkohol befördert. — Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium. Ammoniaksalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurefreier Natron- oder Kalilauge und fällt, beim Kochen, gelatinös nieder. Gypslösung giebt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag; in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entsteht, nach einiger Zeit, eine geringe Fällung. — Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (BARFOED, *Fr.* 3, 292). — Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobaltihexaminchlorid (Luteokobaltchlorid) $CoCl_3.6NH_3$ (1 Thl. Salz in 12 Thln. H_2O) und hierauf Natron- oder Kalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und dann blauviolett. (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. s. w., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRAUN, *Fr.* 7, 349). — Versetzt man eine Lösung von freier Weinsäure oder von weinsaurem Alkali mit einem Eisenoxydulsalz, dann mit 1—2 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und endlich mit überschüssigem Alkali, so entsteht eine violette Färbung (Unterschied von Citronensäure u. s. w.) (FENTON, *Fr.* 21, 123). Beim Erwärmen von Weinsäure (oder Tartraten) mit 1 ccm einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Schwefelsäure (von 66° B.) auf 125° entsteht eine violettrothe Färbung (MOHLER, *Bl.* 3] 4, 728). Die untersuchte Substanz darf weder Nitrate, noch Nitrite enthalten.

Bestimmung der Weinsäure (und Citronensäure) in Fruchtsäften, Weinstein u. s. w.: FLEISCHER, *Fr.* 12, 328; in der Weinhefe: OLIVERI, *G.* 14, 453.

Bestimmung der Weinsäure, des Weinsteins und Kalis im Wein: BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* 3, 216; KISSEL, *Fr.* 8, 409; PICCARD, *Fr.* 21, 424; AMTHOR, *Fr.* 21, 195; KAYSER, *Fr.* 23, 29; MUSSET, *Fr.* 24, 279; FERRARI, *Fr.* 24, 279; NESSLER, BARTH, *Fr.* 21, 60; 22, 159; vgl. KAYSER, *Fr.* 22, 123. Bestimmung von Weinsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure im Wein: C. SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 539.

Bei der Werthbestimmung des Weinsteins durch Glühen desselben und Titriren der gebildeten Potasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen, und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRAUN, *Fr.*

7, 149). Verfahren bei Gegenwart von Calciumtartrat und Gyps im rohen Weinstein: SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 29, 451. Bestimmung der Gesammtweinsäure im rohen Weinstein u. s. w. nach der Oxalsäuremethode: WARINGTON, *Soc.* 28, 25; GROSJEAN, *Soc.* 35, 341; KLEIN, *Fr.* 24, 379; Prüfung dieser Methode: BORNTRÄGER, *Fr.* 25, 327; 26, 711. Verfahren von GOLDENBERG, GEROMONT: *Fr.* 28, 371 (vgl. GANTTER, *Fr.* 26, 714); LORENZ, *Fr.* 27, 8; PHILIPS, *Fr.* 29, 577. Verfahren von HEIDENHAIN: *Fr.* 27, 703. — Bestimmung des Kaliumbitartrates im rohen Weinstein und der Weinhefe: KLEIN, *Fr.* 24, 379. — Werthbestimmung des weinsauren Kalkes: WEIGERT, *Fr.* 23, 357.

$NH_4.C_4H_5O_6$. Löslich in 45,6 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR). Krystallisirt nach PASTEUR (*J.* 1853, 415) monoklin, nach HAHN (*J.* 1859, 286) rhombisch. Spec. Gew. = 1,680 (SCHIFF). $[\varrho]_D$ = 25,65° (LANDOLT). Verbindet sich mit dem sauren Ammoniaksalz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten. Die Verbindung löst sich in 11,8 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR, *J.* 1853, 417). — $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Monokline Säulen; krystallisirt, bei Gegenwart von (inaktivem) äpfelsaurem Ammoniak, rhombisch (PASTEUR, *J.* 1854, 395). Spec. Gew. = 1,566 (SCHIFF, *A.* 112, 89), = 1,523 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Spec. Drehungsvermögen $[\varrho]_D$ = 34,26° (LANDOLT, *B.* 6, 1076). — Weinsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_4H_6O_6$. Sehr dünne Blätter (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li.C_4H_5O_6 + H_2O$. Kleine rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 396; DULK, *A.* 2, 47). $[\varrho]_D$ = 27,43° (LANDOLT). — $Li_2.C_4H_4O_6$. $[\varrho]_D$ = 35,84° (LANDOLT). — $2Li.C_4H_5O_6 + (Li.C_4H_4O_6)_2.TeO + 2H_2O$. Orthorhombische Nadeln (KLEIN, *A. ch.* [6] 10, 118). — $Na.C_4H_5O_6 + H_2O$. Rhombische Säulen (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 88). $[\varrho]_D$ = 23,95° (LANDOLT). Drehungsvermögen: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 34, 85. — $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 80). Nadeln oder rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,794 (BUIGNET). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 107. $[\varrho]_D$ = 30,85° (LANDOLT). Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D.m/100$ bei 15° = 60,75 — 0,08314.P — 0,001418.P^2; bei 20° = 60,56 — 0,04647.P — 0,002216.P^2; bei 25° = 61,35 — 0,08478.P — 0,001594.P^2, wo P die in 100 g Lösung enthaltene Menge krystallisirten Salzes bedeutet (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 34, 80). Einfluss der Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: THOMSEN, *J. pr.* [2] 35, 145.

Löslich in 3,46 Thln. Wasser von 6°; in 2,28 Thln. bei 24°; in 1,75 Thln. bei 38°; in 1,5 Thln. bei 42,5° (OSANN). Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 452. Spec. Gew. der wässerigen Lösung (bei 19,5°) (KREMERS, *Fr.* 8, 291).

Thle. wasserhaltiges Salz in 100 Thln. Lösung	5	10	15	20
Spec. Gew.	1,030	1,060	1,093	1,125

$Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Säulen (Fig. 22 S. 788). Spec. Gew. = 1,58 (MITSCHERLICH, *A.* 44, 288), = 1,587 (SCHIFF). $[\varrho]_D$ = 32,65° (LANDOLT). 100 Thle. einer wässerigen Lösung bei 0° halten 21,2 Thle. krystallisirtes Doppelsalz (PASTEUR, *J.* 1849, 309). Hemiëdrie der Krystalle und Bildung derselben aus traubensaurem Ammoniaknatrium: PASTEUR. Aus einer übersättigten Lösung des letzteren Salzes wird, durch einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniaknatrium, dieses Salz ausgeschieden. Nimmt man einen Krystall vom Doppelsalz der Linksweinsäure, so wird linksweinsaures Ammoniaknatrium abgeschieden (GERNEZ, *J.* 1866, 404). — $Na.Li.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DULK). — $(Na.C_4H_4O_6)_2.TeO + 2H_2O$. *B.* Aus Na_2TeO_3 und Weinsäure (KLEIN, *A. ch.* [6] 10, 116). Wird durch kochendes Wasser zerlegt in TeO_2 und $Na.C_4H_5O_6$.

$K.C_4H_5O_6$ (Weinstein, Cremor tartari). *V.* In den Weintrauben und Tamarinden. — *D:* Der beim Gähren des Mostes sich absetzende Weinstein wird durch Lösen in heifsem Wasser, Zusatz von Thon und Klären mit Eiweifs gereinigt. Er enthält dann noch weinsauren Kalk, von dem man ihn durch Umkrystallisiren aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser befreit. Oder man behandelt ihn mit Soda und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. — Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1850, 377; COOKE, *J.* 1880, 805). Spec. Gew. = 1,943 (SCHABUS), = 1,973 (SCHIFF), = 1,956 (BUIGNET). $[\varrho]_D$ = 22,61 (LANDOLT). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 466. 100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Thle. I	0,32	—	0,40	—	0,57	—	0,90	—	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,70	6,90
II	0,244	0,300	0,370	0,453	0,553	0,670	0,805	0,960	1,130	—	—	—	—	—	—
III	0,141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,460	0,570	0,710						
IV	0,370	—	0,376	0,411	—	0,843	1,020	1,281	1,450	1,931	2,475	3,160	4,050	—	5,850

I nach ALLUARD, *J.* 1864, 94; II nach CHANCEL, *J.* 1865, 830. III giebt die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser mit 10,5% Alkohol an, nach CHANCEL. IV zeigt an, wie viel

Gramm Weinstein in 100 ccm wässeriger Lösung enthalten sind (BABO, PORTELE, *Fr.* 22, 109; vgl. hierzu: BORNTRÄGER, *Fr.* 25, 334). Nach KISSEL (*Fr.* 8, 410) löst sich 1 Thl. Weinstein in 230,1 Thl. Wasser von 10°; in 203,1 Thl. von 15°; in 162,1 Thl. von 22°. 100 Thle. Wasser lösen bei $t^0 = 0,351 + 0,00151.t + 0,0_355.t^2$ Thle. Weinstein; Löslichkeit in Chlorkaliumlösungen: BLAREZ, *Fr.* 31, 217. — 1000 ccm einer Lösung in sechsprocentigem Alkohol halten bei 12° 3,14 g Weinstein; in achtprocentigem Alkohol 2,781; in neunprocentigem 2,647; in zehnprocentigem 2,489; in zwölfprocentigem 2,253 g Weinstein. Es lösen je 100 ccm Alkohol von 60% — 15,8 mg Weinstein, von 70% — 8,3 mg, von 80% — 3,2 mg, von 90% — 0,9 mg Weinstein (HEIDENHAIN, *Fr.* 27, 689). Eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat wandelt den Weinstein zum Theil in neutrales Kaliumtartrat um; freie Essigsäure verhindert diese Umwandlung (HEIDENHAIN). Weinsäure vermindert die Löslichkeit in zehnprocentigem Alkohol bedeutend, Essigsäure sehr wenig. Löslichkeit des Weinstein in verschiedenen Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 29, 50, und Salzen (KCl, neutralem Kaliumcitrat, neutralem Kaliumoxalat): BORNTRÄGER, *Fr.* 25, 335, 341 u. f. — $K_2.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA, BERLIN, *A.* 64, 358). Monokline Krystalle (PASTEUR; MARIGNAC, *J.* 1855, 472). RAMMELSBERG (*J.* 1855, 472) erklärt die Krystalle für rhombisch. Spec. Gew. = 1,973 (SCHIFF), = 1,960 (BUIGNET). Löslich in 0,75 Thln. Wasser von 2°; in 0,66 Thln. bei 14°; in 0,63 Thln. bei 23°; in 0,47 Thln. Wasser bei 64° (OSANN). Lösungswärme: PICKERING, *Soc.* 51, 317. Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 19,5° (KREMERS):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	15	25	35	45	55	65
Spec. Gew.	1,032	1,097	1,170	1,249	1,335	1,426	1,533

Siedepunkt der wässerigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 35; GERLACH, *Fr.* 26, 453. $[\varrho]_D$ = 28,48° (LANDOLT). Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D$. m/100 bei 15° = 62,28 + 0,2091. P — 0,001 467.P²; bei 20° = 62,42 + 0,2405.P — 0,002 449.P²; bei 25° = 62,97 + 0,2149. P — 0,002 24.P², wo P die in 100 g Lösung enthaltene Menge wasserfreien Salzes bedeutet (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 34, 89).

$K.NH_4.C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle (DULK; DUMAS, PIRIA). Spec. Gew. = 1,700 (SCHIFF). $[\varrho]_D$ = 31,11° (LANDOLT). — $K.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 251). — $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz, Rochellesalz). Wurde 1672 vom Apotheker SEIGNETTE in La Rochelle entdeckt. Grofse rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,767 (SCHIFF) = 1,790 (BUIGNET). Das krystallisirte Salz löst sich in 1,70 Thln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* 53, 234). Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 454. Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 19,5° (KREMERS):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	10	20	30	40	50	55
Spec. Gew.	1,025	1,050	1,105	1,162	1,224	1,287	1,321

$[\varrho]_D$ = 29,67° (LANDOLT). Molekulardrehungsvermögen: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 34, 90. Molekularbrechungsvermögen = 79,12 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357) — $(C_4H_4O_6.K)_2$. TeO (bei 100°). Amorphes Pulver (KLEIN, *A. ch.* [6] 10, 115). — $Rb.C_4H_5O_6$ (ALLEN, *J.* 1862, 122). Rhombische Prismen (COOKE, *J.* 1864, 390; *J.* 1880, 805). Löslich in 84,5 Thln. Wasser von 25° und in 8,5 Thln. siedendem Wasser (Trennung des Cäsiums vom Rubidium). — $Rb.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125). — $Cs.C_4H_5O_6$ (ALLEN). Rhombische Krystalle (COOKE). Löslich in 10,3 Thln. Wasser von 25° und in 1,02 Thln. siedendem Wasser.

$Be.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). — $Be.K_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). *D.* Durch Kochen von Weinstein mit Beryllerdehydrat. — Prismen. — $Mg(C_4H_5O_6)_2$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 1,893 Thle. Salz. — $Mg.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,81 Thle. Salz. $[\varrho]_D$ = 35,86° (LANDOLT). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 537. — $Mg_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$. *D.* Aus Magnesialösung, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak (MAYER, *A.* 101, 166). — Krystallpulver, löslich in 4100 Thln. kaltem, reinem oder ammoniakhaltigem Wasser, leichter in Ammoniaksalzen. — $Mg.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$ (DULK). Monokline Krystalle. — $Mg.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (DULK). — $Ca(C_4H_5O_6)_2$ (DULK). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,71 Thle. Salz. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. *V.* In den Sennesblättern, Weintrauben. — Krystallpulver oder rhombische Oktaëder (PASTEUR; RAMMELSBERG; HINTZE, *A.* 226, 201). 1 Thl. löst sich in 350 Thln. kochenden und in 1210 Thln. kalten Wassers (CASSELMANN, *J.* 1855, 475); 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 352 Thln. siedenden Wassers und in 6265 Thln. Wasser von 15° (MOHR, *J.* 1865, 393). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2800 Thln.

kalten Wassers (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536). Leicht löslich in kalter Kali- oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend. Löslich in weinsauren Alkalien und Ammoniaksalzen (BRETT, *A.* 23, 133). — Weinsteinlösung setzt sich, beim Digeriren mit Gyps, nach der Gleichung um: $CaSO_4 + K.C_4H_5O_6 = Ca.C_4H_4O_6 + KHSO_4$ (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1865, 829). (Gypsen des Mostes: CHANCEL, *J.* 1865, 830). — Verbindung mit äpfelsaurem Kalk: $Ca.C_4H_4O_6 + Ca.C_4H_4O_5 + 6H_2O$. Nadeln; 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 1,25 Thle. (ORDONNEAU, *Bl.* [3] 6, 262). — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Löslich in 147,8 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). Krystallisirt mit $3H_2O$ monoklin (MARIGNAC, *J.* 1859, 286). — $Sr(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $Sr.Na_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. Löslich in 1,4 Thln. Wasser von 15,6° (DULK) — $Sr.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Das anfangs amorph niederfallende Salz löst sich in 83 Thln. Wasser. Es wird bald krystallinisch und löst sich dann in 1300 Thln Wasser (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1859, 288). — $Ba.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.C_4H_4O_6.TeO$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag, erhalten aus $(K.C_4H_5O_6)_2.TeO$ und $Ba(NO_3)_2$ (KLEIN). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. *D.* Aus Zinkacetat und Weinsäure (SCHIFF, *A.* 125, 146) oder beim Kochen von Weinsäure mit Zink (FRISCH, *J.* 1866, 401). — Krystallmehl. — $Zn_2.C_4H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Durch längeres Kochen von Zink, Weinsäure und Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure (FRISCH). — Pulver, unlöslich in Wasser, Weinsäure und Ammoniaksalzen.

$Na(BO).C_4H_4O_6$; — $Na_2(BO)C_4H_3O_6$; — $Na_2(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540). — $K(BO).C_4H_4O_6$. Durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure (SOUBEIRAN; DUVE). Giebt, beim Neutralisiren mit Potasche, $K_2(BO).C_4H_3O_6$ (bei 120°) (DUVE). — $K_2(BO)_2.C_4H_2O_6$ (bei 120°). Aus $K_2.C_4H_4O_6$, Borsäure und Weingeist (DUVE). — $K_2(BO).C_4H_3O_6 + Na(BO).C_4H_4O_6$ (DUVE). Der officinelle Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) wird durch Eindampfen einer, mit Weinstein versetzten, Boraxlösung erhalten. Derselbe ist augenscheinlich ein Gemenge. — $Ba(BO).C_4H_3O_6$ (bei 100°); — $Ba(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE). — $Yt(C_4H_4O_6)_2(OH) + 3H_2O$ (?) (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). — $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 202); hält $9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$. Niederschlag. Verliert bei 100° $4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). — $Tl.C_4H_5O_6$. Weniger leicht löslich als das neutrale Salz (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $Tl_2.C_4H_4O_6$ (K.). — $Sn.C_4H_4O_6$. In Wasser lösliche Krystalle (BOUQUET, *A.* 64, 278). — $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Pb.C_4H_4O_6$. Aus Bleiacetat oder Bleinitrat und Weinsäure (BERZELIUS). — Krystallpulver; spec. Gew. = 3,871 (ROSE). — $Pb_2.C_4H_2O_6 + H_2O$. Beim Kochen der Lösung des Salzes $Pb.C_4H_4O_6$ in Ammoniak (ERDMANN, *A.* 21, 14). Entsteht auch bei acht- bis zwölfstündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (HEINTZ, *J.* 1860, 261; FRISCH, *J.* 1866, 400). Verliert bei 130° das Krystallwasser (SCHIFF, *J.* 1862, 304). Völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure und in Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge. — $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$. Bei drei- bis vierstündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (FRISCH). — $(OH)_4.Th_3(C_4H_4O_6)_4 + 5H_2O$ (?) (CLÈVE, *Bl.* 21, 122). — $Th_2.K_2(C_4H_4O_6)_3$ (CLÈVE).

$(NH_4)(AsO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch Lösen von As_2O_3 in kochendem $NH_4.C_4H_5O_6$ (MITSCHERLICH; WERTHER, *J. pr.* 32, 409). Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1859, 288). — $2[Sr(AsO)_2(C_4H_4O_6)_2] + NH_4.NO_3 + 12H_2O$. Große rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $K.(AsO_2).C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (PELOUZE, *A.* 44, 100). — Weinsaure Antimonoxydsalze: EVANS, *J.* 1883, 1085. — Bildungswärme der Antimontartrate: GUNTZ, *A. ch.* [6] 13, 395. — $Sb(C_4H_5O_6)_3 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2381). Aus der wässerigen Lösung wird, durch Alkohol, das Salz $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ gefällt (C., E.). Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. — $(SbO)_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. Man fällt die Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol (BERZELIUS). Körniger Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in $Sb(SbO).C_4H_2O_6$ über. — $Sb.(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) + 3H_2O$ (?). Beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure (PELIGOT, *A.* 64, 282). Rhombische, zerfließliche Krystalle. Geht bei 160° in $Sb(C_4H_2O_5)_2H$ über (?). — $C_4H_5O_6.SbO$ (bei 100°). Blättchen (GUNTZ, *A. ch.* [6] 13, 395). — Eine Verbindung $SbO.C_4H_5O_6 + H_2O$ entsteht beim Zerlegen des Antimonoxydbaryumsalzes durch H_2SO_4 (CLARKE, STALLO, *B.* 13, 1788). Die Lösung dieser Verbindung scheidet beim Erwärmen $Sb(OH)_3$ ab. — $NH_4(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (DUMAS, PIRIA). Krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ (BERLIN, *A.* 64, 359). — $Na.(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $3Na_2.C_4H_4O_6 + 2Sb(OH)_3 + 3H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2385). — $K.(SbO)C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ =

$$KO.Sb(C_4H_4O_6) + \tfrac{1}{2}H_2O \text{ (CLARKE, STALLO)} = O\langle\begin{matrix} Sb.C_4H_4O_6.K \\ >O \\ Sb.C_4H_4O_6.K \end{matrix} + H_2O$$ (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2386). (Brechweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus.) *D.* Man digerirt 4 Thle. arsenfreies Antimonoxyd (durch Fällen von $SbCl_3$ mit Wasser und Digeriren des Niederschlages mit Soda bereitet) mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und

50 Thln. Wasser. — Rhombische Oktaëder. Verliert bei 100° das Krystallwasser (LIEBIG, *A.* 26, 132) und geht bei 200—220° in $K.Sb.C_4H_2O_6$ über (DUMAS, PIRIA). Das getrocknete Salz ist $\begin{matrix}CO_2K.C_2H_2O_2\\CO_2\end{matrix}\!\!>\!Sb$ (SCHIFF). Spec. Gewicht des wasserhaltigen Brechweinsteins = 2,607 (SCHIFF), = 2,588 (BUIGNET). Löslich in 19 Thln. Wasser bei 8,7°; in 12,6 Thln. bei 21°; in 8,2 Thln. bei 31°; in 5,5 Thln. bei 50°; in 3,2 Thln. bei 75° (BRANDES). Unlöslich in Weingeist. Spec. Gewicht der wässerigen Brechweinsteinlösung bei 17,5° (STREIT, *Fr.* 22, 110): mit 0,5% Brechweinstein = 1,005; 1% = 1,007; 1,5% = 1,009; 2% = 1,012; 2,5% = 1,015; 3% = 1,018; 3,5% = 1,022; 4% = 1,027; 4,5% = 1,031; 5% = 1,035; 5,5% = 1,038; 6% = 1,041. — $K(SbO).C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + 2^1/_2 H_2O$ (KNAPP, *A.* 32, 76). — $K(SbO).C_4H_4O_6 + 3K.C_4H_5O_6$ (KNAPP). — $2K(SbO).C_4H_4O_6 + Na.NO_3$ (MARTENSON, *J.* 1869, 539). — $Rb.(SbO).C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Isomorph mit Brechweinstein (GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $Be_3Sb_2.(C_4H_2O_6)_3$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). — $4Ca(SbO)_2.(C_4H_4O_6)_2 + Ca(NO_3)_2 + 24H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1859. 287). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ (KESSLER, *A.* 68, 334). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Sr(NO_3)_2 + 12H_2O$ (KESSLER). Krystallisirt hexagonal (MARIGNAC). — $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2^1/_2 H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN). — $Cd.(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 328). — $Pb.(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $Di_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 88, 260). — $Bi.K.C_4H_2O_6$ (bei 100°) (SCHWARZENBERG, *A.* 61, 244). Giebt, beim Fällen mit Wasser, ein basisches Salz $BiK.C_4H_2O_6 + Bi(BiO).C_4H_2O_6$ (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401).

$(OH)Cr(C_4H_4O_6) = C_4H_5(CrO)O_6$ (bei 130°) (SCHIFF, *A.* 125, 145). Violette Flocken, die über H_2SO_4 dunkelblau werden. Geht bei 220° in $C_4H_3CrO_6$ über. — $K(CrO).C_4H_4O_6 + 3^1/_2 H_2O$ (MALAGUTI, *A.* 48, 244). — $UrO.(C_4H_4O_6)$ (?) (RAMMELSBERG, *A.* 48, 236). — $(UrO_2).C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (PELIGOT, *A.* 56, 231). — $K_2.(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2$ (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401). — $(SbO)_2(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (PELIGOT). — $Mn.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + xH_2O$ (?) (SCHABUS, *J.* 1854, 396). — $(MnO).K.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DESCAMPS, *Z.* 1870, 317). — $Fe.C_4H_4O_6$. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,877 Thle. Salz (DULK, *A.* 2, 62). *D.*: MÉHU, *J.* 1873, 569. — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ (DULK). Verhalten: LUDWIG, *J.* 1861, 434. — $(FeO)_2.(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$ (?) (MÉHU). — $(FeO).K.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 204). — $Fe'''.K.C_4H_2O_6$ (?) und andere Salze: WITTSTEIN, *Berz. J.* 25, 236. — Der officinelle, zu Stahlbädern benutzte Eisenweinstein (Tartarus ferratus, Tartarus martiatus) wird durch Digeriren von Weinstein mit Eisenfeilspänen und Wasser bereitet. Er ist wahrscheinlich weinsaures Eisenoxydulkalium. — $5NH_3.CoCl(C_4H_5O_6)_2 + 2^1/_2 H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 18, 239). — $Ni.K_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 100°) (FABIAN, *A.* 103, 248). — $Cu.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Durch Fällen von Kupferlösung mit neutralem weinsauren Alkali (DUMAS, PIRIA). Hellgrünes Pulver, löslich in 310 Thln. kochenden und 1715 Thln. kalten Wassers (WERTHER, *A.* 52, 301). — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak scheidet sich die amorphe Verbindung $Cu.C_4H_4O_6 + 4NH_3$ ab. Diese Verbindung geht bei 110° in $Cu.C_4H_4O_6 + 2NH_3$ und bei 150° in $Cu.C_4H_4O_6$ über (SCHIFF, *A.* 123, 46). — $Cu_2.C_4H_2O_6 + Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 7H_2O$ (WERTHER). — Weinsaures Kupferoxydkali und Chlor: MILLON, *J.* 1862, 216. — $Ag.C_4H_5O_6 + H_2O$ (PERKIN, *Soc.* 51, 369). Große, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 370) Tafeln. — $Ag.(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 90). Diamantglänzende, trimetrische (MELVILLE, *J.* 1885, 1374) Krystalle. Löslich in 100 Thln. siedendem und etwas weniger als 500 Thln. Wasser von 15° (COOKE, *J.* 1880, 805).

Monomethylester (Methylweinsäure) $C_5H_8O_6 = C_4H_5O_6.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Weinsäure mit Holzgeist (GUERIN, *A.* 22, 248). — Säulen. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 474. — $K.CH_3.C_4H_4O_6$ (GUERIN; DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 83). — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2 + H_2O$ (GUERIN; DUMAS, PELIGOT, *A. ch.* [2] 5, 373).

Dimethylester $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$. *D.* Ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Theile Weinsäure und Holzgeist wird mit HCl gesättigt, durch die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit trockene Luft geleitet und der Rückstand, unter stark vermindertem Druck, auf 100° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in gleicher Weise mit Holzgeist und HCl behandelt und der gebildete Ester endlich im Vakuum fraktionnirt (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1176). — Krystallinisch. Bleibt sehr lange flüssig. Schmelzp.: 48°. Siedep.: 280°; 163° bei 23 mm. Siedep.: 158,5° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Spec. Gew. = 1,3403 bei 15° (im flüssigen Zustande); = 1,3284 bei 20°; = 1,2500 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). Molek.-Verbrennungswärme = 619,5 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 581). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ bei 20° = +2,142 (im flüssigen Zustande), bei 100° = +5,996 (PICTET). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol.

Monoäthylester (Aethylweinsäure) $C_6H_{10}O_6 = C_4H_5O_6.C_2H_5$. *D.* Man lässt die Lösung von Weinsäure in gleich viel kochendem absoluten Alkohol in einer Retorte bei 60—70° auf $^2/_3$ verdunsten, verdünnt mit Wasser und lässt freiwillig krystallisiren (GUERIN). — Schiefe, rhombische, sehr zerfließliche Säulen. Schmelzp.: 90°. — Na.Ā. Krystall-

pulver, schwer löslich in absol. Alkohol (MULDER, *R.* 8, 370). — K.Ā. Rhombische Säulen löslich in 0,94 Thln Wasser von 23,5°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 23°; in 0,78 Thln. kochendem. Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 150). — Ag.Ā (GUERIN).

Diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$. *D.:* ANSCHÜTZ, PICTET; vgl. LANDOLT. *A.* 189, 324. — Flüssig. Siedep.: 280°; 162° bei 19 mm (A., P.). Siedep.: 157° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Spec. Gew. = 1,2097 bei 14° (A., P.); 1,1989 bei 20° (L.); 1,2059 bei 20°; 1,1279 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). Siedep.: 232—233° (kor.) bei 197 mm; spec. Gew. = 1,2097 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 51, 363. $[\alpha]_D = +7,659$ bei 20°; + 13,291 bei 100° (PICTET). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in absolutem Alkohol entsteht das Natriumsalz des Monoäthylesters und wenig einer Säure $C_4H_8O_5$ (?) (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 150). Verhalten einer Benzollösung des Esters gegen Natrium: PERKIN, *A. Spl.* 5, 293. Zinkäthyl wirkt heftig ein und liefert ein amorphes Salz $Zn.O_2.C_2H_2.(CO_2.C_2H_5)_2$ (MULDER, MEULEN, *B.* 14, 918).

$Na.C_8H_{13}O_6$. *B.* Aus Diäthyltartrat und C_2H_5ONa oder beim Eintragen von Natrium in eine Benzollösung von Diäthyltartrat (COHN, *B.* 20, 2003). — Pulver, löslich in Benzol. Eine ätherische Jodlösung wirkt auf das trockne Natriumsalz nicht ein. Löst man es in Benzol, so entsteht mit Jod (gelöst in Benzol) Jodoform. Brom spaltet aus dem trocknen Natriumsalz wieder Diäthyltartrat ab. Zerfließlich, sehr leicht löslich in absol. Alkohol, löslich in C_2H_5J (MULDER, *R.* 8, 366). Zerfällt an der Luft in Alkohol und das Natriumsalz des Monoäthylesters. — $Na_2.C_8H_{12}O_6$. Lässt sich nur in einer Wasserstoffatmosphäre darstellen (MULDER, *R.* 8, 374). Hält Alkohol zurück. Unlöslich in Aether. Zerfällt an der Luft in Alkohol und weinsaures Natrium. Verhalten gegen C_2H_5Cl: MULDER, *R.* 9, 250; 10, 171.

Dinormalpropylester $C_{10}H_{18}O_6 = C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$. Flüssig. Siedep.: 303°; 181° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,1392 bei 17°. $[\alpha]_D = +12,09$ (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1177). Spec. Gew. = 1,1344 bei 20°; = 1,0590 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). $[\alpha]_D = +12,442$ bei 20°; = +17,11 bei 100° (PICTET).

Diisopropylester $C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$. Flüssig. Siedep.: 275°. Spec. Gew. = 1,1300 bei 20°; = 1,0537 bei 100°. $[\alpha]_D = +14,886$ bei 20°; = +18,821 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856).

Diisobutylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$. Schmelzp.: 68°. Siedep.: 323—325°; 197° bei 23 mm (PICTET, *B.* 14, 2790). Spec. Gew. = 1,0145 bei 100°. $[\alpha]_D = +19,874$ bei 100° (P., *J.* 1882, 856).

Monoisoamylester (**Isoamylweinsäure**) $C_9H_{16}O_6 = C_4H_5O_6.C_5H_{11}$. *B.* 150 Thle. Weinsäure und 88 Thle. Fuselöl werden einige Tage bei 130° digerirt (BREUNLIN, *A.* 91, 314; vgl. BALARD, *A.* 52, 314). — Warzen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, sehr schwer in Wasser. — $K.C_5H_{11}.C_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. — Ag.Ā.

Glycerinweinsäure $C_7H_{12}O_8 = C_3H_5(OH)_2.C_4H_4O_4(OH)O$. *B.* Bei 40 stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° (DESPLATS, *J.* 1859, 500). — Einbasische Säure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich.

Glycerindiweinsäure $C_{11}H_{16}O_{13} = C_3H_5(OH).(C_4H_4O_4)_2(OH)_2O_2$. *B.* Bei 50 stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin und einer gewissen Menge Wasser auf 100° (DESPLATS). — Zweibasische Säure.

Epiglycerindiweinsäure $C_{11}H_{14}O_{12} = C_3H_5(C_4H_4O_4)_2(OH)O_3$. *B.* Aus Weinsäure und Glycerin bei 140° (D.). — Einbasisch.

Glycerintriweinsäure $C_{15}H_{22}O_{19} = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_2$. *B.* Aus 1 Thl. Glycerin und 20 Thln. Weinsäure bei 140° (D.). — Vierbasisch.

Erythritweinsäure $C_{12}H_{18}O_{14} = C_4H_6(OH)O_2.(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$. *B.* Aus Erythrit und Weinsäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 84). — $Ca_3(C_{12}H_{15}O_{14})_2 + 3H_2O$.

Quercitweinsäure $C_{22}H_{32}O_7$. *B.* Aus Quercit und Weinsäure bei 120° (BERTHELOT, *Chim. org.* 2, 220). — $Ca_3.C_{22}H_{26}O_7 + 2H_2O$ (bei 110°).

Pinitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *B.* Beim Erhitzen von Pinit mit Weinsäure auf 110 bis 120° (BERTHELOT). — $Ca_3.C_{30}H_{30}O_{35}$ (bei 110°).

Mannitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure im offenen Gefäße auf 100—120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 330). Man behandelt das Produkt mit Wasser und $CaCO_3$ in der Kälte, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch Alkohol, das Calciumsalz. — Die freie Säure zerfällt, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Weinsäure und Mannit. Die Salze spalten sich, beim Verseifen mit Aetzkalk, in Weinsäure und Mannitan, resp. Mannit. — $C_{30}H_{30}O_{35}.Mg_3 + 4MgO$

$+ 30 H_2O$. — $C_{30}H_{30}O_{35}.Ca_3 + 6 H_2O$. Weifses Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dulcitweinsäure $C_{14}H_{20}O_{15}$. *D.* Wie Mannitweinsäure (BERTHELOT, *J.* 1857, 506). — $Ca(C_{14}H_{19}O_{15})_2 + 4 H_2O$ (bei 110°).

Salpetersaure Weinsäure (Nitroweinsäure) $C_4H_4N_2O_{10} = (NO_3)_2.C_2H_2(CO_2H)_2$. *D.* Man löst pulverige Weinsäure in 4½ Thln. rauchender Salpetersäure, schüttelt die Lösung mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und trocknet den kleisterigen Niederschlag auf porösen Platten. Zur Reinigung löst man die Säure in lauwarmem Wasser, erkältet sofort auf 0° und krystallisirt sie dann noch aus Aether um (DESSAIGNES, *A.* 82, 362; DEMOLE, *B.* 10, 1789; KEKULÉ, *A.* 221, 245). — Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon einige Grade über 0°, dabei CO_2 und NO entwickelnd und in Oxalsäure und Tartronsäure $C_3H_4O_5$ übergehend. Die Lösung der Nitroweinsäure in absolutem Alkohol ist beständiger. Beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,925) entsteht Tartronsäure. Bei mehrtägigem Stehen einer, mit rohem Aethylnitrit (Lösung von HNO_2 in Alkohol) versetzten, ätherischen Nitroweinsäurelösung entsteht Dioxyweinsäure. Von Schwefelammonium wird Nitroweinsäure in Weinsäure übergeführt. Mit $NaHSO_3$ entsteht Glyoxal. Beim Versetzen mit Acetaldehyd (und NH_3) entsteht Methylglyoxalindicarbonsäure $C_6H_6N_2O_4$. — $NH_4.C_4H_3N_2O_{10}$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_{10} + H_2O$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306).

Diäthylester $C_8H_{12}N_2O_{10} = C_4H_2(NO_2)_2O_6.(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Lösen von Weinsäurediäthylester in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Vitriolöl und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Spec. Gew. bei 15° (im flüssigen Zustande) = 1,2778. Wird von Alkalien (oder Schwefelammonium) in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt.

Acetylweinsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = (CO_2.C_2H_5).CH(O.C_2H_3O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 283). — Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Nicht unzersetzt flüchtig.

Diacetylweinsäure $C_8H_{10}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_2H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit (3 Thln.) Acetylchlorid entsteht Diacetylweinsäureanhydrid $C_8H_8O_7$ (PILZ, *J.* 1861, 368; PERKIN, *A. Spl.* 5, 287). Dasselbe löst sich langsam in Wasser, dabei in Diacetylweinsäure übergehend. — Zerfliefsliches Gummi, das schon beim Kochen der wässerigen Lösung, rasch durch Erwärmen mit Kalilauge, in Essigsäure und Weinsäure gespalten wird. Krystallisirt (in der Kälte) auch mit $3 H_2O$ und schmilzt dann bei 58° (COLSON, *Bl.* [3] 7, 238). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in $CHCl_3$ und Benzol (PICTET, *J.* 1882, 855). — Die Salze sind äufserst leicht löslich (PERKIN). Die Lösungen der Säure und Salze sind linksdrehend. Für die Lösung von 17,95 g Säure in 100 ccm Wasser ist bei 22° $[\alpha]_D = -23,04°$ und für die Lösung von 3,76 g Säure in 100 ccm Wasser ist bei 22° $[\alpha]_D = -19,32°$ (PICTET).

$K.C_8H_9O_8$ (bei 100°). — $Ca.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ba.C_8H_8O_8$ (bei 100°). Aeufserst leicht lösliche, zerfliefsliche Nadeln. — $Cu.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ag_2.C_8H_8O_8$.

Anhydrid $C_8H_8O_7 = \begin{matrix} C_2H_3O.O.CH.CO \\ C_2H_3O.O.CH.CO \end{matrix} > O$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 135° (PILZ); 126—127° (PERKIN); 125—129° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Zersetzt sich beim Sieden. Zerfliefst an feuchter Luft zu Diacetylweinsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas löslich in Benzol. Für die Lösung von 2 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = +58,69°$ und für die Lösung von 1 g in 100 ccm ist $[\alpha]_D = +63,08°$ (PICTET, *J.* 1882, 856). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 473.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = C_2H_3O_2.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).C_2H_3O_2$. Rhomboïdale Prismen (SORET, *J.* 1884, 465). Schmelzp.: 103° (PICTET, *B.* 14, 2790). Für die Lösung von 3,566 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 18° $[\alpha]_D = -14,23°$ (PICTET, *J.* 1882, 857).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O)_2C_4H_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und 2 Mol. Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 129, 187). — Trikline Prismen (vgl. SORET, *J.* 1884, 465). Schmelzp.: 67° (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285) bei 726,7; Siedep.: 291—292° (PICTET, *B.* 14, 2790). Siedep.: 229—230° bei 100 mm (PERKIN, *Soc.* 51, 369). Für die Lösung von 23,64 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 17° $[\alpha]_D = +1,02°$ (PICTET, *J.* 1882, 857). Löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Aether und kochendem Alkohol. Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt, selbst Kalilauge bewirkt, erst nach mehrstündigem Kochen, völlige Spaltung. Liefert mit wässerigem NH_3 Weinsäureamid; Phenylhydrazin erzeugt Acetylphenylhydrazin (RUHEMANN, *B.* 20, 3366).

Dipropylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_8H_8O_8(C_3H_7)_2$. Schmelp.: 31°; Siedep.: 313° (PICTET, *B.* 14, 2790). Für die Lösung von 7,855 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 14° $[\alpha]_D = +7,04$ (PICTET, *J.* 1882, 857).

Diisobutylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_8O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 322—326° (PICTET, *B.* 14, 2790). Für die Lösung von 13,56 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 14° $[\alpha]_D = +10,51°$ (PICTET, *J.* 1882, 857).

Succinylweinsäuretetrăthylester $C_{20}H_{30}O_{14} = C_4H_4O_2[O.C_2H_2(OH)(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 2 Mol. Succinylchlorid und 1 Mol. Weinsäurediäthylester (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285). — Nicht flüchtiges Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Metaweinsäure $C_4H_6O_6$. *B.* Beim Schmelzen von Weinsäure (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 508; vgl. ERDMANN, *A.* 21, 9). — Glas- oder gummiartig, zerfliefslich. Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung giebt, beim Verdunsten im Exsiccator, Krystalle von Weinsäure. Die Salze gehen, beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in Tartrate über. — $NH_4.C_4H_5O_6$. Blätter, leichter in Wasser löslich als Ammoniumditartrat. Fällt nicht Kalksalze. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch.

Anhydride der Weinsäure. a. **Ditartrylsäure (Tartralsäure)** $C_8H_{10}O_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 140—150° (FRÉMY, *A.* 29, 144; 78, 308; LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 508; SCHIFF, *A.* 125, 129). Bei eintägigem Erhitzen von Metaweinsäure mit Tartrelsäure auf 160—170° (SCHIFF). — Amorph, äufserst zerfliefslich. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Geht mit Wasser in Berührung in Weinsäure über. — Man erhält die Salze durch Versetzen der Säure mit Acetaten und Fällen mit Alkohol oder auch durch Zusammenschmelzen von Tartraten mit Tartrelsäure. Die Salze sind amorph, meist harzig: sie gehen bei 150—160° in saure metaweinsaure, beim Erhitzen mit Wasser in saure weinsaure Salze über.

Salze: SCHIFF. — Die Alkalisalze werden durch Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_8O_{11}$. Schwer löslich. — $Pb.C_8H_8O_{11}$. Unlösliches Pulver. — $Cu.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_{11} = C_8H_8O_{11}(C_2H_5)_2$. Aus Weinsäurediäthylester und Tartrelsäure bei 120° (SCHIFF). — Fettähnlich. Löslich in Weingeist, Aether und Wasser. Die wässerige Lösung geht, schon bei mittlerer Temperatur, allmählich in Weinsäuremonoäthylester über.

b. **Tartrelsäure (lösliches Weinsäureanhydrid)** $C_4H_4O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180° (FRÉMY; SCHIFF). — *D.* Man erhitzt Weinsäure über freiem Feuer rasch, bis sie sich (in sechs Minuten) verdickt und zu einem Schwamme aufgebläht hat (GERHARDT, LAURENT). — Zerfliefsliche Krystalle. Löslich in Weingeist. Geht, beim Kochen mit Wasser, rasch in Ditartrylsäure und dann in Weinsäure über. Mit Alkalien in Berührung geht die Säure sofort in Ditartrylsäure über. — Einbasische Säure. Die Salze werden aus der Säure, durch Versetzen mit Acetaten und Fällen mit Alkohol, erhalten. Die in Wasser löslichen Salze gehen, beim Lösen in Wasser, in Ditartrylsäuresalze über, die unlöslichen (Ca-, Ba-, Cu-)Salze gehen dabei sofort in Metaweinsäuresalze über.

Salze: SCHIFF. — $Ca(C_4H_3O_5)_2$. — $Ba(C_4H_3O_5)_2$. — $Pb(C_4H_3O_5)_2$. — $Cu(C_4H_3O_5)_2$.

c. **Unlösliches Weinsäureanhydrid** $C_4H_4O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180°, bis sie unschmelzbar wird. Oder: man erhitzt 15—20 g Weinsäure in einer Schale auf freiem Feuer, bis sie nach vier bis fünf Minuten aufgebläht erscheint, und erhitzt dann einige Augenblicke auf 150° (FRÉMY). — Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether. In Wasser löst es sich anfangs nicht, rasch in kochendem, dabei in Tartrelsäure, Ditartrylsäure und schliefslich in Weinsäure übergehend. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 439.

2. ***Linksweinsäure.*** *B.* Das traubensaure Natronammoniak spaltet sich, beim Krystallisiren, in das Doppelsalz der Rechts- und Linksweinsäure, die man mechanisch trennt. Jede Art von Krystallen wird für sich in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56). Die Spaltung des traubensauren Doppelsalzes erfolgt nur (durch Staubtheile) an der Luft; sie erfolgt nicht, wenn die Lösung des Salzes in ein Rohr eingeschlossen und dann auf 118° erhitzt wird (BICHAT, *Bl.* 46, 54). Darstellung von linksweinsaurem Ammoniak aus dem traubensauren Salze: JUNGFLEISCH, *J.* 1883, 1084. — Die Linksweinsäure gleicht völlig der Rechtsweinsäure. Sie hat dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der Linksweinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtsweinsäure (s. Fig. 23). Die Linksweinsäure ist entgegengesetzt pyroelektrisch und dreht, in Wasser gelöst, die Polarisationsebene des Lichtes genau so viel nach links, wie eine gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts. Mischt man koncentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linksweinsäure, so scheidet sich, unter Wärmeentwickelung, Traubensäure ab. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 372; BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1820; *Ph. Ch.* 8) 466. Schmelzp.: 168—170° (B., W.).

Fig. 23. Fig. 24.

Die linksweinsauren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergehalt), verhalten sich völlig wie die Salze der Rechtsweinsäure und zeigen nur entgegengesetzte Hemiëdrie, Pyroelektricität und Rotation. Eine übersättigte Lösung von linksweinsaurem Natronammoniak (s. Fig. 24) krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Krystall des rechtsweinsauren Salzes (GERNEZ, *J.* 1866, 400). Jenes Salz ist in Wasser etwas leichter löslich als das entsprechende Salz der Rechtsweinsäure (JUNGFLEISCH, *Bl.* 41, 223). Das saure Ammoniaksalz der Linksweinsäure verbindet sich nicht mit dem sauren Ammoniaksalz der (aktiven) Aepfelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 418). Linksweinsäure giebt mit Asparagin keine krystallisirte Verbindung. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man überhaupt beim Verhalten der beiden Weinsäuren gegen optisch-aktive Substanzen. So ist das Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$ zusammengesetzt und leicht löslich in absolutem Alkohol. Das entsprechende Salz der Linksweinsäure ist $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$ und löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR).

Dimethylester $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$. Gleicht ganz dem Rechtsweinsäuredimethylester. Schmelzp.: 48°; Siedep.: 158° bei 11,5 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399).

Diacetyl-Linksweinsäuredimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = C_2H_3O_2.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).C_2H_3O_2$. Gleicht ganz dem isomeren Ester der Rechtsweinsäure. Monokline (HINTZE, *A.* 247, 113) Tafeln. Schmelzp.: 103° (ANSCHÜTZ, *A.* 247, 113). Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend.

3. ***Traubensäure*** $C_4H_6O_6 + H_2O = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$. *V.* Zuweilen im Traubensaft (?). Wird in Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten. Beim Umkrystallisiren des rohen Weinsteins aus Wasser bleibt das löslichere saure, traubensaure Kalium in der Mutterlauge. Wird diese, in bekannter Weise (mit $CaCO_3$ und $CaCl_2$), auf Weinsäure verarbeitet, so erhält man grofse durchsichtige Weinsäurekrystalle, durchsetzt mit milchweifsen Nadeln von Traubensäure. Da Weinsäure beim Behandeln mit Säuren, ja selbst durch Wasser, in Traubensäure übergeführt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Traubensäure erst beim Verarbeiten der Weinsäure in den Fabriken gebildet wird und selten im Traubensafte enthalten ist (JUNGFLEISCH, *Bl.* 21, 146). Bei Gegenwart von Thonerde erfolgt die Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure bedeutend leichter (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 191). — *B.* Durch Vermischen äquivalenter Mengen Rechts- und Linksweinsäure (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56). Beim Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester entsteht Traubensäuredimethylester (s. d.). Die Traubensäure entsteht auch beim Erhitzen von rechts- oder linksweinsaurem Cinchonin auf 170° oder beim Erhitzen von Weinsäureester (PASTEUR, *J.* 1853, 422); bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit Wasser (DESSAIGNES, *Bl.* 1863, 356). Auf diese Weise gehen nur einige Procente Weinsäure in Traubensäure über; erhitzt man aber 30 Stunden lang je 30 g Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser auf 175°, so geht fast alle Weinsäure in Traubensäure über (JUNGFLEISCH, *Bl.* 18, 203). Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Dulcit, Mannit, Schleimsäure (Milchzucker) (CARLET, *J.* 1860, 249; 1861, 367), Rohrzucker, Gummi (HORNEMANN, *J.* 1863, 381) Inulin (KILIANI, *A.* 205, 165) mit Salpetersäure. Schleimsäure, Lävulose und Inulin geben nur Traubensäure, die anderen Zuckerarten liefern daneben Weinsäure. Bei der Oxydation von Fumarsäure mit Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; *A.* 226, 191; vgl. TANATAR, *B.* 12, 2293). Beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben inaktiver Weinsäure (PASTEUR, *A. Spl.* 2, 242; JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 198; vgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 376; PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Beim Kochen von isodibrombernsteinsaurem Silber mit Wasser (DEMUTH, MEYER, *B.* 21, 268). Beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure (STRECKER, *Z.* 1868, 216).

$C_2H_2O_2 + 2CNH + 2HCl + 4H_2O = C_4H_6O_6 + 2NH_4Cl$. Nach SCHÖYEN (*A.* 132, 168) entsteht beim Behandeln von blausaurem Glyoxal mit Alkalien eine zerfließliche Säure, die isomer mit Weinsäure ist, deren saures Kaliumsalz sich aber leicht in Wasser löst; vgl. STAEDEL, *B.* 11, 1752. Beim Behandeln von Glyoxylsäure mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 226). Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Traubensäure (LÖWIG, *J.* 1861, 605). Die gebildete Säure entspricht ganz der natürlichen Säure, krystallisirt ebenfalls triklin und unterscheidet sich nur in den Winkelverhältnissen (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 157). — Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure sehr auffallend durch den Krystallwassergehalt und die trikline Krystallform. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 205—206°, die wasserhaltige bei 203—204° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1815). Spec. Gew. (wasserhaltig) = 1,6873, (wasserfrei) = 1,7782 bei 7°/4° (PERKIN, *Soc.* 51, 366). Molek. Verbrennungswärme der wasserhaltigen Säure = 278,4 Cal., der wasserfreien Säure 279,5 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 476, 580). Lösungswärme = — 5,8 Cal., Neutralisationswärme durch KOH = + 25,735 Cal. (TANATAR, *Æ.* 23, 252). Lösungswärme (wasserhaltig) = — 6,900 Cal. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH); = — 7,065 Cal. (PICKERING, *Soc.* 51, 367); (wasserfrei) = — 5,420 Cal. (B., J.); = — 5,675 Cal. (P.). Aus der Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Traubensäurelösungen folgert RAOULT (*Ph. Ch.* 1, 186), dass in verdünnten Lösungen die Traubensäure sich völlig in +- und — Weinsäure spaltet (vgl. MARCHLEWSKI, *B.* 25, 1560). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 372; BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1820; *Ph. Ch.* 8, 465. Traubensäure ist in Wasser weniger löslich als in Weinsäure: 1 Thl. der krystallisirten Säure löst sich in 4,84 Thln. Wasser von 20° (HORNEMANN, *J. pr.* 89, 299); in 48 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,809) (WALCHNER).

Es lösen 100 Thle. Wasser an Traubensäurehydrat:

bei 0°	9,23 Thle.	bei 35°	34,09 Thle.	bei 70°	99,88 Thle.
5°	11,37	40°	43,32	75°	111,81
10°	14,00	45°	51,16	80°	124,56
15°	17,07	50°	59,54	85°	138,19
20°	20,60	55°	68,54	90°	152,74
25°	24,61	60°	78,33	95°	168,30
30°	29,10	65°	88,73	100°	184,91

(LEIDIE, *Fr.* 22, 269).

Spec. Gew. der wässerigen Traubensäurelösungen bei 15°: MARCHLEWSKI, *B.* 25, 1560.

Proc. wasserfreier Traubensäure:	1,68	3,905	10,67	14,02
Spec. Gew.:	1,00780	1,01811	1,05057	1,06719.

Traubensäure fällt die Lösungen der Kalksalze, selbst Gypswasser (Weinsäure nicht). Traubensaures Calcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sogleich wieder gefällt. (Unterschied von Weinsäure). Es löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Traubensäure und traubensaure Salze sind optisch inaktiv. Beim Krystallisiren von traubensaurem Natronammoniak tritt aber Spaltung in links- und rechtsweinsaures Salz ein. Die Krystalle zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie. Aus einer übersättigten Lösung dieses Salzes kann durch einen Krystall von rechts- oder linksweinsaurem Salz rechts- oder linksweinsaures Natronammoniak abgeschieden werden (GERNEZ, *Z.* 1866, 754). Bringt man in eine, mit Spuren von Phosphaten vermischte, Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak einige Sporen von Penicillium glaucum, so verschwindet die Rechtsweinsäure, und es bleibt nur Linksweinsäure in der Lösung (PASTEUR, *J.* 1860, 250). Aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin krystallisirt zuerst rechtsweinsaures Chinicin; aus traubensaurem Cinchonicin krystallisirt zuerst linksweinsaures Salz. — Das Verhalten der Traubensäure in der Hitze und gegen Reagenzien stimmt mit jenem der Weinsäure völlig überein.

Konstitution: WISLICENUS, räumliche Anordnung der Atome, S. 35. Die Konstitution und das Drehungsvermögen der Weinsäure ergiebt sich aus dem in der Einleitung (S. 13) und bei der Aepfelsäure (S. 742) Gesagten. Die Traubensäure ist eine spaltbare Zusammenlagerung von +- und — Weinsäure; die Mesoweinsäure ist die nicht spaltbare Zusammenlagerung jener Säuren. Die Fumarsäure geht durch Aufnahme von $(OH)_2$ in Traubensäure über.

$$\begin{matrix} CO_2H.C.H \\ H\dot{C}.CO_2H \end{matrix} + (OH)_2 = \begin{matrix} OH \\ CO_2H.\dot{C}.H \\ H\dot{C}.CO_2H \\ \dot{O}H \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} CO_2H \\ OH.\dot{C}.H \\ OH\dot{C}.CO_2H \\ \dot{H} \end{matrix}.$$

In diesen beiden Formeln enthält jedes Kohlenstoffsystem (Tetraëder) die gleiche Ordnungsfolge von $CO_2H:OH:H$, es entstehen also rechts- und linksdrehende Moleküle in gleicher Anzahl und, durch deren Addition, Traubensäure. Aus Maleïnsäure gehen aber Moleküle hervor, bei denen die Ordnungsfolge im oberen Tetraëder die entgegengesetzte

ist, wie im unteren: $\begin{matrix} H.C.CO_2H \\ H.\dot{C}.CO_2H \end{matrix} + (OH)_2 = \begin{matrix} OH \\ H.\dot{C}.CO_2H \\ H.\dot{C}.CO_2H \\ OH \end{matrix}$ und $\begin{matrix} H \\ OH.\dot{C}.CO_2H \\ OH.\dot{C}.CO_2H \\ H \end{matrix}$. Es sind also in jedem Molekül die gleichen zwei optisch-entgegengesetzt wirkenden, asymmetrischen Systeme miteinander verbunden, und kann daher nur die inaktive Weinsäure entstehen.

Salze: Fresenius, *A.* 41, 1. Krystallform derselben: Provostaye, *A. ch.* [3] 3, 129. — $NH_4.C_4H_5O_6$. Monokline (Scacchi, *J.* 1886, 1350) Krystalle, löslich in 100 Thln. Wasser von 20°. — $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen. — $Na.C_4H_5O_6 + H_2O$. Monokline Krystalle, löslich in 11,3 Thln. Wasser von 19°. — $Na_2.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 25°. — $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + H_2O$. Spec. Gew. = 1,740; Krystallform: Wyrubow, *A. ch.* [6] 9, 229. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen der wässerigen Lösungen folgert Raoult (*Ph. Ch.* 1, 188), dass dieses Salz, beim Lösen in Wasser, völlig in +- und —weinsaures Natriumammoniak zerfällt. — $K.C_4H_5O_6$. Monokline (Scacchi, *J.* 1886, 1349) Krystalle. Leichter löslich als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 180 Thln. Wasser von 19°; in 139 Thln. von 25°; in 14,3 Thln. von 100°. — $K_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (Lang, *J.* 1862, 305): krystallisirt nach Pasteur (*A. ch.* [3] 24, 453) rhombisch. 1 Thl. löst sich in 0,97 Thln. Wasser von 25°. — $Na.K.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Tafeln und Säulen. Nach Delffs (*J.* 1850, 380) sind die Krystalle triklin. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,11 Thln. Wasser von 6° (Fresenius, *A.* 53, 230). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. = 1,783 (Wyrubow, *A. ch.* [6] 9, 232). — $Rb.C_4H_5O_6$. Trikline Krystalle; spec. Gew. = 2,282 (Wyrubow). — $Mg.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. Löslich in 120 Thln. Wasser von 19°. — $Ca.C_4O_4O_6 + 4H_2O$. Krystallpulver oder kleine Nadeln (vgl. Anschütz, *A.* 226, 197). — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. — $Ba.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Thln. kochenden Wassers. — $Cd.C_4H_4O_6$ (Schiff, *A.* 104, 326). — Talliumsalz: Kuhlman, Provostaye, *A.* 126, 77 und 79. — $Tl.C_4H_5O_6$. Spec. Gew. = 3,494. Trikline Krystalle (Wyrubow). — $Li.Tl.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 3,144; Krystallform: Wyrubow, *A. ch.* [6] 9, 234. — $Na.Tl.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Löslich in 4 Thln. H_2O bei 25° (Wyrubow, *Bl.* 45, 59). Spec. Gew. = 3,289; Krystallform: Wyrubow, *A. ch.* [6] 9, 231). — $Pb.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (Berzelius). — $Pb_2.C_4H_2O_6$ (Krug, *J.* 1861, 367). — $(AsO)(NH_4).C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. Löslich in 10,62 Thln. Wasser von 15° (Werther, *A.* 52, 307). — $(AsO).Na.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Löslich in 14,59 Thln. Wasser von 19°. — $(AsO).K.C_4H_4O_6 + 1^1/_2H_2O$. Löslich in 7,96 Thln. Wasser von 16° (Werther). — $(SbO).K.C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ (Liebig, *A.* 26, 159). — $Mn.C_4H_4O_6 + H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ni.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. — $Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 4H_2O$ (Werther). — $Ag_2.C_4H_4O_6$. Krystallschuppen, weniger löslich in Wasser als weinsaures Silber (Liebig, Redtenbacher, *A.* 38, 133).

Monomethylester (Methyltraubensäure) $C_5H_8O_6 = C_4H_5O_6.CH_3$. Säulen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (Guérin, *A.* 22, 252). — $K.CH_3.C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$.

Dimethylester $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$. *B.* Wie Weinsäuredimethylester (Anschütz, Pictet, *B.* 13, 1178). Durch Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester (Anschütz, *B.* 18, 1398). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (Bodewig, *J.* 1881, 715). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 282° (A., P.); 158° bei 11,5 mm (Anschütz, *B.* 18, 1399). Molek. Verbrennungswärme = 618,4 Cal. (Osipow, *Ph. Ch.* 4, 476; 581).

Monoäthylester (Aethyltraubensäure) $C_6H_{10}O_6 = C_4H_5O_6.C_2H_5$. Schiefe, rhombische Säulen. Zerfliefslich (Guérin). — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ba(C_2H_5.C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_2H_5.C_4H_4O_6$.

Diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ (Demondesir, *J.* 1851, 515). Siedep.: 157° bei 11,5 mm (Anschütz, *B.* 18, 1399). Besitzt denselben Siedepunkt, dasselbe spec. Gew. und dasselbe magnetische Drehungsvermögen wie Weinsäurediäthylester (Perkin, *Soc.* 51, 364).

Diäthoxylbernsteinsäure-Diäthylester $C_{12}H_{22}O_6 = \begin{matrix} C_2H_5O.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_5O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus s-Dibrombernsteinsäure-Diäthylester (Schmelzp.: 58°) und Natriumäthylat (Michael, Maisch, *J. pr.* [2] 46, 234; vergl. Pum, *M.* 9, 446). — Flüssig. Siedep.: 145—148° bei 15 mm.

Salpetertraubensäure (**Nitrotraubensäure**) $C_4H_4N_2O_{10} = C_4H_4(NO_3)_2O_4$. Feine Prismen, unzersetzt löslich in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306). Wird von Schwefelammonium in Traubensäure übergeführt.

Acetyltraubensäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = C_2H_3O.C_4H_3O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Traubensäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 286). — Oelig.

Diacetyltraubensäureanhydrid $C_8H_8O_7 = (C_2H_3O)_2C_4H_2O_5$. *B.* Aus Traubensäure und Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 289). — Krystalle. Schmelzp.: 126° (P.); 122—123° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Inaktiv. Geht durch Wasser in Diacetyltraubensäure über, die sich ganz wie Diacetylweinsäure verhält.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Traubensäuredimethylester und Acetylchlorid; durch Verdunsten der Benzollösung von Links- und Rechtsdiacetylweinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, *A.* 247, 115). — Trimetrische (HINTZE, *A.* 247, 116) Tafeln. Schmelzp.: 86°. In Benzol leichter löslich als die isomeren Ester der Rechts- oder Linksweinsäure.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.*: PERKIN, *A. Spl.* 5, 286. — Trikline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 369) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50,5°. Siedet bei 298° unter schwacher Zersetzung. Siedep.: 229—230° bei 100 mm (PERKIN, *Soc.* 51, 368).

4. ***Inaktive Weinsäure (Mesoweinsäure)*** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170°, neben Traubensäure (PASTEUR, *J.* 1853, 423). Löst man das Produkt in Wasser, so wird durch $CaCl_2$ sofort traubensaurer Kalk gefällt, das Filtrat giebt nach 24 Stunden eine neue Fällung von inaktivem weinsauren Kalk. Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure entstehen wenig Traubensäure und inaktive Weinsäure (DESSAIGNES, *Bl. p.* [1863] 5, 356). Leichter erhält man die inaktive Weinsäure durch zweitägiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure (auch Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165°. Der Röhreninhalt giebt, beim Verdunsten, zunächst Krystalle von Traubensäure. Den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz: Weinstein und Kaliumditartrat scheiden sich aus, während das sehr leicht lösliche saure Kaliumsalz der inaktiven Säure gelöst bleibt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 101). Inaktive Weinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von SORBIN $C_6H_{12}O_6$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 245), Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (PRZYBYTEK, *Ж.* 12, 209; *B.* 17, 1412) oder von Glycerin (PRZYBYTEK, *Ж.* 13, 330) mit verdünnter Salpetersäure. Bei der Oxydation von Lävulose (KILIANI, *B.* 14, 2530). Bei der Oxydation von Phenol mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, bei 0° (DÖBNER, *B.* 24, 1755). Beim Zerlegen von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben Traubensäure (s. d.). Beim Behandeln von Diamidobernsteinsäure mit salpetriger Säure (LEHRFELD, *B.* 14, 1819). Bei der Oxydation von Maleïnsäure durch verdünnte, kalte Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 14, 713; vgl. TANATAR, *B.* 13, 1383). Beim Kochen von Trichloracetyldibrompropionsäure mit Kalkwasser (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 189). $CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H + 3H_2O = CHCl_3 + 2HBr + C_4H_6O_6$.

Rektanguläre Tafeln. Die inaktive Weinsäure gleicht sehr der Traubensäure. Wie diese hält sie 1 Mol. Krystallwasser; löst sich in 0,8 Thln. Wasser von 15°. Die entwässerte Säure schmilzt bei 140—143° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1816). Elektrisches Leitungsvermögen: B., W., *B.* 22, 1819; *Ph. Ch.* 8, 466. Fällt nicht Gypslösung. Das saure Ammoniak- und Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als jene Salze der Wein- oder Traubensäure. Das Natronammoniaksalz kann nicht in rechts- und linksweinsaures Salz gespalten werden. Erhitzt man inaktive Weinsäure auf 200°, bis 1/3 der Säure zersetzt ist, so hält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, *A.* 136, 212); dasselben geschieht, wenn man die Säure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt (JUNGFLEISCH).

Salze: DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 246; TANATAR. — $K.C_4H_5O_6$. Kleine Nadeln (PRZYBYTEK, *Ж.* 12, 209; *B.* 17, 1414). 1 Thl. Salz löst sich in 8 Thln. Wasser von 19° (BISCHOFF, WALDEN). — $Rb.C_4H_5O_6 + 1/2H_2O$. Spec. Gew. = 2,399; Krystallform: WYRUBOW, *J.* 1885, 1374. — $Rb_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. Spec. Gew. = 2,584; Krystallform: WYRUBOW. — $Na.Rb.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [6] 9, 236. — $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Verdünnt man eine Lösung des Salzes in HCl mit Wasser (80 ccm auf 1 g Salz), erhitzt zum Kochen, übersättigt mit siedendem NH_3 und säuert sofort mit verdünnter siedender Essigsäure an, so krystallisirt das Salz nach einigen Tagen in kleinen, triklinen (HINTZE, *J.* 1884, 462) Prismen aus (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 199). 1 Thl. des Salzes löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers (KEKULÉ, ANSCHÜTZ). 100 g Eisessig lösen bei 18° 0,028 g und bei 100° 0,085 g Salz (PRZ.). — $Ba.C_4H_4O_6$ (bei 100°). Rhombische Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser (T.). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 110°). Rhombische Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.). — $Cd.C_4H_4O_6$ (bei 120°). Rhombische Prismen (T.). — $Tl.C_4H_5O_6$. Spec. Gew. = 3,518; Krystallform: WYRUBOW. — $Tl_2.C_4H_4O_6$. Trikline Krystalle; spec. Gew. = 5,11 (WYRUBOW). — $Na.Tl.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Krystallform: WYRUBOW, *J.* 1885,

1374. — $Pb.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser (PRZYBYTEK). — $Ag_2.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag.

Diacetylmesoweinsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoweinsäurediäthylester und Acetylchlorid (TANATAR). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 48°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

3. Säuren $C_5H_8O_6$.

1. ***βγ-Dioxyglutarsäure, 2,3-Pentandioldisäure*** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 2½stündigem Kochen von βγ-Dibromglutarsäure (aus Glutakonsäure $CO_2H.CH_2.CH:CH.CO_2H$ mit Brom bereitet) mit Wasser und $CaCO_3$ (KILIANI, *B.* 18, 2517). Man behandelt die Lösung mit Oxalsäure und dann mit Ag_2O. — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — Das Kalksalz ist gummiartig, leicht löslich in Wasser.

2. ***αγ-Dioxyglutarsäure, 2,4-Pentandioldisäure*** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von Dioxypropenyltricarbonsäure auf 120° (KILIANI, *B.* 18, 2516). $(OH)_2C_3H_3(CO_2H)_3 = C_5H_8O_6 + CO_2$. Man versetzt das Produkt mit Wasser und $CaCO_3$, fällt die Lösung durch Kalkwasser und zerlegt das Kalksalz durch Oxalsäure. — Prismen oder Nadeln. Beginnt gegen 106°, unter Wasserverlust, zu erweichen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ca.C_5H_6O_6 + 3H_2O$. Krystallrinden. Schwer löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$.

3. ***Dimethylolpropandisäure*** $CO_2H.C(CH_2.OH).CO_2H$.

Dimethoxyldimethylmalonsäure $C_7H_{12}O_6 = (CO_2H)_2C(CH_2.OCH_3)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben Methendimalonsäureester, bei der Einwirkung von Monochlormethyläther auf Natriummalonsäureester (KLEBER, *A.* 246, 102). $3C_3HNaO_4(C_2H_5)_2 + 3CH_2Cl.O.CH_3 = C_7H_{10}O_6(C_2H_5)_2 + C_7H_4O_8(C_2H_5)_4 + 3NaCl + CH_3.OH$. — *D.* Man lässt 160 g Malonsäurediäthylester mit 23 g Natrium und 1500 g Ligroïn (Siedep.: 70—90°) bis zu vollendeter Umsetzung stehen und fügt dann 80,5 g Chlormethyläther hinzu. Man versetzt, nach beendeter Umsetzung, mit Wasser, hebt das Ligroïn ab und destillirt die über Glaubersalz entwässerte Ligroïnlösung aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Natriumäthylat versetzt, das ausgeschiedene Natriumsalz abgehoben und das Filtrat destillirt. Hierbei geht schließlich Dimethoxyldimethylmalonsäureester über. — Trikline Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 136—138°; allmählich erwärmt, bei 120°, unter Abspaltung von CO_2 und $CH_3.OH$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, Holzgeist und Methoxylmethakrylsäure. Reducirt, beim Erwärmen, Silberlösung unter Spiegelbildung.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_6 = C_7H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure. — Oel. Siedep.: 238—243° (KLEBER, *A.* 246, 102).

4. ***Itaweinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450; WILM, *A.* 141, 31). Beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 346). — Glasige, amorphe Masse, zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Itabrenztraubensäure. — $Ca.C_5H_6O_6 + ½H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_6O_6$ (bei 110°). Löslich in Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6 + H_2O$. Monokline Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_6$. Reichlich löslich in Wasser.

5. ***Citraweinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ mit Baryt (CARIUS, *A.* 129, 164). Beim Erhitzen von Oxycitrakonsäure $C_5H_6O_5$ für sich oder mit Wasser auf 120°, ebenso aus oxycitrakonsauren Salzen und Wasser bei 120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 432). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Chlorcitramalsäure mit 10 Thln. Wasser 12 Stunden lang auf 110—120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 88). — Amorph, zerfließlich. Wird bei längerem Stehen krystallinisch. Die sauren Alkalisalze sind amorph.

$Ba.C_5H_6O_6$ (bei 100°). Körnig-krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich, beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung, amorph aus. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, der beim Kochen körnig wird. — $Pb_2.C_5H_4O_6 + H_2O$. — Das Silbersalz löst sich reichlich und unzersetzt in kochendem Wasser. Seine Lösung in NH_3 scheidet aber, beim Kochen, Silber ab.

4. Säuren $C_6H_{10}O_6$.

1. ***Adipoweinsäure.*** *B.* Aus Dibromadipinsäure und Wasser bei 150° (GAL, GAY-LUSSAC, *Z.* 1870, 410). — Klinorhombische Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether;

viel leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. Das saure Kaliumsalz ist schwer löslich.

2. ***Dioxyadipinsäure.*** *B.* Aus Dibromadinpinsäure (aus Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$) und Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 267). — Syrup, löslich in Weingeist und Aether. — $Ba.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ (bei 100°). Zerfließliches Krystallpulver.

3. ***Dioxyadipinsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erwärmen des Anhydrides des Erythrits mit wasserfreier Blausäure auf 50—55° (PRZYBYTEK, *B.* 17, 1094; *Ж.* 18, 428). $C_4H_6O_2 + 2CNH = C_4H_6(OH)_2(CN)_2$. — *D.* Man erhitzt Erythritdichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$ (S. 263) mit KCN und Alkohol von 80% (5 Thle. auf 1 Thl. $C_4H_8Cl_2O_2$) 4—6 Tage lang, im Rohr, auf 100°, filtrirt von KCl ab und kocht das Filtrat 5—7 Tage lang mit Kali. Dann wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Essigsäure angesäuert und die Lösung partiell durch Bleiacetat gefällt, wobei die ersten Niederschläge entfernt werden. Das Bleisalz zerlegt man durch H_2S, in Gegenwart von H_2O, verdunstet die wässerige Lösung bei 40° bis zum Syrup, aus welchem, durch Alkohol, Beimengungen gefällt werden (PRZ.). — Krystallisirt schwer. Optisch-inaktiv. Sehr leicht löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt, bei starkem Erhitzen, Geruch nach gebranntem Zucker. Wird durch Penicillium glaucum nicht verändert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° bis 170° entsteht eine isomere Säure, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist.

Salze: PRZYBYTEK, *Ж.* 18, 429. — $K.C_6H_9O_6$. Kleine, zerfließliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_6H_8O_6 + 2H_2O$ (?). Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cd.C_6H_8O_6 + 4H_2O$. Mikroskopische Krystalle; schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_6H_8O_6 + 2H_2O$. Amorpher, unlöslicher Niederschlag.

4. ***Dioxypropylmalonsäure, 4,5-Pentandiolsäure-2-Methylsäure*** $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von Dibrompropylmalonsäure $C_3H_5Br_2.CH(CO_2H)_2$ (aus Allylmalonsäure und Brom bereitet) mit Baryt oder mit Ag_2O (HJELT, *A.* 216, 58). — Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, zum Theil in das Anhydrid $C_6H_8O_5$ über, welches aber, beim Erwärmen mit Baryt, sich wieder in die Säure umwandelt. — $Ba.C_6H_8O_6$ (bei 110°). Amorph; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_6H_8O_6$. Flockiger Niederschlag.

Das **Anhydrid** $C_6H_8O_5$ liefert, beim Neutralisiren mit $BaCO_3$, ein amorphes Salz $Ba(C_6H_7O_5)_2$ (bei 110°).

5. ***Dimethylweinsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ CH_3.C(OH).CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure, neben Milchsäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 315). $2C_3H_4O_3 + H_2 = C_6H_{10}O_6$. — *D.* Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granulirtes Zink und nach je 24 Stunden auf frisches Zink gegossen, so lange sich noch Salze abscheiden. Letztere werden mit Wasser behandelt, wodurch milchsaures Zink in Lösung geht, das dimethylweinsaure Salz aber ungelöst bleibt. Syrup. — $K.C_6H_9O_6$. Kleine sechsseitige Tafeln oder Krusten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.C_6H_8O_6$. Lange Nadeln. — $Ba.C_6H_8O_6 + 3^1/_2H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — Das charakteristische Calciumsalz ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

6. ***Dimethyltraubensäure*** $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ CH_3.C(OH).CO_2H \end{matrix} + H_2O$. *B.* Das Nitril (s. d.) entsteht aus Diacetyl und Blausäure (von 18%) (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 208). Man lässt das Nitril 24 Stunden lang mit höchst konc. Salzsäure stehen, erwärmt dann kurze Zeit am Kühler und verdunstet zur Trockne. — Große Krystalle (aus Wasser), die der Traubensäure äußerst ähnlich sind. Schmilzt bei 178—179° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $K.C_6H_9O_6$. Kleine Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8O_6 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Essigsäure. — $Ba.C_6H_8O_6 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure.

7. ***Diglykoläthylensäure*** $CO_2H.CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Triäthylenglykol $C_6H_{14}O_4$ mit Salpetersäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 351). — Syrup, erstarrt im Vakuum krystallinisch. — $K.C_6H_9O_6$. Blätter, in Wasser ziemlich löslich. — $Ca.C_6H_8O_6 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_6H_8O_6$. Krystallinisches Pulver.

8. ***Säure*** $C_6H_9ClO_6$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Unterchlorigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, in der Wärme (SCHÜTZEN-

BERGER, *J.* 1868, 508). — Giebt, beim Kochen mit Baryt, Chlorbaryum und eine syrupartige Säure $C_6H_{10}O_7$.

Bei der Einwirkung von Cl_2O auf Essigsäureanhydrid und Jod scheint anfangs auch eine Säure $C_6H_9JO_6$ zu entstehen (SCHÜTZENBERGER).

5. Säuren $C_7H_{12}O_6$.

1. ***Chinasäure*** $(OH)_4C_6H_7.CO_2H$. *V.* In den echten Chinarinden, an Kalk gebunden (HOFFMANN, *Crell's Ann.* 2, 314; VAUQUELIN, *A. ch.* [1] 59, 162). In der China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 144). Im Heidelbeerkraute (ZWENGER, *A.* 115, 108). In den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* 1, 77). Im Wiesenheu (zu 0,6%) (LOEW, *J. pr.* [2] 19, 310). — *D.* Man macerirt Chinarinden zwei bis drei Tage lang in kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalk und verdampft sie zum Syrup (BAUP, *A.* 6, 7). Das Calciumsalz wird umkrystallisirt und dann mit Oxalsäure (HESSE, *A.* 110, 334) oder mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 260) zerlegt. — Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, filtrirt und fällt das eingedampfte Filtrat mit genügend Alkohol. Das gefällte chinasaure Calcium wird in Wasser gelöst, mit etwas Bleizucker und Essigsäure gefällt und das Filtrat mit H_2S behandelt. Beim Eindampfen krystallisirt nun ein reineres chinasaures Calcium (ZWENGER).

Monokline Prismen (KNOP, *A.* 119, 327). Schmelzp.: 161,6° (kor.) (HESSE, *A.* 114, 292). Spec. Gew. = 1,637 (HENRY, PLISSON, *Berz. Jahresb.* 10, 186). Drehungsvermögen der Säure $[\alpha]_D = 46,1°$; Drehungsvermögen der Salze von $[\alpha]_D = 46,6$ (Baryumsalz) bis 51,0° (Zinksalz), im Mittel = 48,5° (MULDER, *R.* 4, 172). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 368. Lösungswärme in Wasser = — 3,045 Cal.; Neutralisationswärme (durch 1 Mol. NaOH) = 13,23 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 196). Mol.-Verbrennungswärme = 833,7 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 342). Löslich in 2,5 Thln. Wasser von 9° (HENRY, PLISSON), viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung ist linksdrehend: $\alpha j = -43,9°$ (HESSE, *A.* 176, 124); $[\alpha]_D = -44°$ (THOMSEN, *J. pr.* [2] 35, 156); Einfluss verschiedener Mengen Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Chinasäure: THOMSEN. Brechungsquotienten wässeriger Lösungen von Chinasäure und elektrischem Leitungsvermögen: EYKMAN, *B.* 24, 1297. Molekularbrechungsvermögen = 68,12 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Geht bei 220—250° in Chinid $C_7H_{10}O_5$ über. Liefert bei der trockenen Destillation: Phenol, Benzoësäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Kochen mit Wasser und PbO_2 entsteht Hydrochinon und beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon. Durch Eintropfen von Brom in wässerige Chinasäurelösung werden Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ und eine bromhaltige Säure (HESSE, *A.* 200, 237) gebildet. Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform. Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, *A.* 138, 203) oder mit Natron (HESSE, *A.* 200, 239) wird Protokatechusäure gebildet. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140—150° zerlegt unter Abscheidung von Hydrochinon und m-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entstehen Protokatechusäure und viel Benzoësäure (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 193, 197). $2C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_4 + C_7H_6O_2 + 6H_2O$. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure leicht zu Benzoësäure reducirt (LAUTEMANN, *A.* 125, 9). Beim Erhitzen von Chinasäure mit Vitriolöl entstehen CO und Hydrochinondisulfonsäure. PCl_5 liefert m-Chlorbenzoylchlorid (GRAEBE, *A.* 138, 200). $C_7H_{12}O_6 + 5PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + 5POCl_3 + 8HCl$. Beim Kochen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylchinid (s. u.); erhitzt man das Gemenge auf 240°, so resultirt Isotriacetylchinid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ resultirt Tetracetylchinasäure. — Bei der Gährung von chinasaurem Calcium durch Spaltpilze, an der Luft, wird Protokatechusäure gebildet; erfolgt die Gährung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten (LÖW, *B.* 14, 450).

Salze: BAUP; HESSE, *A.* 110, 336; CLEMM, *A.* 110, 348. — $Na.C_7H_{11}O_6 + 2H_2O$. Grofse rhombische Krystalle (C.). Löslich in ½ Thl. Wasser von 15° (B.). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Warzen (C.). — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Rhombische Blättchen. Löslich in 6 Thln. Wasser bei 16°. Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in wässerigem Alkohol. Liefert bei der trockenen Destillation etwas Brenzkatechin (ZWENGER, SIEBERT). — Doppelsalz mit Calciumacetat $C_2H_3O_2.Ca.C_7H_{11}O_6 + H_2O$. Blumenkohlartige Masse. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisiren (GUNDELACH, *B.* 9, 852). — $Sr.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Aehnelt ganz dem Calciumsalz; krystallisirt mit $15H_2O$ in Nadeln (C.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Dodekaëder (B.); krystallinische Masse (C.). — $Zn.\bar{A}_2$. Krusten (C.; ZWENGER, SIEBERT). — $Cd.\bar{A}_2$. Löslich in 230 Thln. kaltem Wasser (C.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $Pb_2.C_7H_8O_6$. Wird durch Fällen des neutralen Salzes mit NH_3 erhalten (WOSKRESENSKY; BAUP). — $Mn.\bar{A}_2$. Krusten; löslich in 200 Thln. kalten Wassers

(C.). — $Fe(C_7H_{10}O_6, C_7H_{11}O_6)$. Chromoxydfarbene, mikroskopische Blättchen (Hesse, *A.* 114, 293). — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallisirt schwer in kleinen rothen Warzen (C.). — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blassblaue, breite Nadeln. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (B.). — $Cu.C_7H_{10}O_6 + 2H_2O$. *D.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit etwas Barytwasser (Liebig, *A.* 6, 17); durch Versetzen von chinasaurem Calcium mit Kupferacetat (B.). — Sehr kleine, grüne glänzende Krystalle. Löslich in 1150—1200 Thln. Wasser von 18° (B.). — $Ag.\bar{A}$. Warzen.

Aethylester $C_9H_{16}O_6 = C_7H_{11}O_6.C_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (Hesse). — Zähflüssige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Schmeckt sehr bitter.

Triacetylchinid $C_{13}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_7\langle{}^{O}_{CO}$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 10 g Chinasäure mit 70 ccm Essigsäureanhydrid (Erwig, Königs, *B.* 22, 1458). Man verjagt das überschüssige Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand mit absol. Alkohol und wäscht ihn dann mit wenig kalten Aethers. — Trimetrische (Muthmann, *B.* 22, 1459), stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, kaum in CS_2 und in kalter Sodalösung.

b. ***Isoderivat.*** Beim Erhitzen von 1 Thl. Chinasäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 240—250° (Erwig, Königs, *B.* 22, 1460). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 139°. Verhält sich wie das α-Derivat.

Tetracetylchinasäure $C_{15}H_{20}O_{10} = (C_2H_3O_2)_4.C_6H_7.CO_2H$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von 5 g Chinasäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengroſsen Stückchen $ZnCl_2$ (Erwig, Königs, *B.* 22, 1461). Man verjagt das Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand mit absol. Alkohol, wäschst ihn dann mit der 3—4 fachen Menge Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Die abgehobene Sodalösung wird sofort mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die mit Wasser gewaschene und über $CaCl_2$ entwässerte Aetherlösung. — Zäher Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 130—136°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in CS_2, ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Soda. Die Salze sind meist leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$. Spieſse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tetracetylchinasäureäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = (C_2H_3O)_4C_7H_7O_6.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Chinasäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (Fittig, Hillebrand, *A.* 193, 194). Aus tetracetylchinasaurem Silber und C_2H_5J (Erwig, Königs, *B.* 22, 1462). — Blättchen (aus siedendem Wasser); rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 135°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Aether. Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser.

Chinid $C_7H_{10}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chinasäure auf 220—250° (Hesse, *A.* 110, 335). Das Produkt wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 198° (Eykman, *B.* 24, 1297). Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in verdünntem Alkohol. Reagirt neutral. Geht, mit Basen in Berührung, in Chinasäure über. Inaktiv.

Beim Zersetzen von chinasaurem Kalk (dargestellt durch Kochen von Chinid mit Kalkmilch), mit verd. Schwefelsäure entsteht eine inaktive Chinasäure (Eykman).

2. ***Dioxydimethylglutarsäure, 2, 4-Dimethyl-2, 4-Pentandioldisäure*** $CH_2[C(OH, CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Beim Eintragen von Dibrom-s-Dimethylglutarsäureanhydrid in abgekühlte Natronlauge (von 10%) (Auwers, Jackson, *B.* 23, 1614; Auwers, Kauffmann, *B.* 25, 3244). Bei 2—3 stündigem Kochen des entsprechenden Anhydrids $C_7H_8O_4$ (s. u.) mit Kalilauge (Zelinsky, *B.* 24, 4011). — Trikline (Prendel, *B.* 24, 4015) enantiomorphe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. — $Ba.C_7H_{10}O_6 + 2^1/_2H_2O$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_5 = CH_3.\dot{C}(CO_2H).CH_2.\dot{C}(OH).CH_3$ (O———CO). *B.* Beim Stehen des entsprechenden Nitrils $C_7H_{10}N_2O_2$ mit HCl (spec. Gew. = 1,19) (Zelinsky, *B.* 24, 4008). Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Aus der Säure $C_9H_7BrO_4$ (Schmelzp.: 197°) und Natronlauge bei 0° (Auwers, Kauffmann, *B.* 25, 3243). — Groſse, trimetrische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189—190°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether. Wird durch Erwärmen mit Alkalien nicht in die Säure $C_7H_{12}O_6$ übergeführt. Geht bei der Destillation in das Anhydrid $C_7H_8O_4$ über. — $Ba(C_7H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Seidenartige Nadeln.

Anhydrid $C_7H_8O_4 = CH_3.\overset{CO}{\dot{C}}.CH_2.\overset{O}{\dot{C}}.CH_3$ (Brücke O——CO). *B.* Bei der Destillation des Anhydrids $C_7H_{10}O_5$ (ZELINSKY, *B.* 24, 4010). — Kryställchen. Schmelzp.: 104—105°; Siedep.: 235 bis 260°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in heifsem Wasser. Geht, durch Erhitzen mit Kali, in die Säure über.

6. Suberoweinsäure (Dioxykorksäure) $C_8H_{14}O_6$. *B.* Aus Dibromkorksäure und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). — Amorph.

Diäthyläthersäure $C_{12}H_{22}O_6 = (C_2H_5O)_2.C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* 18, 819). Man verdunstet die filtrirte Lösung und behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die hinterbliebene freie Säure in Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in koncentrirten Salzlösungen. — $Ag_2.\bar{A}$. Schlammiger Niederschlag.

7. Säure $C_9H_{16}O_6$.

Dioxydipropylmalonsäure, 2,6-Heptandiol-4,4-Dimethylsäure $[CH_3.CH(OH).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Diallylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *A.* 216, 67). $(CH_2:CH.CH_2)_2.C(CO_2H)_2 + 2HBr = (CH_3.CHBr.CH_2)_2.C(CO_2H)_2 = C_9H_{12}O_4 + 2HBr$.

Das **Anhydrid** (**Nonodilakton**) $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_3.CH.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ (mit O-Brücken) krystallisirt in rhombischen (?) Nadeln (aus konc. HBr). Schmelzp.: 105—106° (HJELT). Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht und unverändert löslich in kochendem. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral. Löst sich unzersetzt in warmer Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Beim Lösen in Barytwasser entsteht das Salz $Ba.C_9H_{14}O_6$, das aber, beim Kochen, in $BaCO_3$ und das Anhydrid $C_8H_{14}O_3$ einer Säure $C_8H_{16}O_4$ zerfällt.

Säure $C_9H_{14}Br_2O_6$. Das **Anhydrid** (**Dibromnonodilakton**) dieser Säure $C_9H_{10}Br_2O_4 = \begin{matrix} CH_2Br.CH.CH_2 \\ CH_2Br.CH.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ (mit O-Brücken) entsteht beim Behandeln von Diallylmalonsäure mit Brom (HJELT, *A.* 216, 61). — Das **Anhydrid** krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol. Reagirt neutral. Neutralisirt, bei Siedehitze, 4 Mol. Natron. Liefert, beim Behandeln mit Baryt, erst das Baryumsalz einer Säure $C_9H_{16}O_8$, das aber, beim Kochen mit Wasser, in $BaCO_3$ und das Anhydrid $C_8H_{14}O_5$ einer Säure $C_8H_{16}O_6$ zerfällt.

8. Dioxysebacinsäure $C_{10}H_{18}O_6$. *B.* Beim Kochen von Dibromsebacinsäure mit Wasser und Silberoxyd (CLAUS, STEINKAULER, *B.* 20, 2888). — Körner oder Warzen. Schmelzp.: 130°. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, wenig in Aether. Unlöslich in Benzol und $CHCl_3$. — $Na_2.C_{10}H_{16}O_6$ (bei 120°). Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

9. Säure $C_{11}H_{20}O_6$ s. Aceton.

10. Lithobilinsäure $C_{30}H_{58}O_6$. *V.* Neben Lithofellinsäure in den orientalischen Bezoaren (ROSTER, *J. Th.* 1879, 244). — *D.* Die rohe, aus Alkohol umkrystallisirte, Lithofellinsäure wird an Natron gebunden und die warme, wässerige Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ versetzt. Hierbei scheidet sich lithobilinsaures Baryum harzig aus. Dasselbe wird umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, mäfsig leicht in Aether. Rechtsdrehend. Färbt sich mit koncentrirter warmer Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. — $Ba(C_{30}H_{57}O_6)_2 + 6H_2O$. Monokline Krystalle (GRATTAROLA, *J.* 1880, 831). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol (R., *B.* 12, 1926).

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

I. Säuren $C_4H_4O_6$.

1. ***Methantricarbonsäure (Methenyltricarbonsäure, Formyltricarbonsäure, Propandisäure-Methylsäure)*** $CH(CO_2H)_3$. Die freie Säure existirt nicht, und auch Salze derselben scheinen nicht existenzfähig zu sein. Man kennt nur einen Ester der Säure, und dieser zerfällt durch Säuren oder Alkalien, sogar beim Verseifen durch Kali bei 0°, in Alkohol, CO_2 und Malonsäure. $C_4H_4O_6 = CO_2 + C_3H_4O_4$.

Triäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_4HO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Chlorameisensäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 32). — Zur Darstellung des Triäthylesters erwärmt man (aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällten) Natriummalonsäureester mit einem Gemisch aus Benzol und Chlorameisenester und destillirt das Produkt unter vermindertem Druck. — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 29°. Siedep.: 253°; spec. Gew. = 1,10 bei 19°/15° (C., G.). Siedep.: 137—138° bei 17 mm (MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 476); 149—150° bei 27 mm (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 9, 221). Löslich in verd. Alkalien und in Soda. Nimmt leicht Chlor auf und bildet Chlormethenyltricarbonsäuretriäthylester $CCl(CO_2.C_2H_5)_3$, der bei 210° (bei 140 mm) siedet (CONRAD, *B.* 14, 618). Liefert mit Natriumäthylat das Salz $Na.C_{10}H_{15}O_6$.

Nitroderivat $C_{10}H_{15}NO_8 = C(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Beim Auflösen von Methenyltricarbonsäureester in höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 9, 220). — Flüssig. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen 3 Mol. $BaCO_3$.

Nach PFANKUCH (*J. pr.* [2] 6, 99) soll aus Cyanoform und HCl die in Nadeln krystallisirende Methenyltricarbonsäure entstehen. — $Na_3.C_4HO_6$ (bei 100°). — $Ag_3.C_4HO_6$. — Nach CLAUS (*B.* 9, 225) existirt das Cyanoform nicht, und damit ist auch die Bildung von Methenyltricarbonsäure aus diesem Körper problematisch.

2. ***Oxaloxyessigsäure, Butanolondisäure*** $CO_2H.CO.CH(OH).CO_2H$. **Aethoxyloxalessigsäure-Diäthylester** $C_{10}H_{16}O_6 = CO_2C_2H_5.CO.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man übergiefst Natriumäthylat (bereitet aus 9 g Natrium) mit absol. Aether, fügt (70 g) Oxalsäurediäthylester und dann (51 g) Aethylätherglykolsäureäthylester hinzu (W. WISLICENUS, SCHEIDT, *B.* 24, 433). — Oel. Siedep.: 155—156° bei 17 mm. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tief violett. Verbindet sich, in wässeriger Lösung, direkt mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Eisessig und Phenylhydrazin entsteht Phenylhydrazon-Ketophenylpyrazoloncarbonsäure-Aethylester.

2. Aethenyltricarbonsäure, Butandisäure-2-Methylsäure $C_5H_6O_6 = (CO_2H)_2.CH.CH_2.CO_2H$.

B. Beim Stehen einer mit Salzsäure gesättigten Lösung von Cyanbernsteinsäurediäthylester in absol. Alkohol (HALLER, BARTHE, *A. Ch.* [6] 18, 284; vgl. ORLOWSKY, *Ж.* 9, 278). Beim Behandeln von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 214, 71). $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4 + 5KHO = K_3.C_5H_3O_6 + 4C_2H_6O + K_2CO_3$. Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Chloressigsäureäthylester (BISCHOFF, *A.* 214, 38; vgl. FULL, *B.* 12, 752). — Prismen. Schmelzp.: 159° (F.), dabei in CO_2 und Bernsteinsäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wenig löslich in kochendem Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 571. — Das Kaliumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. — $Ca_3.\bar{A}_2$. Glasige Masse, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (BISCHOFF). — $Zn_3.\bar{A}_2$. Durchsichtige Krystalle. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem (B.). — $Ag_3.C_5H_3O_6$ bei 100°. Amorpher Niederschlag (FULL, *B.* 12, 2112).

Triäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$. *D.* Die Lösung von 6,9 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit 48 g Malonsäureester und dann mit 37 g Chloressigester versetzt (BISCHOFF). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 278,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0952 bei 20°/4° (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 634). Siedep.: 267° (kor.) bei 750 mm; 156—158° bei 15 mm (H., B.). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Giebt mit Natriumäthylat: $C_5H_2NaO_6(C_2H_5)_3$. Mit Jod entsteht Butonhexacarbonsäureester $C_{10}H_4O_{12}(C_2H_5)_6$.

Chloräthenyltricarbonsäuretriäthylester $C_{11}H_{17}ClO_6 = (CO_2.C_2H_5)_2.CCl.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aethenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *A*, 214, 44). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, fast quantitativ in CO_2, Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit wässerigem Kali entstehen CO_2 und inaktive Aepfelsäure und beim Verseifen mit alkoholischem Kali Aethoxyläthenyltricarbonsäure $C_2H_5O.C_5H_5O_6$. Liefert, mit Natriummalonsäureester, Propargylpentacarbonsäureester $C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$.

3. Säuren $C_6H_8O_6$.

1. ***Carboxylglutarsäure, Pentandisäure-2-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Entsteht, neben Pentantetracarbonsäuretetraäthylester, wenn man eine Lösung von (2,5 g) Natrium in absol. Alkohol mit (18 g) Malonsäurediäthylester und (18,5 g) β-Brompropionsäureäthylester versetzt und das Gemisch ½ Stunde lang kocht (EMERY, *B.* 24, 282). — Flüssig. Siedep.: 161° bei 12—13 mm; spec. Gew. = 1,0808 bei 20°/4°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Glutarsäure.

2. ***Tricarballylsäure, Pentandisäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *V.* In unreifen Runkelrüben (LIPPMANN, *B.* 11, 707), nicht in der frischen Rübe (LIPPMANN, *B.* 12, 1649), aber in den Niederschlägen der Verdampfungsapparate in Zuckerfabriken. — *B.* Aus Akonitsäure $C_6H_6O_6$ und Natriumamalgam (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 188). Beim Zerlegen von Allyltricyanid mit Kali (SIMPSON, *A.* 136, 272). Beim Kochen von α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ (CLAUS, *A.* 170, 131), β-Chlor-α-Crotonsäureester $CH_3.CCl:CH.CO_2.C_2H_5$ (CLAUS, *A.* 191, 63) oder β-Chlor-β-Crotonsäureester (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1089) mit alkoholischem K(CN) und Zerlegen des Produktes mit Kali. Aus (14 g) Malonsäurediäthylester, (1,9 g) Natrium, gelöst in (50 g) Alkohol, und (14 g) Fumarsäurediäthylester und Kochen des Produktes mit verd. HCl (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, *B.* 24, 2889). Bei der Oxydation von Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (SCHREDER, *A.* 177, 292). Beim Zerlegen des Acetyltricarballylsäureesters mit Kali oder Baryt (MIEHLE, *A.* 190, 322). $C_8H_{10}O_7 + H_2O = C_6H_8O_6 + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). Isoallylentetracarbonsäure $C_7H_8O_8$ zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Tricarballylsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2164). Bei der Oxydation von Diallylessigsäure mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, *A.* 201, 53). Beim Kochen von Citrazinsäure mit Zinn und Salzsäure (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2692). $C_6H_5NO_4 + H_2 + 2H_2O = C_6H_8O_6 + NH_3$. — *D.* Man behandelt Akonitsäure mit Natriumamalgam, fällt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (WICHELHAUS, *A.* 132, 62; EMERY, *B.* 22, 2920). Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Aether. — Rhombische Krystalle (SIMPSON, *J.* 1865, 395). Schmelzp.: 166°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 40,52 Thle. Säure (DESSAIGNES). Molek. Verbrennungswärme = 517,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 209). Neutralisationswärme durch Kali: MASSOL, *Bl.* [3] 7, 345. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 563; WALKER, *Soc.* 61, 707. Liefert, bei der Destillation mit P_2S_3, Thiophten $C_6H_4S_2$.

Salze: GUINOCHET, *B.* 23 [2] 146. — $NH_4.C_6H_7O_6 + (NH_4)_2.C_6H_6O_6$. Blättchen. — $(NH_4)_3.C_6H_5O_6 + H_2O$. — $Li_3.C_6H_5O_6 + 2H_2O$. — $Na.C_6H_7O_6 + H_2O$. — $Na_2.C_6H_6O_6 + 2H_2O$ (?) (SIMPSON). Hält $1H_2O$ (G.). — $Na_3.C_6H_5O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_6H_7O_6$ (CLAUS, *A.* 170, 133). — $K_2.C_6H_6O_6$ (bei 100°) (CLAUS). — $K.C_6H_7O_6 + K_2.C_6H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K_3.C_6H_5O_6 + H_2O$. — $Mg_3(C_6H_5O_6)_2 + 3H_2O$. — $Ca.C_6H_6O_6 + H_2O$. — $Ca_3(C_6H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser (S.). Hält $3H_2O$ (GUINOCHET). — $Ba.C_6H_6O_6$ (CLAUS). Syrup, wird durch Alkohol flockig gefällt. — $Ba_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ (HLASIWETZ, *J.* 1864, 396). Hält $7H_2O$ (G.). Wenig in Wasser lösliches Pulver. — $Zn_3(C_6H_5O_6)_2 + 1$ und $2H_2O$. — $Al.C_6H_5O_6 + \frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag, durch Fällen des Natriumsalzes mit Bleizucker. Auch die freie Säure giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. — $Cr.C_6H_5O_6 + \frac{1}{2}Cr_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag $Fe_3(C_6H_5O_6)_2(OH)_3$ (?), der beim Kochen gelatinirt, dabei in $Fe(C_6H_5O_6)$ (?) übergehend. — $Ni_3(C_6H_5O_6)_2 + 5$ und $3H_2O$. — $Co_3(C_6H_5O_6)_2 + 4H_2O$ und $+ H_2O$. — $Cu_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$. — $Ag_3.C_6H_5O_6$.

Trimethylester $C_9H_{14}O_6 = C_3H_5(CO_2.CH_3)_3$. Flüssig. Siedep.: 150° bei 13 mm; spec. Gew. = 1,18221 bei 20°/4° (EMERY, *B.* 22, 2922).

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. Siedep.: 295—305° (SIMPSON, *A.* 136, 273).

Triisoamylester $C_{21}H_{38}O_6 = C_6H_5O_6(C_5H_{11})_3$. Siedet oberhalb 360° (SIMPSON).

Glycerintricarballylsäure $C_9H_{14}O_8$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Tricarballylsäure mit 2 Thln. Glycerin auf 200° (SIMPSON, *A.* 136, 274). — $Ba.C_9H_{12}O_8$ (?). Röthlich-gelbes Pulver.

Chlorid $C_6H_5Cl_3O_3 = C_3H_5(COCl)_3$. Flüssig. Siedep.: 140° bei 14 mm (EMERY, *B.* 22, 2921).

Anhydrid $C_6H_6O_5$. *B.* Aus Tricarballylsäure, beim Erhitzen im Vakuum oder beim Kochen mit Acetylchlorid (EMERY, *B.* 24, 597). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heifsem Eisessig, schwer in Aether und $CHCl_3$.

Chlortricarballylsäuretrimethylester $C_9H_{13}ClO_6 = C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$. *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und PCl_5 (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Oel. Zerfällt beim Erhitzen in HCl und Akonitsäuretrimethylester.

Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$. *B.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SABANEJEW, *Ж.* 8, 290). — Kleine Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich leicht in wässeriger Lösung.

3. ***α-Methyläthenyltricarbonsäure, 2-Methylbutandisäure-2-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Trimethyl- und Aethylester.

Trimethylester $C_9H_{14}O_6 = C_6H_5O_6(CH_3)_3$. *B.* Aus Cyanmethylbernsteinsäuredimethylester und salzsäurehaltigem Holzgeist bei 70° (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 271). — Flüssig. Siedep.: 217° bei 50 mm.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und Chloressigester (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 635). — Siedep.: 273,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0770 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Wird von Schwefelsäure zu Methylbernsteinsäure verseift.

4. ***β-Methyläthenyltricarbonsäure (Propenyltricarbonsäure, 3-Methylbutandisäure-3-Methylsäure)*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit α-Brompropionsäureäthylester (BISCHOFF, *A.* 214, 53). Beim Behandeln von β-Cyanmethylbernsteinsäureester mit alkoholischer Salzsäure (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 281). — Glänzende krystallinische Masse. Schmilzt bei 146°, dabei in CO_2 und Brenzweinsäure zerfallend. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser: CO_2, Brombrenzweinsäure und α-Bromcrotonsäure (Schmelzp.: 107—109°). Beim Kochen des Bromirungsproduktes mit konc. HCl entsteht Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. — $Ba_3.\bar{A}_2$ (bei 100°). Voluminöser, schwer löslicher Niederschlag (B.).

Methyldiäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5O.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Chlorpropionsäuremethylester (BISCHOFF)) — Flüssig. Siedep.: 267—268°; spec. Gew. = 1,079 bei 15°/4°.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 270,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0698 bei 20°/4° (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 634). Siedep.: 192,6° (kor.) bei 60 mm (BARTHE). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Wird von höchst koncentrirter Kalilauge leicht verseift, zerfällt aber beim Kochen mit Salzsäure glatt in Alkohol, CO_2 und Brenzweinsäure. Liefert, bei kurzem Stehen mit Natriumäthylat, die Verbindung $CO_2Na.C_3H_4Na.(CO_2.C_2H_5)_2$ (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2783).

Chlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester $C_{12}H_{19}ClO_6 = C_6H_4ClO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Propenyltricarbonsäuretriäthylester und Chlor bei 200° (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). — Oel. Siedep.: 287—288° bei 770 mm. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Mesakonsäure, Citrakonsäure und Carboxymesakonsäure $C_6H_6O_6$.

5. ***Säure aus Essigsäure.*** *B.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9JO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit $CaCO_3$ entsteht eine dreibasische Säure $C_6H_{12}O_8$, die bei 140° in die feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$ übergeht (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507).

4. Säuren $C_7H_{10}O_6$.

1. ***Butantricarbonsäure, Hexandisäure-3-Methylsäure*** $CH_2(CO_2H).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester, Itakonsäurediäthylester (und Alkohol) und Kochen des Produktes mit verd. HCl (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, *B.* 24, 2895). — Prismen (aus Aceton + Benzol). Schmelzp.: 116—120°.

2. ***Aethyläthenyltricarbonsäure (Butenyltricarbonsäure, Pentansäure-2,3-Dimethylsäure)*** $C_2H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Eintragen von 58,5 g α-Brombuttersäureester in eine mit 48 g Malonsäurediäthylester vermischte Lösung von 6,9 g Natrium in 7,7 g absol. Alkohol (POLKO, *A.* 242, 114; BISCHOFF, HJELT, *B.* 21, 2091). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol, neutralisirt den Rückstand durch HCl und fällt mit $BaCl_2$. Man filtrirt (im Filtrate befindet sich Aethylbernsteinsäure) und behandelt das abfiltrirte Baryumsalz mit HCl und Aether. Bei 1½ monatlichem Stehen von 10 g Cyanäthylbernsteinsäurediäthylester mit (40 g) gesättigter, alkoholischer Salzsäure (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 256). — Glänzende Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei 141° unter Zersetzung. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwieriger in $CHCl_3$.

Salze: Polko, *A.* 242, 117. — $Ca(C_7H_9O_6)_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_7H_8O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca_3(C_7H_7O_6)_2$. Krystallinisch. — $Sr_3(C_7H_7O_6)_2 + 6H_2O$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_7H_7O_6)_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Zn_3(C_7H_7O_6)_2 + 6H_2O$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_3.C_7H_7O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser. Hält bei 100° noch $^1/_2 H_2O$.

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 184—193° bei 60 mm; spec. Gew. = 1,065 bei 17° (Polko). Siedep.: 276° bei 754,7 mm; spec. Gew. = 1,049 bei 25,5°/15° (Bischoff, Hjelt); Siedep.: 187° (kor.) bei 50 mm (Barthe).

Chlorbutenyltricarbonsäuretriäthylester $C_{13}H_{21}ClO_6 = C_7H_6ClO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester mit Chlor bei 200° (Bischoff, *B.* 23, 1936; 24, 2011). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 292°; 193° bei 13 mm. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Aethylmaleïnsäure.

3. ***α-Aethyläthenyltricarbonsäure, Pentansäure-3,3-Dimethylsäure*** $CO_2H.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chloressigester oder aus Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und C_2H_5J (Bischoff, Kuhlberg, *B.* 23, 638). — Siedep.: 281,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0673 bei 20°/4°; Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht Aethylbernsteinsäure.

4. ***α-Methyltricarballylsäure, αβγ-Butenyltricarbonsäure, 2-Methylpentandisäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. a. Fumaroïde Form. *B.* Man kocht eine alkoholische Lösung gleicher Mol. von Methylmalonsäurediäthylester, Natrium und Fumarsäurediäthylester mehrere Stunden lang, fügt darauf verd. Schwefelsäure hinzu und fraktionnirt das abgeschiedene Oel im Vakuum. Den bei 196 bis 198° bei 20 mm übergehenden Antheil kocht man 8 Stunden lang mit verd. Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich vorherrschend die fumaroïde Form ab, während die maleïnoïde Form in Lösung bleibt (Auwers, Köbner, Meyenburg, *B.* 24, 2891). Bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Cinchonsäure $C_7H_8O_6$ mit 15—20 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,96) entstehen zwei Säuren $C_7H_{10}O_6$ (Weidel, Hoff, *M.* 13, 590). Man trennt die Säuren durch Krystallisation aus Wasser. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 180° (A., K., M.); 184° (W., H). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 10, 564. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und (das Anhydrid der) α-Methylglutarsäure. — $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $Ag_3.C_7H_7O_6$. Niederschlag.

b. Maleïnoïde Form. *B.* Siehe die fumaroïde Form (Auwers, Köbner, Meyenburg, *B.* 24, 2892; Weidel, Hoff). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther. Unlöslich in Benzol. In Wasser viel löslicher als die fumaroïde Form. Geht, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200°, in die fumaroïde Form über. — $Ag_3.C_7H_7O_6$. Schweres Pulver.

Chlorbutenyltricarbonsäure $C_7H_9ClO_6 = CO_2H.CH(CH_2Cl).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{13}H_{21}ClO_6 = C_7H_6ClO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Man trägt 1 Mol. PCl_5 in eine Lösung von Cinchonsäurediäthylester in $POCl_3$ ein, erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, verjagt dann das $POCl_3$ im Vakuum und trägt den Rückstand in absol. Alkohol ein (Weidel, Hoff, *M.* 13, 589). Entsteht auch, neben Cinchonsäureester, beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cinchonsäure (W., H.). — Nicht destillirbares Oel. Beim Erhitzen mit Wasser wird Cinchonsäure regenerirt.

5. ***β-Methyltricarballylsäure, 3-Methylpentandisäure-3-Methylsäure*** $CH_3.C(CO_2H)(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus (58 g) Malonsäurediäthylester, (7,9 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und (65 g) Citrakonsäurediäthylester und Kochen des Produktes mit verd. HCl (Auwers, Köbner, Meyenburg, *B.* 24, 2894). — Prismen (aus Aceton + Benzol). Schmelzp.: 164°.

6. ***β-Dimethyläthenyltricarbonsäure, 2,3-Dimethylbutandisäure-2-Methylsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und α-Brompropionsäureäthylester (Leuckart, *B.* 18, 2346). Entsteht auch beim Uebergiefsen der Lösung von 5,4 g Natrium in 100 g absoluten Alkohol mit 61 g Propenyltricarbonsäuretriäthylester und dann mit 33,3 g Methyljodid (Bischoff, Rach, *A.* 234, 54). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verdunstet den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Krusten. Schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 156—158°. Leicht löslich in Wasser, Alko-

hol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN. *Ph. Ch.* 10, 572. Zerfällt bei 160° in CO_2, Wasser und das Anhydrid $C_6H_8O_3$ der s-Dimethylbernsteinsäure. — $Ca_3(C_7H_7O_6)_2$. Amorphes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba_3.\bar{A}_2$. Amorpher, schwer löslicher Niederschlag.

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 268—271°; 205—215° bei 125 mm; spec. Gew. = 1,0745 bei 15° (BISCHOFF, RACH). Siedep.: 273—275°; 190° bei 50—60 mm (L.); 278° (kor.); spec. Gew. = 1,0583 bei 20°/4° (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 636). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in CO_2, Alkohol und Aethylbernsteinsäure. Brom erzeugt, in der Wärme, zwei isomere Bromäthylbernsteinsäuren.

7. ***Dimethyläthenyltricarbonsäure (Isobutenyltricarbonsäure, 3,3-Dimethylbutandisäure-2-Methylsäure)*** $(CH_3)_2C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Bromisobuttersäureäthylester (LEUCKART, *B.* 18, 2350; LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 210; BARNSTEIN, *A.* 242, 127). Darstellung der Säure wie bei Aethyläthenyltricarbonsäure. — Krystallisirt schwer. Schmilzt bei 148°, dabei in CO_2 und Dimethylbernsteinsäure zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Aceton. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und CS_2. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Die wässerige Lösung zerfällt, bei längerem Kochen, völlig in CO_2 und Dimethylbernsteinsäure.

Salze: BARNSTEIN, *A.* 242, 130. — $K_3.C_7H_7O_6 + 2H_2O$. Kleine, quadratische Prismen. Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 9H_2O$. Mikroskopische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Ziemlich grofse Spiefse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Sr_3(C_7H_7O_6)_2 + 7H_2O$. Niederschlag. — $Ba_3(C_7H_7O_6)_2 + 4H_2O$. Dicker, gequollener Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_3.C_7H_7O_6$. Amorpher Niederschlag.

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 272—275°; spec. Gew. = 1,064 bei 17° (BARNSTEIN). — Riecht intensiv zwiebelartig. Siedep.: 181—185° bei 30—40 mm (L.). Siedep.: 277,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0607 bei 20°/4° (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 636). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol, CO_2 und α-Dimethylbernsteinsäure. Beim Kochen mit CH_3J und Natriumäthylat und Verseifen des erhaltenen Produktes entstehen Dimethylglutarsäure und Dimethylbernsteinsäure.

8. ***Methylpropenyltricarbonsäure, 2-Methylbutansäure-2,3-Dimethylsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und α-Brompropionsäureäthylester oder aus Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester und CH_3J (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 639). — Siedep.: 279° (kor.); spec. Gew. = 1,0661 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., V. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, s-Para- und Antidimethylbernsteinsäure.

9. ***Boheasäure.*** *V.* In geringer Menge (etwa 0,2%) im schwarzen Thee (Thea bohea) (ROCHLEDER, *A.* 63, 202). — *D.* Thee wird wiederholt (im Ganzen mit 25 Thln.) Wasser ausgekocht, die Lösung siedendheifs mit Bleizucker gefällt und das Filtrat 24 Stunden kalt stehen gelassen. Die nunmehr filtrirte Flüssigkeit giebt mit NH_3 (und Bleizucker) einen gelben Niederschlag von boheasaurem Blei. — Gelb, zerfliefslich, schmilzt bei 100° zum rothen Harz. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. — $Ba.C_7H_8O_6 + H_2O$. Wird aus der Säure, mit Barytwasser und Alkohol, als gelber Niederschlag erhalten. — $Pb.C_7H_8O_6 + H_2O$. Aus der Säure und alkoholischem Bleizucker. Weifser Niederschlag. — $Pb.C_7H_8O_6 + PbO$. Aus der Säure und ammoniakalischem Bleizucker. Gelber Niederschlag.

5. Säuren $C_8H_{12}O_6$.

1. ***1,3,5-Pentantricarbonsäure, Heptandisäure-4-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Pentan-1, 3, 3, 5-Tetracarbonsäure mit alkoholischem Kali (EMERY, *B.* 24, 284). — Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. — $Ag_3.C_8H_9O_6$. Niederschlag.

2. ***Propyläthenyltricarbonsäure, Hexansäure-3,3-Dimethylsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Aethenyltricarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat und Propyljodid (WALTZ, *A.* 214, 58). Beim Erhitzen von α-Cyanpropylbernsteinsäureester mit alkoholischer Salzsäure auf 100° (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 259). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen in CO_2 und Propylbernsteinsäure $C_7H_{12}O_4$.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°; spec. Gew. = 1,052 bei 15°/13° (WALTZ). Siedet gegen 208° bei 6 mm (B).

3. ***Aethyltricarballylsäure, Hexansäure-3,4-Dimethylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Man erwärmt Fumarsäurediäthylester mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylmalonsäurediäthylester und verseift das Produkt durch verd. HCl (AUWERS, *B.* 24, 310, 2897). — Dünne, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heifsem Aether, unlöslich in Ligroïn und Benzol. — $Ag_3.C_8H_9O_6$ (bei 100°). Niederschlag.

4. ***Methylbutenyltricarbonsäure, 2-Methylpentansäure-2,3-Dimethylsäure*** $\begin{matrix}C_2H_5.CH.CO_2H\\ CH_3.C(CO_2H)_2\end{matrix}$. **Triäthylester** $C_{14}H_{24}O_6 = C_5H_9(CO_2.C_2H_5)_3$. B. Aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester, C_2H_5ONa und Methylchlorid (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1817). Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und α-Brombuttersäureäthylester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 647). — Siedep.: 281,6° (kor.); spec. Gew. = 1,055 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M, Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Para- und Meso-Methyläthylbernsteinsäure.

5. ***Aethylpropenyltricarbonsäure, 2-Methylpentansäure-3,3-Dimethylsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und α-Brompropionsäureäthylester oder aus Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester und C_2H_5J (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 648). — Siedep.: 282,8° (kor.); spec. Gew. = 1,0608 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen Para- und Meso-Methyläthylbernsteinsäure.

6. ***Isopropyläthenyltricarbonsäure, 2(5)-Methylpentansäure-3,3-Dimethylsäure*** $(CH_3)_2.CH.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Aethenyltricarbonsäuretriäthylester, Natriumäthylat und Isopropyljodid (WALTZ). — Die freie Säure schmilzt bei 145° (HJELT, *B.* 16, 2622) und zerfällt dabei in CO_2 und Isopropylbernsteinsäure.

7. ***α-Carbonpimelinsäure, 4-Methylpentansäure-2,3-Dimethylsäure*** $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester mit α-Bromisovaleriansäureäthylester (ROSER, *A.* 220, 274). Der erhaltene Ester wird durch koncentrirtes alkoholisches Kali verseift. — Monokline (?) Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 160°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Pimelinsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba_3(C_8H_{11}O_6)_2$. Kleisterartiger Niederschlag. — $Ag_3.\bar{A}$. Niederschlag (SCHLEICHER, *A.* 267, 123).

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 276—278° (ROSER)

8. ***Methylisobutenyltricarbonsäure, 2,3,3-Trimethylbutandisäure-2-Methylsäure*** $(CH_3)_2.C(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Analog dem Methylbutenyltricarbonsäuretriäthylester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 649). — Siedep.: 284° (kor.); spec. Gew. = 1,055 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Trimethylbernsteinsäure.

Anhydrid $C_8H_{10}O_5$. Schmelzp.: 67—82° (BISCHOFF, MINTZ).

9. ***Tartrophtalsäure (Dioxyhexahydrophtalsäure)*** $C_8H_{12}O_6 + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_5$ mit Barythydrat (BAEYER, *A.* 166, 355). — Grofse Prismen, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 178—180° unter Zersetzung. Giebt, beim Erhitzen mit HJ, Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$. Tartrophtalsäure giebt mit Baryumacetat einen blätterigen Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heifsem Wasser löst. Mit Calciumacetat entsteht, erst beim Erwärmen, ein krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_{10}O_6 + H_2O$. Aus der Säure und Bleiacetat. — Nadeln.

6. Säuren $C_9H_{14}O_6$.

1. ***Propyltricarballylsäure, Heptansäure-3,4-Dimethylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$. *B.* Man erwärmt Fumarsäurediäthylester mit Natriumpropylmalonsäurediäthylester und Alkohol und erwärmt das Produkt mit verd. HCl (AUWERS, *B.* 24, 311, 2898). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 151—152°. Krystallisirt mit xH_2O in glänzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in Ligroïn und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 565. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Niederschlag.

2. ***Aethylbutenyltricarbonsäure, Hexan-3,3,4-Trimethylsäure*** $(CO_2H)_2.C(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Aethylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Brombuttersäureester (HJELT, BISCHOFF, *B.* 21, 2089; BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 650). Aus Butenyltricarbonsäureester, C_2H_5ONa und C_2H_5J (H., B.). — Leicht löslich in Wasser. Zerfällt oberhalb 150° in CO_2 und zwei isomere Diäthylbernsteinsäuren.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 1,024 bei 22,5°/15° (BISCHOFF, HJELT). Siedep.: 285,3° (kor.); spec. Gew. = 1,050 bei 20°/4° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 650). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen s-Para-, Anti-Diäthylbernsteinsäure und Monoäthylbernsteinsäure.

3. ***Methyläthylcarboxylglutarsäure, 2(5)-Methylhexansäure-4,4-Dimethylsäure*** $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester, gelöst in Alkohol, und α-Bromisobuttersäureäthylester (BISCHOFF, *B.* 24, 1053). — Schmilzt bei 166,5° unter Zerfall in Methyläthylglutarsäure und CO_2. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 575. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol u. s. w.

4. ***Isopropyltricarballylsäure, 2(6)-Methylhexansäure-3,4-Dimethylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH(CH_3)_2).CO_2H$. *B.* Aus Fumarsäurediäthylester und Natriumisopropylmalonsäurediäthylester, wie Propyltricarballylsäure (AUWERS, *B.* 24, 311, 2899). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 565. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$.

5. ***Aethylisobutenyltricarbonsäure, 3-Aethylpentansäure-2,3-Dimethylsäure*** $(CH_3)_2.C.(CO_2H).C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Analog dem Aethylbutenyltricarbonsäuretriäthylester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 651). — Siedep.: 282,3—294,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0493 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Liefert, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, a-Dimethylbernsteinsäure und kleine Mengen zweier Dimethyläthylbernsteinsäuren.

6. ***Isohexenyltricarbonsäure, 2,2-Dimethylpentansäure-3,3-Dimethylsäure*** $(C_2H_5)_2C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Bromdiäthylessigester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 651). — Siedep.: 289,3°; spec. Gew. = 1,0447 bei 20°/4°. Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht a-Diäthylbernsteinsäure.

7. ***Suberocarbonsäure*** $C_6H_{11}(CO_2H)_3$. *B.* Durch Kochen von Chlorkorksäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten Cyankorksäure durch Kali (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510; BAUER, *M.* 4, 341). — Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 14° 25,48 Thle. Säure. — $Pb_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 150°). Pulver, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker (B.). — $Fe.C_9H_{11}O_6$ (im Vakuum getrocknet). Hellbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Unlöslicher Niederschlag.

8. ***Camphoronsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2.CO_2H \\ CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Campher (KACHLER, *A.* 159, 286) oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit Salpetersäure. Sie ist ein Oxydationsprodukt der Camphersäure. — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure erhitzt man mit überschüssigem Baryt. Das ausfallende camphoronsaure Baryum wird in HCl gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt die Lösung annähernd mit Kalkmilch auf dem Wasserbade (BREDT, *A.* 226, 251; vgl. KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 175). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 136—137° (BREDT), unter theilweiser Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 403. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und gewöhnlichem Aether, schwer in absolutem Aether. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_9H_{12}O_5$. Acetylchlorid erzeugt erst das Anhydrid $C_9H_{12}O_5$ und dann das Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$. PCl_5 liefert das Chlorid $C_9H_{11}O_4.Cl$. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Aetzkalk entsteht ein Keton $C_7H_{12}O$. Schmelzendes Kali spaltet die Camphoronsäure in Isobuttersäure und CO_2. Liefert mit Königswasser zwei isomere Säuren $C_9H_{12}O_6$; mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, Essigsäure und eine Säure $C_8H_{12}O_4$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 5, 415). Bei der Oxydation durch Brom entstehen α- und β-Oxycamphoronsäure.

Salze: Kachler; Kachler, Spitzer, *M.* 6, 177. — $NH_4.C_9H_{13}O_6$. Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Camphoronsäure (K., Sp.). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2.C_9H_{12}O_6$. Wavellitartige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. — $K_2.C_9H_{12}O_6 + H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 12H_2O$. Fällt als Krystallpulver aus beim Neutralisiren einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit Kalkmilch (Bredt). Löslich in viel kaltem Wasser, weniger in heifsem. — $Ba.C_9H_{12}O_6 + H_2O$. Krystallinische Masse; erhalten durch Neutralisiren der Säure in der Kälte mit $BaCO_3$ (K., Sp.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in das unlösliche Salz $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$ und das gummiartige, lösliche Salz $Ba(C_9H_{13}O_6)_2$ (im Vakuum getrocknet). — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$. Fällt als sandiges Pulver aus (Bredt). Fast unlöslich in siedendem Wasser; löslich in Salmiak. Hält $10H_2O$ (?) K., Sp.). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (in der Kälte) (K., Sp.). — $Zn.C_9H_{12}O_6$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_9H_{12}O_6 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Verliert bei 140° $4H_2O$. Leicht löslich in heifsem Wasser (K., Sp.). — $Pb_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker (K., Sp.). — $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Fällt als lichtgrünes Pulver nieder beim Kochen der Säure mit Kupferacetat. Der Niederschlag löst sich völlig beim Erkalten. Das Filtrat von dem in der Hitze gefällten Niederschlage setzt, beim Koncentriren, ein dunkles, grünes Salz ab $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen Lösung des Calciumsalzes mit $AgNO_3$ (Bredt). Wird bei 100° wasserfrei.

Monoäthylester. *B.* Der Diäthylester zerfällt bei der Destillation in Alkohol und das bei 302° siedende flüssige Anhydrid $C_{11}H_{16}O_5$ des Monoäthylesters (Bredt, *A.* 226, 257). Nach Hjelt (*B.* 13, 797) entstehen bei der Destillation des Diäthylesters zwei Modifikationen des Anhydrids $C_{11}H_{16}O_5$. Das Destillat ist flüssig; beim Stehen im Exsiccator scheiden sich Tafeln der festen Modifikation ab. Schmelzp.: 67°. — Die andere Modifikation ist flüssig.

Diäthylester. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (Kachler). — Syrup. — Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und das Anhydrid $C_{11}H_{16}O_5$ des Monoäthylesters.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *D.* Aus dem entwässerten Silbersalz der Camphoronsäure und C_2H_5J (Bredt, *A.* 226, 256). — Flüssig. Siedep.: 301°.

Anhydrid $C_9H_{12}O_5$. *B.* Bei der Destillation von Camphoronsäure (Kachler, Spitzer, *M.* 6, 186). Das überdestillirte Produkt wird aus Aether umkrystallisirt. — Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Geht, mit Wasser in Berührung, sofort in Camphoronsäure über. Verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Ammoniak. Liefert mit Acetylchlorid das Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_9H_{11}O_4.Cl$. — $NH_4.C_9H_{11}O_5$. Entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lösung des Anhydrids $C_9H_{12}O_5$ in absoluten Aether. Entsteht auch beim Stehen von camphoronsaurem Ammoniak $C_9H_{13}O_6.NH_4$ über H_2SO_4. — Krystallpulver. Schmelzp.: 125—128°. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$. *B.* Beim Kochen von Camphoronsäure oder ihres Anhydrids $C_9H_{12}O_5$ mit Acetylchlorid (Kachler, Spitzer, *M.* 6, 190). Man verdunstet das Gemisch und wäscht den Rückstand mit Aether. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 175—176°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Camphoronsäure.

Chlorid $C_9H_{11}O_4.Cl$. *B.* Beim Kochen von Camphoronsäure oder besser von deren Anhydrid $C_9H_{12}O_5$ mit PCl_5 (Kachler, Spitzer, *M.* 6, 193). — Nadeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 130—131°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und in warmem Aether. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, in Camphoronsäure um.

9. ***Hydroxycamphoronsäure.*** *B.* Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure. Ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten (Kachler, *A.* 191, 143). — *D.* Die durch Abdampfen koncentrirte Mutterlauge der Camphersäure, welche beim Erkalten nichts mehr von dieser Säure abscheidet, wird auf freiem Feuer erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dann lässt man die Masse drei bis sechs Monate stehen, bis sie krümelig geworden ist, und zieht sie hierauf wiederholt mit kaltem Wasser aus, wobei Camphersäure ungelöst bleibt. Die wässerige Lösung erhitzt man zum Kochen und giebt Barytwasser bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu. Hierdurch wird camphoronsaures Baryum gefällt. Das Filtrat befreit man durch CO_2 vom Baryt und fällt die nöthigenfalls koncentrirte Lösung mit Kupferacetat, in der Kälte. Im Niederschlage befinden sich Hydroxycamphoronsäure und eine andere Säure

$C_7H_{10}O_5$ (?). Man zerlegt den Niederschlag des Kupfersalzes durch H_2S. Die Lösung giebt, beim Verdunsten, Krystalle von Hydroxycamphoronsäure; die in Wasser sehr leicht lösliche Säure $C_7H_{10}O_5$ (Schmelzp.: 145°) bleibt gelöst. Das Filtrat vom Kupferniederschlag giebt, beim Kochen, eine neue Fällung, die sich beim Erkalten völlig löst. Sie besteht aus dem Kupfersalze der Säure $C_9H_{12}O_7$. — Große trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Schmelzp.: 164,5°. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$, selbst in der Siedehitze, keinen Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Kupferacetat, erst beim Kochen, eine Fällung. Die Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Brom auf 120—125° entsteht Isooxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$.

$NH_4C_9H_{13}O_6$. Krystallnadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ca.C_9H_{12}O_6 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 170°). Gummiartig. — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Krystallhaut, leicht löslich in Wasser. — $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 140°). Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Weißer Niederschlag, ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

7. Säuren $C_{10}H_{16}O_6$.

1. ***Tetramethyltricarballylsäure, 2,2,4,4-Tetramethylpentandisäure-3-Methylsäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C(CO_2H)\\(CH_3)_2.C(CO_2H)\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylisoallylentetracarbonsäuretetraäthylester $C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ mit konc. Salzsäure entstehen zwei Tetramethyltricarballylsäuren, die man durch wiederholte fraktionnirte Krystallisation aus Wasser von einander trennt (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 667).

a. α-Säure. Kleine Krystallkörner (aus Benzol und Aceton). Schmelzp.: 156° (B., K.). Elektrische Leitsfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 566.

b. β-Säure. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 135° (B., K.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 566.

2. ***Propylisobutenyltricarbonsäure, 2,2-Dimethylhexansäure-3,3-Dimethylsäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C.CO_2H\\CH_3.CH_2.CH_2.\dot{C}(CO_2H)_2\end{matrix}$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer heißen Lösung von (8,6 g) Natrium in (100 ccm) absolutem Alkohol erst mit (76 g) Propylmalonsäurediäthylester und dann mit (74 g) α-Bromisobuttersäureäthylester (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1937). — Krystallwarzen. Schmilzt bei 167—168° unter Zerfall in CO_2 und zwei isomere Methylpropylglutarsäuren. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 575.

Triäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* S. die Säure (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1937). — Oel. Siedep.: 300—301°.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Dioxobernsteinsäure, Butandiondisäure $C_4H_2O_6 = \begin{matrix}CO.CO_2H\\\dot{C}O.CO_2H\end{matrix}$.

Diäthylester $C_8H_{10}O_6 = C_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man sättigt 1 Thl. dioxyweinsaures Natrium, vertheilt in 4 Thln. absoluten Alkohols, bei 0° mit Salzsäuregas, lässt 3—4 Tage stehen und verdunstet die abgegossene Flüssigkeit im Vakuum. Der Rückstand wird in trockenem Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* 25, 1976). — Orangegelbes Oel. Siedep.: 115—117° bei 12 mm; siedet fast unzersetzt bei 233—234°; spec. Gew. = 1,1873 bei 20°/4°. Die Lösung in Wasser ist farblos, offenbar in Folge der Bildung des unbeständigen Tetraoxybernsteinsäureesters $C_4H_4O_8(C_2H_5)_2$. Verbindet sich mit (2 Mol.) Phenylhydrazin zu dem Körper $C_{20}H_{22}N_4O_4$. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin resultirt Phenylhydrazinketo-Phenylpyrazoloncarbonsäureester $C_{16}H_{11}N_4O_3.C_2H_5$.

2. Aethylentricarbonsäure, Butendisäure-Methylsäure $C_5H_4O_6 = CO_2H.CH:C(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_5HO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Entsteht, neben dem Ester $C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$, aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureester (BISHOP, PERKIN, *B.* 25 [2] 746). — Oel. Siedep.: 203—205° bei 100 mm.

3. Säuren $C_6H_6O_6$.

1. ***Ketipinsäure (Diacetyldicarbonsäure, 3,4-Hexandiondisäure)*** $CO_2H.CH_2.CO.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei dreitägigem Erwärmen erst

auf 80—90°, dann auf 100° eines Gemenges von (1 Mol.) Diäthyloxalat und (2 Mol.) Aethylchloracetat mit Zink (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 184). Das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt übergiefst man mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Den aus Alkohol umkrystallisirten Aethylester der Säure zersetzt man durch 8—10tägiges Stehenlassen mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) und Fällen mit Wasser. Beim Versetzen von 2 Mol. alkoholfreiem Natriumäthylat, in Gegenwart von Aether, mit 1 Mol. Diäthyloxalat und dann mit mehr als 2 Mol. Aethylacetat (W. WISLICENUS, *A.* 246, 328). Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen, in CO_2 und Diacetyl. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn; sehr wenig löslich in Aether; etwas leichter in koncentrirter Salzsäure und in Eisessig. Nicht unzersetzt löslich in Soda. Die Salze sind sehr unbeständig.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_4O_6(C_2H_5)_2$. Flache Prismen (aus Alkohol) oder Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 76—77°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von siedendem völlig zersetzt. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, unter Abscheidung von Diacetyl. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Mit Brom entstehen die Ester $C_6H_3Br_2O_6.C_2H_5$ und $C_6Br_4O_6(C_2H_5)_2$. — $C_{10}H_{12}O_6.Ca + H_2O$ und $C_{10}H_{12}O_6.Ba + H_2O$ sind unlösliche, pulverige Niederschläge.

Tetrachlorketipinsäure (**Tetrachlorketoadipinsäure**) $C_6H_2Cl_4O_6 = CO_2H.CCl_2.CO.CO.CCl_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{10}Cl_4O_6 = C_6Cl_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Dioxychinonterephtalsäurediäthylester und Wasser (LÖWY, *B.* 19, 2394; HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1309). $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2 + Cl_{10} + 2H_2O = C_{10}H_{10}Cl_4O_6 + 2CO_2 + 6HCl$. Man saugt die erhaltene, grünlichweifse Masse ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von Ketipinsäurediäthylester in $CHCl_3$ (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 198). — Grünliche, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Siedet unter Entwickelung von HCl bei 248—250°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem NH_3 glatt in Oxamid und Dichloracetamid zerlegt. $C_{10}H_{10}Cl_4O_6 + 4NH_3 = 2C_2HCl_2O.NH_2 + C_2O_2(NH_2)_2 + 2C_2H_5.OH$.

2,5-Dibromketipinsäure $C_6H_4Br_2O_6 = CO_2H.CHBr.CO.CO.CHBr.CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_8Br_2O_6 = C_6H_3Br_2O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von Ketipinsäurediäthylester in CS_2 mit überschüssigem Brom (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 193). — Grofse Tafeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich oberhalb 70°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in CS_2, leichter in $CHCl_3$. Wird durch Sodalösung zersetzt.

Tetrabromketipinsäure $C_6H_2Br_4O_6 = CO_2H.CBr_2CO.CO.CBr_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{10}Br_4O_6 = C_6Br_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom bis zur Sättigung in eine siedende Lösung von Ketipinsäurediäthylester in CS_2 (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 195). — Glänzende Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 119°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem CS_2. Wird durch koncentrirtes, alkoholisches Ammoniak, schon in der Kälte, in Oxamid und Dibromacetamid gespalten. $C_{10}H_{10}Br_4O_6 + 4NH_3 = C_2O_2(NH_2)_2 + 2C_2HBr_2O.NH_2 + 2C_2H_5OH$. Leitet man in die siedende, ätherische Lösung des Esters nur so lange Ammoniakgas, als noch Oxamid sich abscheidet, so entstehen Oxamid und Dibromessigsäureäthylester.

2. ***Akonitsäure, 2-Pentendisäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CO_2H):CH\,CO_2H$. *V.* An Kalk gebunden in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile (BAUP, *A.* 77, 293; vgl. BRACONNOT, *A. ch.* [2] 39, 10; REGNAULT, *A.* 19, 145). Im Kraut von Delphinium consolida (WICKE, *A.* 90, 98). In Achillea Millefolium (ZANON, *A.* 58, 21; HLASIWETZ, *J.* 1857, 331). Im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, *B.* 10, 351). In Sorghum saccharatum (PARSONS, *Am.* 4, 39). Im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 12, 1650). Die Blätter von Adonis vernalis halten 10% Akonitsäure an Kalk und Kali gebunden (LINDEROS, *A.* 182, 365). — *B.* Bei kurzem Erhitzen der Citronensäure; bei längerem Kochen von Citronensäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463), rascher beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130 bis 140° (HERGT, *J.* 1873, 596) oder beim Kochen mit HBr (MERCADANTE, *J.* 1871, 597). Beim Erhitzen von Citronensäure im Rohr entsteht Citrakonsäure, neben wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). Entsteht, neben Essigsäure und Oxalsäure, beim Erwärmen von (1 Mol.) Akonitoxalsäuretriäthylester mit (6 Mol.) alkoholischem KOH (CLAISEN, *B.* 24, 126). — *D.* Je 100 g Citronensäure werden in Rundkölbchen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis das (1½ Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen besetzt ist. Man giefst den Kolbeninhalt in eine warme Schale, giebt je 15 g Wasser hinzu und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dann wird dieselbe zerkleinert

und mit alkohol- und wasserfreiem Aether überschichtet. Etwa die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (PAWOLLECK, *A.* 178, 153). HUNAEUS (*B.* 9, 1751) räth, Citronensäure einen Tag lang (im Paraffinbade) bei 140° im Salzsäurestrome zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zu verdampfen und dann wie PAWOLLECK zu verfahren. Man kocht 100 g krystallisirte Citronensäure, 4—6 Stunden lang am Kühler, mit 50 g H_2O und 100 g reiner Schwefelsäure, lässt dann erkalten, rührt das Produkt mit rauchender Salzsäure an und saugt die in rauchender HCl schwer lösliche Akonitsäure ab (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 35, 205). Man erhitzt Essigcitronensäuretriäthylester $C_2H_3O_2.C_6H_4O_6(C_2H_5)_3$ auf 250—280°, bis die theoretische Menge Essigsäure überdestillirt ist. Es hinterbleibt Akonitsäureester, den man zweimal im Vakuum rektificirt und dann durch längeres Kochen mit koncentrirter Salzsäure zerlegt (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954). — Vierseitige Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 191° (CLAISEN), dabei in CO_2 und Itakonsäure zerfallend. Dasselbe erfolgt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). Molek. Verbrennungswärme = 481,319 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 206). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 570; WALKER, *Soc.* 61, 707. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 18,62 Thle. Akonitsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 189). Löslich in 2 Thln. Weingeist (von 80%) bei 12° (BAUP, *A.* 77, 293). Leicht löslich in absolutem Aether (Unterschied von Citronensäure). Wird von Natriumamalgam in Tricarballylsäure übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu Bromtricarballylsäure und mit unterchloriger Säure zu Chlorcitronensäure. Akonitsaurer Kalk geht, bei der Gährung mit Käse, in Bernsteinsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1850, 375).

Salze: BAUP; GUINOCHET, *Bl.* 37, 519. — $(NH_4)_2.C_6H_4O_6$. Leichter löslich in Wasser als das folgende Salz; — $NH_4.C_6H_5O_6$. Warzen oder Blätter. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von 15° (vgl. BEHR). — $Li_3.C_6H_3O_6 + 2H_2O$ (G.). — $Na_2.C_6H_4O_6 + xH_2O$ (B.). — $Na_3.C_6H_3O_6 + H_2O$ (G.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 108. — $K.C_6H_5O_6$. Mikroskopische Prismen. Löslich in 11 Thln. Wasser bei 15° (B.); in 9 Thln. bei 17° (G.). — $K_2.C_6H_4O_6 + H_2O$. Löslich in 2,65 Thln. Wasser bei 16° (G.). — $K_3.C_6H_3O_6 + 2H_2O$. Zerfließliche Nadeln (G.). — $Mg_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$. Kleine verlängerte Oktaëder oder Prismen. Löslich in 9,6 Thln. Wasser bei 17° (GUINOCHET). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 539. — $Ca.C_6H_4O_6 + H_2O$. Gummiartig; sehr löslich (G.). — $Ca_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$ (BEHR). Kleine Krystalle, löslich in 99 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Eine Lösung der Säure giebt, beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser, keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure). Krystallisirt mit $3H_2O$ in schiefen Prismen, die wenig in Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung hinterlässt, beim Verdampfen in der Kälte, ein amorphes, lösliches Salz von gleicher Zusammensetzung (G.). — $Sr_3(C_6H_3O_6)_7 + 3H_2O$ (G.). — $Ba(C_6H_5O_6)_2$. Kleine, kurze Prismen. Löslich in 24 Thln. Wasser bei 17° (G.). — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2$ (bei 110°). Gallertartiger Niederschlag (CRASSO, *A.* 34, 60). Hält $3H_2O$ (G.). — $Zn_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$. Scheidet sich krystallinisch aus, beim Erhitzen einer Lösung von ZnO in Akonitsäure, im Rohr, auf 110—130°. Unlöslich in Wasser (G.) — $Cd_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$. Prismen. Löslich in 906,5 Thln. Wasser bei 17° (G.). Wandelt sich, beim Trocknen, in Blättchen um. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 11,17 Thle. Salz (REGNAULT, *A.* 19, 152). — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$(?). Flockiger Niederschlag (BUCHNER). — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2PbO + 2H_2O$. *B.* Durch längeres Kochen von akonitsaurem Ammoniak mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 180). — $Mn_3(C_6H_3O_6)_2 + 12H_2O$. — $Ni.C_6H_4O_6 + H_2O$. Hellgrüner Niederschlag, der bei längerem Kochen krystallinisch wird und in $Ni_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$ übergeht (G.). — $Co_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$. Rosenrothes Pulver, löslich in 29 Thln. Wasser von 16° (G.). — $Ag_3.C_6H_3O_6$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$ (REGNAULT, *A.* 19, 148). Dickflockiger Niederschlag; wird beim Trocknen krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. — Eisenchlorid mit Akonitsäure versetzt, wird durch NH_3 gefällt. Bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Citronensäure wird die Fällung verhindert.

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Siedep.: 270—271° (H.); 161° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954). Liefert mit starkem NH_3 Citrazinsäure $C_6H_5NO_4$ (s. Amide der Citronensäure).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Siedep.: 275° (MERCADANTE, *G.* 1, 248); 171° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN). Spec. Gew. = 1,074 bei 14° (CRASSO, *A.* 34, 59). Liefert mit wässerigem NH_3, in der Kälte, Citrazinamid $C_6H_6N_2O_3$.

Damit identisch (?) ist das Produkt aus Citronensäuretriäthylester und PCl_3 bei 100° (CONEN, *B.* 12, 1655). — Flüssig. Siedep.: 250—253° bei 250 mm; spec. Gew. = 1,1064 bei 20°/4°. Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1,45255$ (BRÜHL, *A.* 235, 20).

Trinormalpropylester $C_{15}H_{24}O_6 = C_6H_3O_6(C_3H_7)_3$. Siedep.: 195° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN).

3. ***Isoakonitsäure (Carboxylglutakonsäure)*** $CO_2H.CH:CH.CH(CO_2H)_2$ (?). *B.* Der Triäthylester entsteht beim Kochen von Dicarboxylglutakonsäuretetraäthylester mit koncentrirter Salzsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 255). $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + H_2O = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3 + CO_2 + C_2H_5.OH$. Beim Auflösen von Aethoxylpyrondicarbonsäureester in kalter verdünnter Natronlauge (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22, 1426).
$C_2H_5O.CO.C:C.OC_2H_5$
$CH<\ \ >O \quad + H_2O = CO_2 + C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$.
$C_2H_5O.CO.C.CO$

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 248°; spec. Gew. = 1,0505 bei 20°/15° (CONRAD, GUTHZEIT). Siedep.: 170—179° bei 15 mm (GUTHZEIT, DRESSEL). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Tripropylester $C_{15}H_{24}O_6 = C_6H_3O_6(C_3H_7)_3$. Siedep.: 195° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954).

4. ***Carboxymesakonsäure, Methylbutendisäure-Methylsäure*** $\begin{array}{l}CH_3.C.CO_2H\\ CO_2H.\ddot{C}.CO_2H\end{array}$. *B.* Entsteht, neben Mesakonsäure und Citrakonsäure, beim Erhitzen von Monochlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester $C_6H_4ClO_6(C_2H_5)_3$ mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). — Schmelzp.: 168°. Zerfällt beim Erhitzen in Mesakonsäure und CO_2.

5. ***1, 1, 2-Trimethylentricarbonsäure*** $(CO_2H)_2.C\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \dot{C}H.CO_2H\end{array}\right.$. *B.* Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von 16 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol und dann mit 26 g $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1186). Man verseift den Ester durch koncentrirte Natronlauge, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Der Triäthylester entsteht auch aus α-Bromakrylsäureäthylester und Natriummalonsäurediäthylester (MICHAEL, *Am.* 9, 122). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 184°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 577. Zerfällt bei 185 bis 190° in CO_2 und β-Trimethylendicarbonsäureanhydrid $C_5H_4O_3$.

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$. Dickflüssig. Siedep.: 150—162° bei 13 mm (BUCHNER, *Dissertation,* S. 104).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 276°; spec. Gew. = 1,127 bei 15° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1186).

6. *Fcis*-***1, 2, 3-Trimethylentricarbonsäure*** $CO_2H.CH\left\langle\begin{array}{l}CH.CO_2H\\ \dot{C}H.CO_2H\end{array}\right. =$

```
H    H    H
 \        /
  C    C
 / \  / \
CO2H  C  CO2H
      CO2H
```

. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylentetracarbonsäure auf 190—200° (PERKIN, *Soc.* 47, 826). — Die bei 120° getrocknete Säure schmilzt bei 150—153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Ligroïn, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. — Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser viel weniger löslich als in kaltem. — $Ag_3.C_6H_3O_6$ (bei 130°). Amorpher Niederschlag.

7. *Fcis-trans*-***s-1, 2, 3-Trimethylentricarbonsäure (Pseudakonitsäure)***

```
H    H    CO2H

 C——C
/ \  / \
CO2H  C  H
      CO2H
```

. *B.* Der Trimethylester entsteht beim Destilliren der beiden isomeren Pyrazolin-3, 4, 5-Tricarbonsäuretrimethylester im Vakuum (BUCHNER, *Dissertation,* S. 106). $CH_3O.CO.CH\left\langle\begin{array}{l}N.CH.CO_2.CH_3\\ \dot{N}.\dot{C}H.CO_2.CH_3\end{array}\right. = C_6H_3O_6(CH_3)_3 + N_2$. Beim Erhitzen von Propargylentetracarbonsäure (SCHACHERL, *A.* 229, 95; BUCHNER, WITTER, *B.* 23, 2583). $C_3H_2(CO_2H)_4 = C_6H_6O_6 + CO_2$. — Kugelig vereinigte Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. Geht, bei der Destillation, in das Anhydrid $C_6H_4O_5$ über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 903. — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird (SCH.). — $Ag_3.\bar{A}$. Niederschlag.

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$. Nadeln aus (Alkohol). Schmelzp.: 58—59°; Siedep.: 224° bei 180 mm; 158—165° bei 16 mm (BUCHNER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Anhydrid $C_6H_4O_5$ Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 189—190°; Siedep.: 266° bei 75 mm (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

8. ***Dioxydiketopentamethylencarbonsäure*** $OH.CH\langle{CO.CH.CO_2H \atop CO.CH.OH}$. *B.* Das Salz $Ba_2.C_6H_2O_6 + 4H_2O$ scheidet sich als hellgelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab, wenn man (1 Thl.) trichlordioxyamenylcarbonsaures Ammoniak mit warm gesättigtem Barytwasser (enthaltend 5 Thle. krystallisirtes Barythydrat) auf 60° erwärmt (HANTZSCH, *B.* 20, 2792). — Das Baryumsalz verliert bei 150° $4H_2O$; beim Uebergiefsen mit Essigsäure zerfällt es in CO_2 und das Baryumsalz des Dioxydiketons $C_5H_6O_4$.

9. ***Aceconitsäure.*** *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigsäureäthylester entsteht Aceconitsäureester, neben dem wahrscheinlich isomeren Citracetsäureäthylester (BAEYER, *A.* 135, 306). $3C_2H_2BrO_2.C_2H_5 + 3Na = 3NaBr + (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6 + H_3$. Bei der Destillation im Vakuum geht bei 200° das Gemenge über, das sich durch Destillation nicht trennen lässt. — Aceconitsäure krystallisirt leicht in warzenförmig vereinten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein krystallisirendes Sublimat. — Die Lösung des Calciumsalzes trübt sich beim Erwärmen. — Das Baryumsalz bildet kleine schwerlösliche Krystalle. — $Ag_3.C_6H_3O_6 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Leichter als Wasser und darin unlöslich (BAEYER).

10. ***Citracetsäure*** $C_6H_6O_6$ (?). Verseift man den rohen Aceconitsäureester (s. d.) mit Baryt, so krystallisirt zunächst aceconitsaures Baryum, in Lösung bleibt amorphes gummiartig citracetsaures Baryum $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$, das übrigens nicht rein erhalten wurde (BAEYER, *A.* 135, 310). — Die freie Citracetsäure krystallisirt nicht. — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$ (?).

4. Säuren $C_7H_8O_6$.

1. ***Aethylidenäthenyltricarbonsäure*** $CH_3.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus α-Chlorcrotonsäureester und Natriummalonsäurediäthylester (HJELT, *B.* 17, 2833). — Krystalle. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 185°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind in kaltem Wasser leicht löslich, weniger in heifsem. — $Ag_3.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_9H_{12}O_6 + 3H_2O = C_7H_7O_6.C_2H_5 + 3H_2O$. Wird beim Verseifen des Triäthylesters mit einer ungenügenden Menge Kali erhalten (HJELT). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 70°.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_5O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 285—287° (HJELT).

2. ***Diacetylmalonsäure, Diäthanoylpropandisäure*** $(CH_3.CO)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben Acetylmalonsäureester, aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid, in Gegenwart von absolutem Aether (MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 475). — Der **Diäthylester** $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$ ist flüssig und siedet unzersetzt bei 156° bei 17 mm.

3. ***Oxallävulinsäure.*** **Diäthylester** $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$. *D.* Man übergiefst (1 Mol.) trockenes Natriumäthylat mit (10 Thln.) absolutem Aether, fügt, unter Schütteln (etwas über 1 Mol.) Diäthyloxalat und dann, nach zwölf Stunden, (1 Mol.) Lävulinsäurediäthylester hinzu. Nach einigen Tagen schüttelt man, unter Kühlung, mit Wasser, hebt den Aether ab, säuert die wässerige Schicht an und schüttelt sie mit Aether aus (W. WISLICENUS, *B.* 21, 2583). — Dickliches Oel. Siedep.: 198° bei 27 mm. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt. — $K.C_{11}H_{15}O_6$. Haarfeine, glänzende Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei 180—183° unter lebhafter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüne Nädelchen (aus siedendem, absol. Alkohol). Schmilzt zwischen 190 und 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

4. ***Kaffeëlsäure.*** Im Kaffee (MULDER, VLAANDEREN, *J.* 1858, 262).

5. Säuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***Diacetbernsteinsäure, 2, 5-Hexandion-3, 4-Dimethylsäure*** ${CH_3.CO.CH.CO_2H \atop CH_3.CO.CH.CO_2H}$. *B.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim genauen Zersetzen von

Natriumacetessigester mit Jod (RÜGHEIMER, *B.* 7, 892). $2C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2J = (CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaJ$. — *D.* Trockener Natriumacetessigester wird mit reinem Aether zum dünnen Brei angerührt und mit der theoretischen Jodmenge (in gesättigter ätherischer Lösung) in kleinen Portionen versetzt (HARROW, *A.* 201, 144). Aus Natriumacetessigäther und α-Bromacetessigäther (NEF, *A.* 266, 88). Man lässt 4 Thle. des Esters mit 5 Thln. Natronlauge (von 25%) 8 Tage lang stehen, säuert dann an und schüttelt wiederholt mit Aether aus (KNORR, *B.* 22, 170). — Nadeln. Zersetzt sich bei 160°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von Wasser erst bei 140—160° zersetzt. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$. — $Ba.C_8H_8O_6$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. Scheidet sich, bei langsamem Krystallisiren, in monoklinen (MUTHMANN, *A.* 266, 88) Tafeln, bei raschem Krystallisiren in Nadeln aus. Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr unbeständig. Zerfällt bei längerem Kochen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, CO_2, Pyrotritarsäureäthylester $C_7H_7O_3.C_2H_5$ und Carbopyrotritarsäureester $C_8H_7O_5.C_2H_5$, resp. freie Carbopyrotritarsäure (HARROW). Beim Erhitzen des reinen Esters auf 170—190° erfolgt Spaltung in Isocarbopyrotritarsäureester und Alkohol. Sehr verdünnte Kalilauge bewirkt Spaltung in CO_2, Acetonylaceton und Alkohol. Koncentrirte Natronlauge verseift den Ester glatt. Beim Stehen mit Vitriolöl liefert er Carbopyrotritarsäurediäthylester. Salpetrige Säure erzeugt: 1. eine bei 152,5° unter Zersetzung schmelzende Verbindung $C_6H_8N_2O_4$ und 2. einen Körper $C_6H_9NO_3$, der bei 75° schmilzt und bei 185 bis 188° siedet (THAL, *B.* 25, 1724). Verbindet sich sehr leicht mit Basen (primären Aminen, Amidosäuren, sekundären Hydrazinen) zu Dicarbonsäuren von Pyrrolbasen, z. B. mit NH_3 zu Dimethylpyrroldicarbonsäureester $C_6H_7N(CO_2.C_2H_5)_2$. Verbindet sich mit 2,4-Toluylendiamin zu dem Ester $C_{23}H_{18}N_2O_4(C_2H_5)_4$ und, bei überschüssigem Toluylendiamin, zu dem Ester $C_{15}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Liefert mit Hydroxylamin Oxydimethylpyrroldicarbonsäureester $C_8H_7NO_5(C_2H_5)_2$ und Bis-Phenylmethylisoxazolon $C_8H_8N_2O_4$. Beim Behandeln der Natriumverbindung $C_8H_6Na_2O_6(C_2H_5)_2$ des Esters mit Jod entsteht Diacetylfumarsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$. — $C_8H_6Na_2O_6(C_2H_5)_2$. Pulver (JUST, *B.* 18, 2636).

2. ***α-Acetyl-β-Oxyhydromuconsäure, 3-Methylsäure-2,5-Heptandionsäure(?)*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.CH_2.CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natriumacetessigester, vertheilt in absol. Aether, mit γ-Bromacetessigester (NEF, *A.* 266, 83). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 65°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Sehr unbeständig. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht der Ester $C_6H_7N(CO_2.C_2H_5)_2$. — $Na.C_{12}H_{17}O_6$. Körner (aus Alkohol). Sehr wenig lölich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

3. ***Tetrahydroxyterephtalsäure*** $C_8H_{10}O_6$. *B.* Bei der Zersetzung von Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ durch überschüssige Alkalilauge (HERRMANN, *A.* 211, 650). — *D.* Siehe Isochinontetrahydrür (Chinon). Das in Alkohol unlösliche Baryumsalz löst man in Wasser, fällt mit Bleiacetat und zerlegt das Bleisalz durch H_2S. — Glänzende Blätter oder rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ba.C_8H_8O_6 + 2H_2O$. Warzenförmige Krystallaggregate. Leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein leicht beständiger, amorpher Niederschlag.

4. ***Allyläthenyltricarbonsäure, 5-Hexensäure-3, 3-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2.C(CH_2.CH:CH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht durch Einführen von Allyl in den Aethenyltricarbonsäuretriäthylester (HJELT, *B.* 16, 333). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Wird die Lösung der Säure in rauchender Bromwasserstoffsäure über KOH verdunstet, so erfolgt Umwandlung in das isomere Anhydrid der Säure $C_8H_{12}O_7$. Zerfällt bei 160° in CO_2 und Allylbernsteinsäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser unlöslich.

6. Säuren $C_9H_{12}O_6$.

1. ***αβ-Diacetglutarsäure, 3-Aethonoyl-5-Hexanonsäure-4-Methylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CH_3.CO).CH(CH_3.CO).CO_2H$. Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_9H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bromlävulinsäureäthylester und Natriumacetessigsäureäthylester (KNORR, *B.* 19, 47). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 240—250° bei 140 mm. Liefert mit NH_3 Dimethylpyrrolcarbonessigsäureester $C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2$.

2. ***Hexamethylentricarbonsäure*** $CO_2H.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$. *B.* Man vermischt die Lösung von 4 g Natrium in 60 g absol. Alkohol mit 30 g Butantetracarbon-

säureester $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ und erhitzt das Gemenge im Rohr 10 Stunden lang auf 100°. Man giebt dann Wasser hinzu, schüttelt wiederholt mit Aether und verdunstet den (mit Wasser gewaschenen und über $CaCl_2$ entwässerten) ätherischen Auszug. Den Rückstand kocht man sechs Stunden lang mit einem Gemisch aus 1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O und 2 Thln. Eisessig (MACKENZIE, PERKIN, *Soc.* 61, 174). — Blumenkohlartige Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Schwer löslich in Aether. Zerfällt bei 200° in CO_2 und trans-Hexahydroterephtalsäure.

3. ***Allylpropenyltricarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2\\ CH_3.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Propenyltricarbonsäureester, Allyljodid und Natrium (HJELT, *B.* 25, 490). — Schmelzp.: 140°. Zerfällt bei 150° in CO_2 und zwei Methylallylbernsteinsäuren.

Der **Triäthylester** siedet bei 283—285°.

4. ***Isooxycamphoronsäure.*** *B.* Aus Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und (1 Mol.) Brom bei 120—125° (KACHLER, *A.* 191, 152). — Trikline Tafeln (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642). Schmelzp.: 226°.

7. Säuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***$\alpha_1\alpha_2$-Diacetyladipinsäure (Aethylendiacetessigsäure, 2,7-Oktandion-3,6-Dimethylsäure)*** $\begin{matrix}CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3\\ \dot{C}H_2.CH(CO_2H).CO.CH_3\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben Aethylenacetessigsäureäthylester, aus (2 Mol.) Natriumacetessigsäureäthylester und (1 Mol.) Aethylenbromid (PERKIN, *Soc.* 57, 215). — *D.* Man löst 46 g Natrium in 500 g absol. Alkohol, fügt, unter Abkühlen, ein Gemisch von 190 g $C_2H_4.Br_2$ und 260 g $C_4H_5O_3.C_2H_5$ hinzu und kocht dann fünf Stunden lang. Man destillirt das Rohprodukt mit Wasser, versetzt (1 Mol.) des im Rückstande befindlichen, nicht flüchtigen Oeles mit Aether und 2 Mol. Natriumäthylat und zerlegt das ausgefällte Salz durch verd. H_2SO_4.

Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{13}O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln des Diäthylesters mit verdünnter Kalilauge (PERKIN). Man fällt die alkoholische Lösung durch verdünnte H_2SO_4. — Flüssig. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Diacetylvaleriansäureester $C_9H_{13}O_4.C_2H_5$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Bleibt bei 0° flüssig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt. Zerfällt, bei der Destillation unter vermindertem Druck, theilweise in den Ester $C_9H_{10}O_3.C_2H_5$ und $C_8H_8O_4(C_2H_5)_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht erst Diacetylbutan $(CH_3.CO)_2.C_4H_6$ und dann das Keton $CH_3.CO.C_6H_9$. Mit alkoholischem NH_3 entsteht die Verbindung $C_{14}H_{24}N_2O_4$ (s. u.). Beim Behandeln des Natriumsalzes des Diacetyladipinsäureesters mit Jod resultirt Diacetyltetramethylendicarbonsäureester $C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_6$. Amorph, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Diamidodiäthylidenadipinsäure-Diäthylester $C_{14}H_{24}N_2O_4 = \begin{matrix}CH_2.C(CO_2.C_2H_5):C(NH_2).CH_3\\ \dot{C}H_2.C(CO_2.C_2H_5):C(NH_2).CH_3\end{matrix}$ (?). *B.* Bei 36stündigem Stehen von Diacetyladipinsäurediäthylester mit sehr konc. alkoholischem NH_3 (PERKIN, *Soc.* 57, 218). — Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in heifsem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in NH_3 und Diacetyladipinsäureester.

2. ***Camphensäure*** $C_5H_{10}\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \dot{C}H.CO_2H\end{matrix}\right.$. Man kocht 20 g Camphen mit 133 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) und verdünnt mit 133 ccm Wasser. Sobald die Reaktion nachlässt, giefst man 133 ccm der Salpetersäure hinzu und kocht, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen (MARSH, GARDNER, *Soc.* 59, 649). Man dampft in einer Schale ein und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Aether um. — Krystalle. Schmilzt bei 184—185° unter Zersetzung. Zerfällt bei 300° in CO_2, Pyrocamphensäureanhydrid und Isopyrocamphensäure. — $Ba.C_{10}H_{12}O_6$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. ***Allylbutenyltricarbonsäure, 6-Hepten-3,4,4-Trimethylsäure*** $\begin{matrix}CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2\\ CH_3.CH_2.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester, Allyljodid und Natrium oder aus Allylmalonsäurediäthylester mit α-Brombuttersäureäthylester und Natrium (HJELT, *B.* 25, 488). — Schmelzp.: 123°. Beim Erhitzen auf 150° entstehen Para- und Meso-Aethylallylbernsteinsäure.

Der **Triäthylester** siedet bei 282—291° (HJ.).

8. Methyldiacetyladipinsäure, 5-Methyl-2,7-Oktandion-3,6-Dimethylsäure

$C_{11}H_{16}O_6 = \frac{CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H}{CH_3.\dot{C}H.CH(CO.CH_3).CO_2H}$. **Diäthylester** $C_{15}H_{24}O_6 = C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus (2 Mol.) Natriumacetylessigsäureäthylester und (1 Mol.) Propylenbromid (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 74). — Flüssig. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Methyldihydropentenmethylketoncarbonsäureester $C_9H_{11}O_3.C_2H_5$, Methyldihydropentendicarbonsäureester $C_8H_8O_4(C_2H_5)_2$ u. A.

9. Säuren $C_{13}H_{20}O_6$.

1. ***Hydrocampherylmalonsäure*** $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben dem Natriumsalz dieser Säure, beim Behandeln einer Lösung von Campherylmalonsäureester in wässerigem Alkohol mit Natriumamalgam, in stets sauer gehaltener Lösung (WINZER, *A.* 257, 302). — Krystallkrusten (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt, unter Verlust von CO_2, bei 178°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, theilweise in CO_2 und Hydrocampherylessigsäure.

Monoäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = C_{13}H_{19}O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen des Triäthylesters mit Natriumäthylat (WINZER). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 136—138°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Triäthylester $C_{19}H_{32}O_6 = C_{13}H_{17}O_6(C_2H_5)_3$. Dickflüssig. Siedep.: 253—255° bei 80 mm (WINZER).

2. ***2,6-Dimethyl-2,6-Diacetyladipinsäure, 3,7-Dimethylnonan-2,8-dion-3,7-Dimethylsäure*** $CH_2[CH_2.C\langle^{CH_3}_{C_2H_3O}.CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{17}H_{28}O_6 = C_{13}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Ein Gemisch aus 105 g Trimethylenbromid und 144 g Methylacetessigsäureester wird in die kalt gehaltene Lösung von 23 g Natrium in 270 g absol. Alkohol eingetragen und gut umgeschüttelt. Man erwärmt dann 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit etwas Wasser und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether Uebergegangene wird im Vakuum fraktionnirt (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 571). — Flüssig. Siedep.: 233—235° bei 50 mm; 248—252° bei 80 mm. Mischbar mit Alkohol und Aether. Beim Verseifen durch verd. alkoholisches Kali entstehen 2, 6-Dimethylpimelinsäure, 1,5-Dimethyl-1-Acetyl-capronsäure und 1, 5-Dimethyl-1, 5-Diacetylpenton.

10. *αω*-Diacetyl-*αω*-Diäthylpimelinsäure, 3,7-Diäthylnon-2,8-dion-3,7-Dimethylsäure

$C_{15}H_{24}O_6 = CO_2H.C(C_2H_5, C_2H_3O).C_3H_6.C(C_2H_5, C_2H_3O).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{19}H_{32}O_6 = C_{15}H_{22}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von 1 Mol. Trimethylenbromid mit einem vorher, in der Kälte, bereiteten Gemisch aus 1 Mol. (1 Thl.) Natrium (gelöst in 12 Thln. absol. Alkohol) und 2 Mol. Aethylacetessigsäureäthylester (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 30). Man digerirt 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol, übergiefst den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand durch Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen befreit. Man schüttelt dann mit Aether aus und destillirt, resp. fraktionnirt im Vakuum, die über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung. — Lange Nadeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 44—45°; Siedep.: 249—252° bei 45—50 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen *αω*-Diacetyl-*αω*-Diäthylpentan $C_{13}H_{24}O_2$ und *ω*-Acetyl-*αω*-Diäthylcapronsäure $C_{12}H_{22}O_3$.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Tannoxylsäure $C_7H_6O_6$.

B. Eine Lösung von Galläpfeltannin in mäfsig verdünnter Kalilauge bleibt drei bis vier Tage (in flacher Schicht) an der Luft stehen, bis sie fast undurchsichtig dunkelroth erscheint. Bleizucker erzeugt dann einen ziegelrothen Niederschlag, den man mit Essigsäure wäscht (BÜCHNER, *A.* 53, 369). — Die freie Säure ist braunroth, amorph. — $2Pb.C_7H_4O_6 + Pb(OH)_2$ (?). Ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kochender Essigsäure.

2. Säuren $C_8H_8O_6$.

1. ***Succinylbernsteinsäure (Chinontetrahydrürdicarbonsäure)*** $\frac{CH_2.CO.CH.CO_2H}{CO_2H.\dot{C}H.CO.\dot{C}H_2} = (OH)_2.C_6H_4(CO_2H)_2$ (?) (HERRMANN, *A.* 211, 306). *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäure-

ester (FEHLING, *A.* 49, 186). $2C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$. Auf reinen, alkoholfreien Bernsteinsäureester wirkt Natrium selbst bei 100° nicht ein; dagegen erfolgt Bildung von Succinylbernsteinsäureester bei Gegenwart von Alkohol (DUISBERG, *B.* 16, 133). Auch durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester entsteht Succinylbernsteinsäureester (VOLHARD, *B.* 16, 134). Bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf Bromacetessigester (WEDEL, *A.* 219, 94). $2C_4H_4BrO_3.C_2H_5 + 2C_2H_5O.Na = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$. Der Diäthylester entsteht auch beim Versetzen von Bromacetessigester mit alkoholischem Ammoniak oder besser durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Bromacetessigester in absolutem Aether (DUISBERG, *A.* 213, 149). $2C_4H_4BrO_3.C_2H_5 = C_{12}H_{16}O_6 + 2HBr$. Aus Jodacetessigsäureester und AgCN (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 182). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dioxyterephtalsäurediäthylester mit Zn und HCl (BAEYER, *B.* 19, 432). — *D.* Nach HERRMANN: Man erhitzt je 70 g Bernsteinsäureester, verdünnt mit 140 g absol. Aether, 3—4 Tage lang mit (2 Mol.) alkoholfreiem, gepulvertem Natriumäthylat und fügt dann die theoretische Menge verd. H_2SO_4 hinzu (PIUTTI, *G.* 20, 167). Ein im Becherglase befindliches Gemisch aus 1 Vol. Bromacetessigsäureäthylester und 1 Vol. käuflichem absol. Alkohol wird allmählich mit der Lösung von 1 Thl. (1 At.) Natrium in 10 Thln. absol. Alkohol versetzt (MEWES, *A.* 245, 74). Man kocht (4 g) Dioxyterephtalsäurediäthylester einige Minuten lang mit (40 ccm) Natronlauge (mit 5% NaOH), schüttelt die Lösung, nach starkem Abkühlen, 8—10 Minuten lang mit (35 g) Natriumamalgam (mit 3% Na) in einer verschlossenen Flasche und gießt die Lösung in stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure (BAEYER, NOYES, *B.* 22, 2168). — Die freie Säure gewinnt man durch Verseifen des Aethylesters mit (nicht überschüssiger) Normalnatronlauge, in der Kälte, und Fällen der Lösung erst mit CO_2 (welche den Monoäthylester niederschlägt) und dann mit HCl. Sie bildet mikroskopische Nadeln. 1 Thl. löst sich in ca. 6600 Thln. Wasser von 19,5° (B., N.). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Succinylpropionsäure $C_7H_8O_4$ (?) und von wenig Chinhydrondicarbonsäure $C_8H_6O_6$. Die trockene Säure entwickelt, bei 200°, ohne zu schmelzen, CO_2 und liefert p-Diketohexamethylen $C_6H_8O_2$. Die alkoholische Lösung der Succinylbernsteinsäure wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_6O_6(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von 9,5 g granulirtem Natrium (erhalten durch Schütteln von Natrium mit Petroleum, das auf 120° erhitzt ist) in 30 g Bernsteinsäuredimethylester, unter Zusatz einiger Tropfen Holzgeist (EBERT, *A.* 229, 52). — Schmelzp.: 152°.

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_7O_6.C_2H_5$. *B.* Siehe den Diäthylester (HERRMANN). — Grünlichweißes Krystallpulver; gelbliche Prismen (aus Aether). Schmilzt unter CO_2-Entwickelung bei 98°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt hellblau und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Succinylpropionsäureester $C_7H_7O_4.C_2H_5$. Reagirt sauer; löst sich in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$. Sehr flache Nadeln oder hellgrüne, trikline Krystalle, mit bläulicher Fluorescenz (aus Aether). Schmelzp.: 126—127°; spec. Gew. = 1,402—1,410 bei 18°/4° (HERRMANN). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Sehr wenig, aber unzersetzt, flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Löslich in 62,5 Thln. absoluten Aethers bei 17° und in 58,8 Thln. bei 20°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe; unlöslich in NH_3. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv hellblau; sie wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Ueberschüssige Kalilauge zerlegt den Ester in CO_2, Alkohol, wenig Bernsteinsäure und amorphe, schwarzbraune Säuren. Die Krystalle des Esters färben sich, beim Uebergießen, mit verdünnter Natronlauge intensiv orangeroth und mit Barytwasser orangeroth. Verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alkalisalze $\begin{matrix} CH_2.CO.CMe.CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5.CMe.CO.CH_2 \end{matrix}$ schon durch CO_2 zerlegt werden. Nicht überschüssige Normalnatronlauge zersetzt den Ester schon beim Stehen in der Kälte. Bleibt durch aufgegossenes Benzol die Luft abgeschlossen, so wird aus der Lösung, durch CO_2, unverändert gebliebener Succinylbernsteinsäureester gefällt, aus dem Filtrat davon fällt Essigsäure Succinylbernsteinsäuremonoäthylester. Filtrirt man diesen Körper ab und giebt zum Filtrate verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen Niederschlag von Succinylbernsteinsäure. Wird in die alkalische Lösung des Succinylbernsteinsäureesters Luft geleitet, so bräunt sie sich unter Sauerstoffabsorption. Essigsäure fällt nun unveränderten Ester und Succinylbernsteinsäuremonoäthylester, verdünnte Schwefelsäure scheidet Succinylbernsteinsäure (?) und p-Dioxyterephtalsäure aus. Beim Einleiten von Chlor entsteht Dichlorchinondicarbonsäureester $C_8Cl_2O_6(C_2H_5)_2$. Liefert mit Brom, bei 0°, ein krystallisirtes, sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_{12}H_{16}O_6.Br_2$ (HERRMANN, *B.* 19, 2229). Wird von

Brom in p-Dioxyterephtalsäureäthylester übergeführt. Liefert mit PCl_5 die Chloride der s-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure und p-Dioxyterephtalsäure. Lässt man Succinylbernsteinsäureester mit Alkalilauge an der Luft stehen, säuert dann an und giebt genügend Brom hinzu, so entstehen Bromanil und Tribromchinon (H.). Essigsäureanhydrid wirkt auf den Ester bei 140° nicht ein. Liefert mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat. Liefert mit Salpetrigsäureanhydrid ein Dinitrosoderivat, neben etwas HCN, Oxalsäure, p-Dioxyterephtalsäureester u. a. Körpern. Verbindet sich mit NH_3 zu dem Diimid $C_{12}H_{18}N_2O_4$. Liefert mit Hydroxylamin, in neutraler oder alkalischer Lösung, Chinondioximcarbonsäureester $C_6H_3(N.OH)_2CO_2.C_2H_5$ (s. u.). Phenylcarbimid ist, auch bei 200°, ohne Einwirkung. Beim Erhitzen von Succinylbernsteinsäureester mit p-Toluidin entsteht der Körper $C_{31}H_{33}N_3O_3$ (Schmelzp.: 263°) (Knorr, *B.* 17, 545). Phenylhydrazin erzeugt p-Benzoldishydrazo-$\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäurediäthylester.

$Na_2.(C_2H_5)_2.C_8H_4O_6$. *B.* Aus Succinylbernsteinsäureester und alkoholischem Aetznatron (Remsen, *B.* 8, 1409). Zur Lösung von Succinylbernsteinsäureester in wässeriger Natronlauge sind 2 Mol. NaOH erforderlich. Die Lösung ist gelb. — Rother krystallinischer Niederschlag. Durch koncentrirte Natronlauge wird das Salz aus der wässerigen Lösung gefällt. Es färbt sich an der Luft, unter Aufnahme von CO_2, wobei gleichzeitig Oxydation und Verseifung stattfindet. — $K.C_{12}H_{15}O_6$. Farblos (Herrmann). — $K_2.C_{12}H_{14}O_6$. Orangefarbig. — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Durch Fällen einer wässerigen Lösung der Kaliumverbindung mit Magnesiasalz (H.). — Niederschlag, der zu einer dunkelrothen, spröden, gummiähnlichen Masse eintrocknet. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Citronengelber Niederschlag; aus dem Ester und Kalkwasser (R.). — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Rosenrother Niederschlag. Kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

Dinitrosoderivat $C_{12}H_{14}N_2O_8 = \begin{matrix}(CO_2.C_2H_5).C(NO).CO.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.\dot{C}(NO).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Bei wiederholtem Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung von 1 Thl. Succinylbernsteinsäurediäthylester in 80 Thln. absoluten Aethers (Ebert, *A.* 229, 55). Der gebildete Niederschlag wird mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. — Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 113—114°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Färbt sich an feuchter Luft bald braun. Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Wird von kaltem Wasser langsam in Nitrosobernsteinsäuremonoäthylester umgewandelt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in CO_2 und α-Nitrosopropionsäureäthylester. Absoluter Alkohol wirkt erst bei Siedehitze ein und erzeugt dann Dioxyterephtalsäureester.

Diacetylderivat $C_{16}H_{20}O_8 = (C_2H_3O)_2C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinylbernsteinsäurediäthylester und Acetylchlorid bei 115—120° (Wedel, *A.* 219, 86). Entsteht leichter aus dem Natriumsalz des Diäthylesters und Acetylchlorid (Baeyer, *B.* 19, 428). — Monokline (Muthmann, *Am.* 12, 416) Krystalle. Schmelzp.: 168—169°. Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Löslich in 50 Thln. siedenden Alkohols; die Lösung fluorescirt nicht. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zerlegt in Alkohol, Essigsäure und Succinylbernsteinsäure.

Diimid $C_{12}H_{18}N_2O_4 = C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von je 1 g Succinylbernsteinsäurediäthylester mit 10 g Ammoniumacetat (Baeyer, *B.* 19, 429). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Chromgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz, leicht in Aether. Wird von Brom zu p-Diamidoterephtalsäurediäthylester oxydirt. Verbindet sich mit HCl und H_2SO_4 zu farblosen Salzen.

Chinondioximcarbonsäureäthylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_3(N.OH)_2.CO_2.C_2H_5$. ($CO_2$:N: N = 1 : 2 : 5). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Succinylbernsteinsäurediäthylester in sehr verdünnter Natronlauge mit alkalischer Hydroxylaminlösung (Jeanrenaud, *B.* 22, 1282). Man lässt 1 Stunde bei Luftabschluss stehen und fällt dann durch verdünnte Salzsäure. — Dünne Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 160°.

2. ***Diacetylfumarsäure, 3-Hexen-2,5-dion-3,4-Dimethylsäure*** $\begin{matrix}CH_3.CO.C.CO_2H \\ CH_3.CO.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{12}H_{16}O_6 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters (Just, *B.* 18, 2636). $\begin{matrix}CH_3.CO.CNa.CO_2.C_2H_5 \\ CH_3.CO.\dot{C}Na.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + J_2 = C_{12}H_{16}O_6 + 2NaJ$. Bei 12stündigem Kochen von Jodacetessigsäureester mit Silber (Schönbrodt, *A.* 253, 196). — Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 95,5—96°. Leicht löslich in Benzol.

3. ***Pektolaktinsäure*** $C_8H_8O_6 + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Entsteht, neben Gallaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge und weniger Kupferoxyd als zur völligen

Oxydation von Milchzucker erforderlich ist. Bei überschüssigem Kupferoxyd entsteht nur Gallaktinsäure. Man trennt beide Säuren durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker. Dadurch fällt nur Gallaktinsäure aus, und aus dem Filtrat wird, durch Bleiessig, Pektolaktinsäure niedergeschlagen (BOEDECKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 281). — Bräunlichgelber Syrup, der bei höherer Temperatur zu einem zerfliefslichen Firniss austrocknet. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure hält $2^1/_2 H_2O$, von denen $1^1/_2 H_2O$ bei 100° entweichen. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether. Reducirt, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die mit Barytwasser neutralisirte Säurelösung wird durch Alkohol gefällt, nicht aber eine mit Kalk neutralisirte. — $Ba.C_8H_6O_6 + 4^1/_2 H_2O$. Pulver. — $(FeO)_2.C_8H_6O_6.2Fe_2O_3 + 7H_2O$ (?). Rostfarbiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenoxydacetat.

3. Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Citronensäure (oder Akonitsäure) mit koncentrirter Salzsäure auf 190–200°, wobei die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet werden müssen (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 372). $2C_6H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2CO_2 + CO + 3H_2O$. Man verdampft den Röhreninhalt auf dem Wasserbade, lässt den Rückstand (einen Tag) stehen, bis er krystallinisch geworden ist, und entfernt durch koncentrirte Salzsäure eine syrupförmige Säure. Die zurückbleibende Dikonsäure wird aus Wasser krystallisirt. — Kleine (monokline?) Krystalle. Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 199—200°. Beginnt bei 190° zu sublimiren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind (bis auf das Zinnoxydul-, Eisenoxyd- und basische Bleisalz) leicht löslich in Wasser sind.

$(NH_4)_2.C_9H_8O_6$. Zerfliefslich. Schmelzp.: 95°. — $K_2.C_9H_8O_6$. Zerfliefslich. — $Mg.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Ca.C_9H_8O_6 + 3H_2O$. — $Sr.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $Ba.(C_9H_9O_6)_2$. Amorph, sehr leicht löslich. — $Ba.C_9H_8O_6 + 3H_2O$. Krystallkrusten, in kaltem Wasser leichter löslich, als in heifsem. Verliert erst bei 200° alles Wasser. — $Zn(C_9H_9O_6)_2 + 7H_2O$. — $Zn.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. Monokline Tafeln. — $(OH).Sn_2.C_9H_7O_6 + 4H_2O$. — $Mn.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $(OH)_2.Fe'''C_9H_9O_6$ (?). — $Co.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Ni.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_9H_8O_6 + 3H_2O$.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HERGT). — Schweres, nicht destillirbares Oel.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_6$.

1. ***Diacetyltetramethylendicarbonsäure*** $C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.C(CO_2H).CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}(CO_2H).CO.CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Versetzen des in Aether vertheilten Dinatriumsalzes des Diacetyladipinsäurediäthylesters mit (2 At.) Jod, gelöst in Aether (PERKIN, *Soc.* 51, 27). $\begin{matrix} CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}Na(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 \end{matrix} + 2J = C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2 + 2NaJ$. — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Wird bei 80° rasch wasserfrei. Schmilzt bei 210° unter Abgabe von CO_2. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

2. ***Dimethyldiketohexamethylendicarbonsäure, Dimethylsuccinylbernsteinsäure*** $CH_3.C(CO_2H)\langle\begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CO \end{matrix}\rangle C(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{14}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumsuccinylbernsteinsäurediäthylester und CH_3J (BAEYER, *B.* 25, 2122). — Schmelzp.: 72,5°. Siedet gegen 192° bei 14 mm. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Dimethyldiketohexamethylen.

Das **Phenylhydrazinderivat** schmilzt bei 207° (BAEYER).

5. Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$ — siehe Caryophyllin.

XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

I. 2, 3, 4, 5, 6-Hexanpentolsäuren $C_6H_{12}O_7$.

1. ***d-Glykonsäure (Dextronsäure)*** $OH.CH_2.(CH.OH)_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Glykose oder Rohrzucker mit Chlor (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 121) oder Brom (KILIANI, *A.* 205, 182) und Wasser. $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7$

+ 2HCl. Beim Kochen von Glykose mit $Cu(OH)_2$ und etwas Baryt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 651) oder mit rothem Quecksilberoxyd und etwas Baryt (HERZFELD, *A.* 245, 32). Bei der Gährung von Glykose durch den Pilz Mycoderma aceti, in Gegenwart von Kreide und Hefenwasser (BOUTROUX, *J. Th.* 1880, 52; BROWN, *Soc.* 49, 180). Bei der Oxydation von Dextrin (HABERMANN, *A.* 162, 297; HERZFELD, *A.* 220, 342), Amylum, Paramylum (HABERMANN, *A.* 172, 11) und Maltose (HERZFELD, *A.* 220, 347) mit Brom und Silberoxyd. Laktobionsäure zerfällt, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4, in Glykonsäure und Galaktose (E. FISCHER, MEYER, *B.* 22, 363). $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6$. Ebenso zerfällt (durch verd. H_2SO_4) Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ in Glykose und Glykonsäure (E. FISCHER, MEYER, *B.* 22, 1942). d-Mannonsäure wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser auf 140°, theilweise in Glykonsäure um (E. FISCHER, *B.* 23, 801). — *D.* Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Glykose, 5 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom, in der Kälte, stehen, bis alles flüssige Brom verschwunden ist, und erhitzt dann, bis alles freie Brom entfernt ist. Man verdünnt nun die Lösung wieder bis zum ursprünglichen Volumen, bestimmt in der Lösung den Bromgehalt und fügt, nach dem Erkalten, die zur Neutralisation des Bromwasserstoffes erforderliche Menge Bleicarbonat hinzu. Man verdampft hierauf die Lösung auf dasselbe Volumen, lässt 24 Stunden kalt stehen, filtrirt vom $PbBr_2$ ab und entfernt die letzten Spuren Brom durch Ag_2O. Das gelöste Silber wird durch H_2S gefällt, die freie Säure mit $CaCO_3$ neutralisirt und das Calciumsalz wiederholt umkrystallisirt (KILIANI, KLEEMANN, *B.* 17, 1298). Man kocht eine 10 procentige wässerige Glykoselösung mit HgO, solange noch Reduktion erfolgt, und zerlegt das gebildete Quecksilbersalz durch H_2S (HEFFTER, *B.* 22, 1049).

Die freie Säure ist ein Syrup. Hält, nach längerem Stehen über Chlorcalcium, $2H_2O$ (GRIESSHAMMER, *J.* 1879, 852). Wandelt sich, schon bei längerem Stehen über H_2SO_4, theilweise in ein Anhydrid um. Unlöslich in starkem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *A.* 205, 185). Zerfällt, bei anhaltendem Behandeln mit Brom, in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, *A.* 162, 301). Mit Ag_2O entsteht sehr leicht Glykolsäure; mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Zuckersäure, Cassonsäure und Oxalsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667). Wird von Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung, zu Glykose reducirt. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu dem Anhydrid der (normalen) γ-Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ reducirt. Wird durch Gährung durch einen besonderen Mikrococcus in Oxyglykonsäure $C_6H_{10}O_8$ umgewandelt (BOUTROUX, *J. Th.* 1886, 505). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin auf 140°, theilweise in d-Mannonsäure um. — Die von GRIESSHAMMER beschriebenen, krystallisirten Salze: $(NH_4)_2.C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$ und $K.C_6H_{11}O_7 + 3H_2O$ waren vielleicht zuckersaure Salze. — Eine wässerige Glykonsäurelösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Gruppen verwachsener Wärzchen, aus feinen Nadeln bestehend. Bildet beim Krystallisiren Rinden, die aus der Flüssigkeit herauswachsen. Verliert alles Wasser im Exsiccator (KILIANI, KLEEMANN). Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salz hält $1H_2O$, das nicht über $CaCl_2$ entweicht (HERZFELD). Leicht löslich in warmem Wasser. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 299). Unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D = 7°$ (SCHNELLE, TOLLENS, *A.* 271, 75). — $Ca.C_6H_{10}O_7$ (bei 120°). *D.* Man trägt in eine lauwarme Lösung des einbasischen Calciumsalzes Kalkhydrat ein, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen. Das zweibasische Calciumsalz scheidet sich fast vollständig aus (HLASIWETZ, *A.* 158, 257). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 3,3 Thle. und bei 27° 17,1 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 301). Hält $2H_2O$ (GRIESSHAMMER). — $Ba.C_6H_{10}O_7$ (bei 120°) (H., *A.* 158, 258). Hält, nach dem Trocknen über $CaCl_2$, $1H_2O$ (HERZFELD). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$ (G.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt nicht. Unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$ (G.). — $Pb_2.C_6H_8O_7$ (bei 120°). *D.* Durch Fällen des einbasischen Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Hg_2(C_6H_{11}O_7)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HEFFTER).

Das charakteristische Cinchoninsalz schmilzt bei 187° und löst sich schwer in Alkohol (Unterschied von d-Mannonsäuresalz) (E. FISCHER, *B.* 23, 803).

Aethylester $2C_6H_{11}O_7.C_2H_5 + CaCl_2$. *D.* Man rührt das Calciumsalz mit absolutem Alkohol an und leitet Salzsäuregas ein (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 127). — Krystalle. Versetzt man die wässerige Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und koncentrirter Glaubersalzlösung und verdunstet das Gemenge im Vakuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf. Derselbe bildet wavellitartig gruppirte Nadeln.

Pentacetylderivat $C_{18}H_{26}O_{12} = (C_2H_3O_2)_5.C_5H_6.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der $CaCl_2$-Verbindung des Glykonsäureäthylesters und Acetylchlorid (VOLPERT, *B.* 19, 2622). — Krystallbüschel (aus Wasser). Schmelzp.: 103,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Glykonsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* 23, 2625). — Feine Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 130—135°.

$[\alpha]_D = +68,2^0$ (E. F., *B.* 23, 2626). Drehungsvermögen: SCHNELLE, TOLLENS, *A.* 271, 77. Recht leicht löslich in heifsem Alkohol. Schmeckt süfs.

2. ***l-Glykonsäure.*** *D.* Man versetzt eine kalte Lösung von (50 g) Arabinose in (55 g) Wasser mit (10 g) wasserfreier HCN und lässt das Gemisch etwa eine Woche lang stehen. Das entstandene Produkt kocht man mit einer Lösung von (100 g) krystallisirtem Aetzbaryt in (250 g) Wasser bis zur völligen Austreibung des NH_3, verdünnt die Lösung mit dem gleichen Vol. Wasser und fällt den Baryt durch H_2SO_4 genau aus. Das Filtrat vom $BaSO_4$ dampft man zum Syrup ein, verreibt denselben mit wenig Alkohol (von 96%) und saugt vom ausgeschiedenen l-Mannonsäureanhydrid ab. Die alkoholische Mutterlauge dampft man zum Syrup ein, behandelt denselben nochmals mit Alkohol und dampft das Filtrat zum Syrup ein. 20 g des Syrups löst man in (80 g) Wasser und kocht die Lösung eine Stunde lang mit (20 g) Phenylhydrazin und (15 g) Essigsäure (von 50%). Das beim Erkalten herausfallende Gemisch von l-Glykonsäure- und l-Mannonsäurephenylhydrazid krystallisirt man aus (10 Thln.) Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, um und kocht es $^1/_2$ Stunde lang mit der dreifsigfachen Menge Barytwasser (mit 10% krystallisirtem Aetzbaryt), entfernt das Phenylhydrazin durch Aether und fällt die wässerige Lösung durch Schwefelsäure genau aus. Das eingeengte Filtrat vom $BaSO_4$ kocht man mit $CaCO_3$, filtrirt, verdampft das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und versetzt die heifse wässerige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung. Den entstandenen Niederschlag krystallisirt man nach einigen Tagen aus Wasser um (E. FISCHER, *B.* 23, 2611). Entsteht auch beim Erhitzen von (10 g) l-Mannonsäureanhydrid mit ($2^1/_2$ g) Wasser und (20 g) Chinolin anfangs auf 100°, dann auf 140° (E. F.). — Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, zum Theil in das Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° entsteht l-Mannonsäure. Wird von Natriumamalgam zu l-Glykose reducirt. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (über H_2SO_4). Mikroskopische Nadeln. Löslich in 3—4 Thln. heifsen Wassers. $[\alpha]_D$ bei 20°/4° = —6,64 (E. FISCHER, *B.* 23, 2614).

3. ***i-Glykonsäure.*** *B.* Aus gleichen Theilen d- und l-Glykonsäure, gelöst in Wasser (E. FISCHER, *B.* 23, 2617). Entsteht auch beim Erhitzen von i-Mannonsäure mit Chinolin auf 140° (E. F.). — Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, zum Theil in das Anhydrid über. Wird von Natriumamalgam zu i-Glykose reducirt. — $Ca.(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Löst sich in 16—20 Thln. kochenden Wassers. Inaktiv.

4. ***d-Mannonsäure.*** *B.* Das Anhydrid entsteht durch Oxydation von Mannose mit Bromwasser (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3219). d-Glykonsäure wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin auf 140°, theilweise in d-Mannonsäure um (E. FISCHER, *B.* 23, 800). — *D.* Man erhitzt 1 kg Steinnussabfälle mit 2 kg Salzsäure (von 6%) 6 Stunden lang auf 100°, kolirt, presst den Rückstand ab und behandelt ihn noch einmal mit dem halben Volum Wasser. In den gesammten Filtraten bestimmt man den Gehalt an Mannose (durch Versetzen von 5 ccm Lösung mit 10—12 Tropfen Phenylhydrazin und der gleichen Menge Essigsäure von 5%) und fügt dann auf 1 Thl. Mannose 2 Thle. Brom hinzu. Nach 2—3 Tagen verjagt man das überschüssige Brom, neutralisirt nahezu mit $PbCO_3$, filtrirt und fällt den Rest der Salzsäure durch Bleiacetat. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit (200 g) Phenylhydrazin und (200 g) Essigsäure (von 50%) und erwärmt 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Das gewaschene und krystallisirte Mannonsäurephenylhydrazid (1 Thl.) kocht man $^1/_2$ Stunde lang mit (30 Thln.) Barytlösung (100 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ im Liter), extrahirt die Lösung 5—8 mal mit Aether und fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus (F., H.). d-Mannonsäure entsteht auch bei allmählichem Eintragen von (100 g) Natriumamalgam (von 2,5%) in eine stark gekühlte, durch verd. H_2SO_4 stets sauer gehaltene Lösung von (8 g) d-Mannozuckersäureanhydrid in (80 g) Wasser (E. FISCHER, *B.* 24, 1845). i-Mannonsaures Strychnin zerfällt, bei einstündigem Kochen mit Alkohol, in d-mannonsaures und arabinosecarbonsaures Strychnin (E. FISCHER, *B.* 23, 379). — Die Säure zerfällt, im Moment des Freiwerdens, in Wasser und Anhydrid. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser auf 140°, theilweise in Glykonsäure um. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, glänzende, schiefe Prismen (aus verd. Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 108°). Amorph.

d-Mannonsaures Brucin ist in absolutem Alkohol fast unlöslich (Trennung von der d-Glykonsäure) (E. FISCHER, *B.* 23, 801).

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3219). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 149—153°. Für p = 9,99 ist $[\alpha]_D = +53,81^0$. Verbrennungswärme: FOGH, *Bl.* [3] 7, 395. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heifsem Alkohol. Reagirt neutral. Zersetzt Carbonate. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

5. ***l-Mannonsäure, Arabinosecarbonsäure.*** *B.* Bleibt die Lösung von 1 Thl. (100 g) Arabinose $C_5H_{10}O_5$ in 1 Thl. Wasser 12—24 Stunden lang mit (1 Mol.) Blausäure (von 60—70%) und 3—4 Tropfen NH_3 stehen, so scheidet sich Arabinosecarbonsäureamid aus, während das NH_3-Salz dieser Säure in Lösung bleibt (KILIANI, *B.* 19, 3033; 20, 339; 21, 916). Man zerlegt das Amid sowohl, wie das Ammoniaksalz, durch Baryt, fällt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 und verdampft die Lösung, wobei das Anhydrid $C_6H_{10}O_6$ auskrystallisirt. i-Mannonsaures Strychnin zerfällt, bei einstündigem Kochen mit Alkohol, in d-mannonsaures und arabinosecarbonsaures Strychnin (E. FISCHER, *B.* 23, 379). — Liefert, beim Erhitzen mit Chinolin auf 140°, l-Glykonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (E. FISCHER, *B.* 23, 2627).

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Siehe die Säure (KILIANI). — Stark glänzende Nadeln oder sehr dünne, trimetrische Prismen. Erweicht allmählich zwischen 145° und 150°. Bei p = 0,9434, p—q = 10,2759, d = 1,0329 ist $[\alpha]_D = -54,8°$. Verbrennungswärme: FOGH, *Bl.* [3] 7, 395. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Reagirt neutral. Liefert, beim Kochen mit Erden, Salze der Arabinosecarbonsäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor entstehen Normalcapronsäure und ein bei 220,5° siedendes, flüssiges Anhydrid $C_6H_{10}O_2$. Wird von verd. HNO_3 zu Metazuckersäure $C_6H_{10}O_8$ oxydirt.

6. ***i-Mannonsäure.*** *B.* Das Anhydrid entsteht beim Verdunsten der wässerigen Lösung eines Gemisches von d-Mannonsäureanhydrid und Arabinosecarbonsäureanhydrid (E. FISCHER, *B.* 23, 376). — Das Strychninsalz zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in d-mannonsaures und arabinosecarbonsaures Salz. — $Ca.(C_6H_{11}O_7)_2$. Feine Nadeln. Löslich in 60—70 Thln. siedenden Wassers. Inaktiv.

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. Lange Prismen. Schmelzp.: 155° (E. FISCHER). Inaktiv. Schmeckt süfs. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in heifsem Alkohol.

7. ***d-Gulonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Glykuronsäure oder d-Zuckersäure mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 525; THIERFELDER, *H.* 15, 71). — Die freie Säure geht sofort in das Anhydrid über. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 104°). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *D.* Man versetzt eine gut gekühlte, durch H_2SO_4 stets schwach sauer gehaltene Lösung von (20 g) d-Zuckersäureanhydrid in (150 g) Wasser dreimal mit (je 100 g) Natriumamalgam (mit 2½% Na), hierauf hält man die Lösung stets schwach alkalisch und fügt innerhalb 4 Stunden weitere (400 g) Natriumamalgam hinzu. Man filtrirt und dampft das mit H_2SO_4 neutralisirte Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein, fügt darauf (10 g) Vitriolöl hinzu und giefst die Lösung in die 8 fache Menge heifsen absol. Alkohols. Man filtrirt, dampft das Filtrat auf $^1/_{10}$ seines Volumens ein, verdünnt es dann mit Wasser und übersättigt, nach dem Wegkochen des Alkohols, mit Barythydrat. Die alkalische Lösung neutralisirt man durch CO_2, dampft das Filtrat vom $BaCO_3$ zum Syrup ein und löst den Syrup in kaltem Wasser. Aus der Lösung fällt man den Baryt durch H_2SO_4 genau aus und verdampft das Filtrat vom $BaSO_4$ (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 525). — Trimetrische (LINCK, *H.* 15, 73) Prismen und Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178—180° (THIERFELDER). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Für die Lösung von 0,5845 g in 27,6795 g wässeriger Lösung ist bei 19° $[\alpha]_D = +56,1°$. Die Lösung des Kalksalzes ist linksdrehend. Wird von Natriumamalgam und Schwefelsäure zu d-Gulose reducirt. Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure. Das in heifsem Wasser und Alkohol leicht lösliche **Phenylhydrazid** schmilzt bei 147—149° (E. F., P.).

8. ***l-Gulonsäure.*** *B.* Siehe das Anhydrid (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 529). — Die freie Säure geht sofort in das Anhydrid über. Wird von Salpetersäure zu Zuckeroxydirt. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nädelchen. — $C_6H_{11}O_7.BaOH$. Feine Krystalle. Schwer löslich.

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (100 g) Xylose in (200 g) Wasser mit (1 Mol.) Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak, lässt das Gemisch zwei Tage lang unter Kühlung stehen und kocht es dann mit einer Lösung von (200 g) krystallisirtem Baryumhydrat in (1200 g) Wasser (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 529). — Grofse, trimetrische (HAUSHOFER, *B.* 24, 530) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 185° (kor.). Für eine 9,15 procentige wässerige Lösung ist bei l = 2 dm $[\alpha]_D^{20} = -55,4°$. Verbrennungswärme: FOGH, *Bl.* [3] 7, 395. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in heifsem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und H_2SO_4) zu l-Gulose reducirt.

9. ***i-Gulonsäure.*** *B.* Man kocht die Lösung eines Gemisches aus d- und l-Gulonsäureanhydrid mit $CaCO_3$ (E. FISCHER, CURTISS, *B.* 25, 1028). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$

(bei 108°). Feine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,6 Thle. wasserfreies Salz (E. F., C.).

10. ***i-Galaktonsäure (i-Laktonsäure).*** *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, *A.* 122, 96), Arabinose (KILIANI, *B.* 13, 2307) oder Galaktose (KILIANI, *B.* 18, 1552) mit Brom. Bei der Reduktion von Schleimsäureanhydrid durch Natriumamalgam (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1247). — *D.* 1. Man kocht 100 g Milchzucker vier Stunden lang mit 400 g Schwefelsäure (von 5%), neutralisirt mit Baryt, verdampft Filtrat und Waschwasser auf 300 g und versetzt die 35° warme Flüssigkeit mit 200 g Brom (KILIANI, *B.* 18, 1552). Man entfernt, nach einer Stunde, das freie Brom durch Erwärmen und dann die Bromwasserstoffsäure durch Ag_2O, in der Kälte. Das durch H_2S entsilberte Filtrat kocht man mit $CdCO_3$. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert Krystallkrumen von laktonsaurem Cadmium, welche man durch H_2S zerlegt (KILIANI, *B.* 13, 2307). — 2. Man dampft die Lösung von 150 g reiner Schleimsäure in ca. 9 l Wasser auf 1½ l ein, filtrirt und trägt in das, durch H_2SO_4 stets schwach sauer gehaltene Filtrat bei 0° Natriumamalgam (von 2½%) in Portionen von je 100 g ein. Nach Verbrauch von 800 g setzt man die Reduction in schwach alkalischer Lösung fort, bis 12 Vol. der Lösung 1 Vol. gebräuchlicher FEHLING'scher Lösung nicht mehr vollständig reduciren (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1250). Das Filtrat vom Quecksilber neutralisirt man mit verd. H_2SO_4, dampft es dann bis zur beginnenden Ausscheidung von Na_2SO_4 ein, fügt 50 ccm Vitriolöl und darauf die siebenfache Menge heifsen 96 procentigen Alkohols hinzu. Nach dem Erkalten filtrirt man, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und kocht den Rückstand mit $BaCO_3$. Die Lösung des Baryumsalzes zerlegt man genau durch H_2SO_4. — i-Galaktonsäure ist ein Gemenge aus d- und l-Galaktonsäure, die man in Form ihrer Strychninsalze von einander trennen kann. — Krystallisirt, beim Stehen der wässerigen Lösung über H_2SO_4, im Vakuum, in Nädelchen. Zerfliefslich. Geht bei 100° in das Anhydrid $C_6H_{10}O_6$ über; dieses entsteht schon zum Theil beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung (KILIANI, *B.* 14, 2529). Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Oxalsäure und Essigsäure. Wird von Jodwasserstoffsäure in das Anhydrid der γ-Oxycapronsäure umgewandelt. Beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 150° entsteht Talonsäure $C_6H_{12}O_7$. — $NH_4.C_6H_{11}O_7$. Grofse monokline Krystalle. — $Na.C_6H_{11}O_7 + 2H_2O$. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Monokline Tafeln (KILIANI, *B.* 14, 651). Verliert bei 100° $4H_2O$. Hält bei 100° $2\frac{1}{2}H_2O$ (E. FISCHER, HERTZ); mikroskopische Prismen; löslich in 40—45 Thln. kochenden Wassers. Eine lauwarme, wässerige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich das Salz $Ca.C_6H_{10}O_7$ (?) fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$ und Barytwasser, schon in der Kälte, das Salz $Ba.C_6H_{10}O_7$ (?) (HLASIWETZ, *A.* 158, 259). — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Feine Nadeln (F., H.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt aus koncentrirter, heifser Lösung in kleinen, monoklinen Nadeln mit $1H_2O$. Bei freiwilligem Verdunsten schiefsen monokline Krystallbüschel mit $4H_2O$ an. Hält bei 100° 1 Mol. H_2O (E. F.; H.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2 + 4PbO$ (?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

Anhydrid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung der Säure (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1252). — Feine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 122—125°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aceton. Wird von Natriumamalgam zu i-Galaktose reducirt.

Anhydridhydrat $C_6H_{10}O_6 + H_2O$. *B.* Man verdunstet eine wässerige Lösung von Galaktonsäure über H_2SO_4, entfernt das zuerst auskrystallisirende Anhydrid $C_6H_{10}O_6$, verdunstet das Filtrat zum Syrup, löst diesen in warmem absol. Alkohol, verdunstet die filtrirte Lösung bei 40° und stellt dann über H_2SO_4 (SCHNELLE, TOLLENS, *A.* 271, 82). — Nädelchen. Schmelzp.: 64—65°. Verliert, beim Erwärmen im Luftstrome, 1 Mol. H_2O; der Rückstand schmilzt bei 90—92°.

11. ***Talonsäure.*** *B.* Man erhitzt (1 Thl.) Galaktonsäure mit (1 Thl.) Pyridin und (10 Thln.) Wasser 2 Stunden lang auf 150° (E. FISCHER, *B.* 24, 3623). Man filtrirt und kocht das Filtrat mit Aetzbaryt, bis alles Pyridin verschwunden ist, fällt darauf den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, behandelt das Filtrat vom $BaSO_4$ mit Thierkohle, filtrirt und kocht das Filtrat erst mit $CdCO_3$, dann mit $Cd(OH)_2$ bis zur neutralen Reaktion, engt die Lösung ein und filtrirt, nach dem Erkalten, vom ausgeschiedenen galaktonsauren Cadmium ab. Das durch H_2S vom Cadmium befreite Filtrat kocht man mit $PbCO_3$. Die heifse Lösung des gebildeten Bleisalzes wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Zur völligen Reinigung stellt man das Brucinsalz dar, das man aus Holzgeist umkrystallisirt und dann durch Aetzbaryt zerlegt. — Linksdrehend. Leicht

löslich in Alkohol. Geht, beim Eindampfen ihrer Lösungen, zum Theil in das Anhydrid über. Bei der Reduktion entsteht Talose. Geht, beim Erhitzen mit Pyridin auf 150°, zum Theil in Galaktonsäure über. Verd. Salpetersäure oxydirt zu Taloschleimsäure $C_6H_{10}O_8$. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

12. ***Glykogensäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Glykogen $C_6H_{10}O_5$ mit Brom und Silberoxyd (CHITTENDEN, *A.* 182, 206). — Ist vielleicht identisch mit Dextronsäure. Die freie Säure ist ein Syrup.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Grofse Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; giebt, beim Kochen mit Barytwasser, einen Niederschlag $C_6H_{10}O_7.Ba$ (bei 100°). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Gummi, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_6H_8O_7$. *B.* Beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker oder Bleiessig oder des Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Mn(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). — $Co(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$.

13. ***Mannitsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Mannit (GORUP, *A.* 118, 259). — *D.* Man mischt 1 Thl. Mannit mit 2 Thln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und lässt es bei 30—40° stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydirt ist (bei 20—30 g Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich). Dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Syrup. In Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Aether. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Wird von Metallsalzen im Allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker giebt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_{10}O_7$. Pulver, wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Pb.C_6H_{10}O_7$. Körnig-krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser harzartig. — $Cu.C_6H_{10}O_7$. — $Ag_2.C_6H_{10}O_7$. Käsiger Niederschlag, färbt sich rasch dunkel.

14. ***Säure aus Glycerinsäure.*** *B.* Bei der trockenen Destillation der Glycerinsäure. Ist in den zuletzt übergehenden Antheilen enthalten (BÖTTINGER, *A.* 196, 102). — Brauner Syrup. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Löslich in Aether. — $Ba.C_6H_8O_6$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

2. Rhamnohexonsäure (Isodulcitcarbonsäure) $C_7H_{14}O_7$.

D. Man löst 100 g Isodulcit in 200 ccm Wasser, fügt 60 g Blausäure (von 50%) hinzu und erwärmt im verschlossenen Kolben 5—6 Stunden auf 40°. Dann verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in 1 l Wasser und dampft, nach Zusatz von 150 g krystallisirtem Barythydrat, ab. Der ammoniakfreie Rückstand wird auf $1^1/_2$ l gebracht und der gelöste Baryt durch CO_2 gefällt (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 1658, 2174; WILL, PETERS *B.* 21, 1815). — Die freie Säure geht, beim Eindampfen ihrer Lösung, in das Anhydrid über. Wird von HJ zu Normalönanthsäure reducirt. — $Ca(C_7H_{13}O_7)_2$. Gummiartig. — $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$ (bei 100°). Feine Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel schwerer in kaltem, unlöslich in absol. Alkohol (F., T.).

Anhydrid $C_7H_{12}O_6$ (bei 100°) (FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 1659). Feine Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 168°. $[\alpha]_D = +83{,}8°$ (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3104). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnohexose $C_7H_{14}O_6$ reducirt.

3. Säuren $C_8H_{16}O_7$.

1. ***Pentoxydipropylessigsäure, 1, 2, 4, 6, 7-Heptanpentol-4-Methylsäure*** $[OH.CH_2.CH(OH).CH_2]_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von je 10 g Diallyloxalsäure $(C_3H_5)_2.C(OH).CO_2H$ mit 65 g Wasser und 65 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,155) auf dem Wasserbade (BULITSCH, *J. pr.* [2] 39, 65). Sowie Gasentwickelung eintritt, kühlt man ab, erwärmt dann wieder u. s. f., bis beim erneuten Erwärmen keine Einwirkung erfolgt. Dann verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, um alle Salpetersäure zu entfernen. Der Rückstand wird in warmem Wasser gelöst und mit $BaCO_3$ neutralisirt. Die filtrirte Lösung wird, unter wiederholtem Zusatz konc. Aetzbarytlösung (bis zu alkalischer Reaktion), gekocht und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Zutröpfeln von Essigsäure in Lösung

gebracht. Die zum Kochen erhitzte essigsaure Lösung fällt man durch Bleizucker, zerlegt das gewaschene Bleisalz, in Gegenwart von Wasser, durch H_2S und verdunstet die Lösung, im Wasserbade, zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst, durch Aether-Beimengungen ausgefällt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt das Anhydrid $C_8H_{14}O_6$. — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Verdunsten ihrer Lösungen erhält man nur das Anhydrid $C_8H_{14}O_6$. Eine Lösung des Calciumsalzes wird von einer alkalischen Lösung von $KMnO_4$ zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. — $Ca(C_8H_{15}O_7)_2$ (im Exsiccator getrocknet). Wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung des Anhydrides mit $CaCO_3$, in der Kälte, bereitet. Amorph. Geht bei 100° in $Ca(C_8H_{13}O_6)_2$ über und löst sich dann viel schwerer in Wasser als das ursprüngliche Salz. — $C_8H_{15}O_7.Ca.OH$ (im Exsiccator getrocknet). *B.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Anhydrids mit $CaCO_3$. Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. Geht, bei 100°, in $Ca.C_8H_{12}O_6$ über. — $Ba(C_8H_{15}O_7)_2$. Darstellung u. Eigenschaften wie bei $Ca(C_8H_{15}O_7)$. — $C_8H_{15}O_7.Ba.OH$. Darstellung u. Eigenschaften wie bei $C_8H_{15}O_7.Ca.OH$. — $(C_8H_{15}O_7)_2Ba_3$ (im Exsiccator getrocknet). Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Anhydrides mit Aetzbaryt. Sehr schwer löslich in Wasser. Geht bei 100° über in $(C_8H_{13}O_6)_2Ba_3$ und ist dann ganz unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_{14}O_6$. *B.* Siehe oben (Bulitsch). — Syrup. Bleibt bei —20° flüssig. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Reagirt sauer.

2. ***1, 2, 4, 6, 7-Heptanpentol-4-Methylsäure*** $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.C(OH,CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (?). *B.* Findet sich unter den Oxydationsprodukten der Diallyloxalsäure durch einprocentige Chamäleonlösung (Fokin, *Ж.* 22, 530). — Nicht in freiem Zustande bekannt; geht sofort in das Anhydrid über. $Ca(C_8H_{15}O_7)_2 + 2H_2O$. — $Ba(.C_8H_{15}O_7)_2$. Glasartig. Schmilzt gegen 84°.

Anhydrid $C_8H_{14}O_6$. Süfs schmeckender Syrup (Fokin).

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

I. Säuren $C_5H_8O_7$.

1. ***Aposorbinsäure.*** *B.* Entsteht, neben Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ durch Salpetersäure (Dessaignes, *A. Spl.* 2, 243). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) und 2½ Thln. Wasser und entfernt die gebildete Traubensäure und Weinsäure durch Darstellung des sauren Ammoniaksalzes. Aus dem Filtrat davon wird, durch Calciumacetat, Mesoweinsäure und dann, durch Bleizucker, Aposorbinsäure niedergeschlagen. — Blättchen oder dünne Rhomboëder. Schmilzt unter Wasserverlust bei 110°. 1 Thl. Säure löst sich in 1,63 Thln. Wasser von 15°. — Das saure Ammoniaksalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ca.C_5H_6O_7 + 4H_2O$. — $Pb_2.C_5H_4O_7 + H_2O$. Nicht krystallinisch. — $Ag_2.C_5H_6O_7$. Amorph.

2. ***Cassonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Rohrzucker (Siewert, *J.* 1859, 548) oder Glykonsäure (Hoenig, *J.* 1879, 667) durch Salpetersäure. — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Zuckersäure, entfernt die gebildete Zuckersäure und Oxalsäure (als oxalsaures und zuckersaures Calcium und als zuckersaures Ammoniak) und fällt durch Bleizucker die Cassonsäure aus. — Dicker, röthlicher Syrup. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze. — $Ba.C_5H_6O_7$ (bei 98°). Niederschlag. Zersetzt sich bei 112 bis 115°. Löslich in Salmiak.

3. ***l-Trioxyglutarsäure*** $CO_2H.[CH(OH)]_3.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ (Kiliani, Scheibler, *B.* 21, 3278), von Quercit $C_6H_{12}O_5$ bei 20—30° (K. Sch., *B.* 22, 519) oder Rhamnose $C_6H_{14}O_6$ (Will, Peters, *B.* 22, 1698; vgl. Malin, *A.* 145, 197) mit Salpetersäure. Man digerirt (1 Thl.) Arabinose mit (2½ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) bei 35°, verjagt alle Salpetersäure, löst den Rückstand in Wasser und kocht mit $CaCO_3$, filtrirt heifs und zersetzt das Kalksalz durch Oxalsäure (Kiliani, *B.* 21, 3007). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 127°. Für eine 9,59 procentige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -22,7°$ (E. Fischer, *B.* 22, 1845). Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. — $K_2.C_5H_6O_7$. Monokline (Haushofer, *B.* 21, 3280) Tafeln oder Prismen. $[\alpha]_D = 9,13—9,58°$. — $Ca.C_5H_6O_7 + 3H_2O$. Durch Alkohol fällbar (W., P.). — $Ba.C_5H_6O_7$ (bei 100°). Niederschlag. — $Pb.C_5H_6O_7 + H_2O$. Niederschlag (W., P.). — $Ag_2.C_5H_6O_7$. Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 173° (W., P.).

4. ***i-Trioxyglutarsäure*** $CO_2H.\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$. *B.* Bei 8 stündigem Erhitzen auf

40° von (1 Thl.) Xylose mit (2½ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (E. FISCHER, *B.* 24, 1842). — Lange Tafeln (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152° (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4224). Verbrennungswärme: FOGH, *Bl.* 3] 7, 395. Inaktiv. Aufserordentlich leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwerer in heifsem Aceton, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, nicht in das Anhydrid über. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. — $K_2.C_5H_6O_7 + 2H_2O$. Kleine Tafeln oder Prismen.

Das **Phenylhydrazid** zersetzt sich gegen 210°.

5. ***i-Trioxyglutarsäure*** $CO_2H.C(OH)H.C(OH)H.C(OH)H.CO_2H$. *B.* Man dampft (10 g) Ribonsäureanhydrid mit (25 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf dem Wasserbade ein (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4222). — Geht, beim Verdunsten der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_5H_6O_6$. Nädelchen (aus Essigäther). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170—171° (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4223). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, ziemlich schwer in Essigäther, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit HJ (und Phosphor) entsteht Glutarsäure.

2. Säuren $C_6H_{10}O_7$.

1. ***Aetheräthylidenmilchsäure*** $CO_2H.C(OH.CH_3).O.C(OH.CH_3).CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz der Chlorhydroxyätherpropionsäure (s. u.) mit Wasser (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 516). — Syrup. Leicht löslich in Wasser und Aether. — $K_2.C_6H_8O_7$.

Chlorhydroxyätherpropionsäure $C_6H_9ClO_6 = CO_2H.C(OH,CH_3).O.CCl(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 6 stündigem gelinden Erwärmen von (10 g) festem Acetonchloroform mit (100 g) Vitriolöl (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 515). $2C_4H_7Cl_3O + 8H_2SO_4 = C_6H_9ClO_6 + 2CO_2 + 5HCl + 8H_2O + 8SO_2$. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, federförmige Krystalle. Schmelzp.: 31,5°. Siedep.: 183°. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether. Beim Erwärmen mit verd. Kali entsteht Aetheräthylidenmilchsäure $C_6H_{10}O_7$. — $Ba.C_6H_7ClO_6 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Cu.\bar{A} + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Trioxyadipinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Tribromadipinsäure mit Barytwasser (LIMPRICHT, *A.* 165, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — $Ba.C_6H_8O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 85°). Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, nicht ganz unlöslich in Alkohol.

Dieselbe (?) Trioxyadipinsäure entsteht bei zweitägigem Erwärmen von 1 Thl. Metasaccharin mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 50° (KILIANI, *B.* 18, 644). Man neutralisirt die Lösung mit $CaCO_3$ und verdunstet sie dann. — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Metasaccharin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 50°, verdampft, nach beendeter Oxydation, auf die Hälfte des Volumens und lässt 24 Stunden lang kalt stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf Thonplatten getrocknet und die beigemengte Oxalsäure, durch die theoretische Menge Kalk, entfernt (KILIANI, *B.* 18, 1555). — Kleine, monokline Tafeln (aus Wasser) (HAUSHOFER, *B.* 18, 1555). Schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Adipinsäure reducirt.

Salze: KILIANI, *B.* 18, 1556. — $Ca.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Fällt beim Neutralisiren der Säure mit Kalkwasser in charakteristischen, rhombischen Krystallen aus. Ist selbst in heifsem Wasser äufserst schwer löslich. Schwer löslich in Essigsäure. — $Zn.C_6H_8O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Hellblaue Kügelchen. — $Ag_2.C_6H_8O_7$. Schmale Täfelchen.

3. ***Hydruvinsäure*** $O[(CH_3)C(OH).CO_2H]_2$ (?). *B.* Man fällt Brenztraubensäure mit Barytwasser und zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, mit CO_2 (BÖTTINGER, *A.* 208, 129). $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_7$. — Dicker Syrup. Das basische Baryumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Oxalsäure, Uvitinsäure $C_9H_8O_4$, Uvitonsäure $C_9H_{14}O_9$ und etwas Essigsäure (BÖTTINGER, *A.* 172, 253; 188, 313; 208, 219; FINCKH, *A.* 122, 182). — $Ca.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Körnig-sandiges Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Durch Fällen der Säure mit überschüssigem Barytwasser erhält man das basische Salz $Ba.(C_6H_8O_7)_2.Ba_3(C_6H_7O_7)_2$. — $Zn.C_6H_8O_7$. Gleicht dem neutralen Baryumsalze.

4. ***Glykuronsäure*** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$. *B.* Beim Kochen von α- oder β-Camphoglykuronsäure mit fünfprocentiger Salzsäure (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 437). $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{10}H_{16}O_2$ (Campherol). Beim Kochen von Urochloralsäure oder Urobutyrchloralsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MERING, *H.* 6, 489; E. KÜLZ, *Arch. f. Physiol.* 28, 521). $C_8H_{11}Cl_3O_7$ (Urochloralsäure) $+ H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_2H_3Cl_3O$ (Trichloräthylalkohol). Beim Erhitzen von Euxanthinsäure mit dreiprocentiger Schwefelsäure auf 140° (SPIEGEL, *B.* 15, 1965). $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{13}H_8O_4$ (Euxanthon). Durch Reduktion einer eiskalten und stets sauer gehaltenen Lösung von (20 g) d-Zuckersäureanhydrid in (50 g) Wasser mit (250 g) Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 522). — *D.* Man erhitzt 10 Thle. Euxanthinsäure mit 100—200 Thln. Wasser, im PAPIN'schen Topf, zum Kochen, verschliefst den Topf, wenn die Luft ausgetrieben ist, und erhitzt 1 Stunde lang auf 120—125°. Man filtrirt die unveränderte Euxanthinsäure ab und verdunstet das Filtrat (am besten im Vakuum) bei 40° zum dünnen Syrup. Man lässt stehen, filtrirt nach einiger Zeit das auskrystallisirte Glykuronsäureanhydrid ab und kocht das Filtrat, 10 Min. lang, mit Wasser, am Kühler. Hierdurch geht eine weitere Menge Säure in Anhydrid über, die, beim Koncentriren der Flüssigkeit, auskrystallisirt (THIERFELDER, *H.* 11, 391). — Syrup, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Abdampfen oder Stehen theilweise in das krystallisirte Anhydrid $C_6H_8O_6$ über. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 und Schwefelsäure: CO_2, Ameisensäure und Camphersäure. Mit Brom und Wasser entsteht, in der Kälte, Zuckersäure (THIERFELDER, *H.* 11, 401). Beim Kochen mit verd. Salzsäure werden Huminsubstanzen, Ameisensäure und eine Säure $C_5H_6O_3$ (Schmelzp.: 197°) gebildet (THIERFELDER). Bei längerem Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure, Brenzkatechin und Protokatechusäure (THIERFELDER, *H.* 13, 280). Bei der Reduktion durch Natriumamalgam entsteht Gulonsäure $C_6H_{12}O_7$. Zerfällt, durch Fäulnissbakterien, in CO_2, CH_4 und Wasserstoff. Verbindet sich mit aromatischen Aminen. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Nadeln; dreht, in wässeriger Lösung, ebenso stark wie die im Salze enthaltene Menge Glykuronsäureanhydrid (THIERFELDER). — Das neutrale Baryumsalz $Ba(C_6H_9O_7)_2$ ist amorph, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Ein basisches Baryumsalz erhält man durch Fällen einer koncentrirten wässerigen Lösung der Säure mit Barytwasser. — Das neutrale Bleisalz krystallisirt in kleinen Säulen und wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt; das basische Bleisalz ist unlöslich.

Anhydrid $C_6H_8O_6$. Monokline Krystalle (GRÜNLING, *J.* 1883, 1094). Schmilzt unter Zersetzung bei 175—178° (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 523; vgl. SPIEGEL, *B.* 15, 1966). Schmeckt süfslich. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol. Die syrupartige, wässerige Lösung wird aber durch Alkohol nicht unmittelbar gefällt. Für eine 8—14 procentige Lösung ist bei 18° $[\alpha]_D = 19,25°$ (THIERFELDER, *H.* 11, 398). Geht, durch Kochen mit Wasser, theilweise in Glykuronsäure über. Reducirt ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie (1 Mol.) Glykose.

5. ***Oxyglykonsäure*** $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$. *B.* Bei der Gährung von Glykose oder Glykonsäure, in Gegenwart von Hefe und Kreide, durch einen Mikrococcus, der sich auf Blumen und Früchten findet (BOUTROUX, *J. Th.* 1886, 505; *A. ch.* [6] 21, 565). — Syrup. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Für eine 2 procentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = -14,5°$. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (mit Spiegelbildung). — $Ca(C_6H_9O_7)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische, monokline Prismen. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

6. ***Saccharonsäure*** $CO_2H.(OH)C(CH_3).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (S. 785) mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,375) auf 35° (KILIANI, *A.* 218, 363). Man verdunstet die stark verdünnte Flüssigkeit zur Trockne und wiederholt das Verdünnen und Abdampfen bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure. Dann wird der Rückstand in viel Wasser gelöst und die vorhandene Oxalsäure durch die theoretische Menge Kalk gefällt. Man dampft ein und behandelt den Rückstand mit Aether. Das aus der ätherischen Lösung sich ausscheidende Anhydrid der Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt das Anhydrid. Salze der Säure entstehen beim Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden. Die Alkalisalze werden durch Bleizucker gefällt. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_7$ (im Vakuum getrocknet). Syrup, der bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallisirt. — $Ca.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Gummiartig. — $Ag_2.C_6H_8O_7$ (im Vakuum getrocknet). Flockiger Niederschlag. Wird bei 100° schwarz.

Anhydrid (Saccharon) $C_6H_8O_6 + H_2O$. Grofse, dicke, stark glänzende, trimetrische Tafeln. Verliert im Vakuum einen Theil des Krystallwassers, den Rest bei 100°. Links-

drehend; für p = 1,7857 und t = 18° ist $[\alpha]_D$ = — 6,1° (KILIANI, *A.* 218, 364). Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Liefert, bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, erst eine (zweibasische) Säure $C_6H_8O_4$ und dann α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$. Verhält sich wie eine einbasische Säure, liefert aber beim Kochen mit Basen Salze der Saccharonsäure. Die Salze des Anhydrids werden durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker gefällt, auch nicht durch $AgNO_3$. — $NH_4.C_6H_7O_6$. Krystalle, erhalten durch Verdunsten an der Luft einer mit NH_3 neutralisirten, kalten, wässerigen Lösung des Anhydrids. — $Na.C_6H_7O_6$. Wird durch Versetzen des Anhydrids mit (½ Mol.) Soda dargestellt. Trimetrische Prismen, die neutral reagiren. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ ebenfalls trimetrisch.

7. ***Säure*** $C_6H_{10}O_7$. *B.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9ClO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit Baryt (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Syrup. — $Ba_3(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$. Dicker Syrup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

3. Säuren $C_7H_{12}O_7$.

1. ***Dioxyhydroshikiminsäure*** $C_7H_{10}O_5(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) der Verbindung $C_7H_9BrO_5$ (s. Shikiminsäuredibromid) mit (1 Mol.) Barytwasser (EYKMAN, *B.* 24, 1294). — Lange, monokline (E., *B.* 24, 1294) Nadeln. Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 156°. Elektrisches Leitungsvermögen: EYKMAN. Linksdrehend. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Vitriolöl erzeugt, beim Erwärmen, eine grünblaue Färbung.

2. ***3,5,6-Hexantriolsäure-3-Methylsäure*** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C(OH, CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Findet sich unter den Oxydationsprodukten der Diallyloxalsäure durch einprocentige Chamäleonlösung (FOKIN, *Ж.* 22, 527). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Geht, aus den Salzen abgeschieden, sofort in das Anhydrid über. — $Ca.C_7H_{10}O_7$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_{10}O_7$ (bei 120°). Gummi. Wird durch Erhitzen des Anhydrids mit Aetzbaryt erhalten.

Anhydrid $C_7H_{10}O_6$. Syrup. — $Ba(C_7H_9O_6)_2$ (bei 120°). Wird durch Neutralisiren des Anhydrids mit $BaCO_3$, in der Kälte, erhalten (FOKIN). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Trimethylcarbinolglykuronsäure $C_{10}H_{18}O_7$.

B. Tritt im Harn von Kaninchen auf, nach dem Genusse von Trimethylcarbinol (THIERFELDER, MERING, *H.* 9, 514). — *D.* Der stark koncentrirte Harn wird mit H_2SO_4 angesäuert, wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt und dann mit Aetheralkohol ausgeschüttelt. Den letzteren Auszug destillirt man ab, neutralisirt den Rückstand mit Barytwasser, dampft ein, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt wieder erst mit Aether (um Hippursäure zu entfernen) und dann mit Aetheralkohol. Der letztere Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Baryt neutralisirt und die Lösung genau mit K_2SO_4 ausgefällt. Man verdunstet das Filtrat zum Syrup, wäscht diesen mit kaltem, absolutem Alkohol und kocht ihn dann mit absolutem Alkohol aus. Hierbei krystallisirt das Salz $K.C_{10}H_{17}O_7$ aus. — Das Salz $K.C_{10}H_{17}O_7$ (bei 105°) bildet Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem absoluten Alkohol. Es ist linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 zerfällt es in $KHSO_4$, Trimethylcarbinol und Glykuronsäure.

5. Dimethyläthylcarbinolglykuronsäure $C_{11}H_{20}O_7$.

B. Tritt im Harn von Kaninchen auf, nach dem Genusse von Dimethyläthylcarbinol (THIERFELDER, MERING, *H.* 9, 515). — *D.* Wie bei Trimethylcarbinolglykuronsäure. — Das Salz $K.C_{11}H_{19}O_7$ (bei 105°) verhält sich ganz wie das Kaliumsalz der Trimethylcarbinolglykuronsäure. Es ist linksdrehend. Wird beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Dimethyläthylcarbinol, $KHSO_4$ und Glykuronsäure gespalten.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. Oxyäthenyltricarbonsäure, 2-Butanoldisäure-2-Methylsäure $C_5H_6O_7 = (CO_2H)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$.

Aethyläthersäure $C_7H_{10}O_7 = (CO_2H)_2.C(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Chloräthenyltricarbonsäureester $C_5H_2ClO_6(C_2H_5)_3$ mit alkoholischem Kali, in der Kälte (BISCHOFF, *A.* 214, 51). — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$ (bei 100°). Voluminöser Niederschlag.

2. Säuren $C_6H_8O_7$.

1. ***Citronensäure, 3-Pentanoldisäure-3-Methylsäure*** $C_6H_8O_7 + H_2O = CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H + H_2O$. *V*. Sehr verbreitet in Früchten, Wurzeln, Blättern. Frei und neben wenig oder gar keiner Aepfelsäure: in den Früchten von Citrus medica, Citrus Aurantium, Vaccinium vitis idaea (Preifselbeeren), Vaccinium oxycoccos (Moosbeere) (Scheele, [1784]); in Drosera intermedia (G. Stein, *B.* 12, 1603). Die Moosbeeren (Vaccinium macrocarpum, Nordamerika) halten 1,4% Citronensäure ohne Beimengung von Aepfel- oder Weinsäure (Ferdinand, *Jahresb. der Agrikulturchemie*, 1880, 98). Die Beeren von Oxycoccos palustris (Russland) enthalten 2—2,8% Citronensäure, frei von anderen Säuren (Kossowicz, *Ж.* 19, 273). Neben Aepfelsäure: in den Früchten von Ribes grossularia (Stachelbeere), Ribes rubrum (rothe Johannisbeere), Vaccinium Myrtillus (Heidelbeere oder Blaubeere), Rubus idaeus (Himbeere), Rubus chamaemorus, im Kraute von Chelidonium majus (in ansehnlicher Menge) (Haitinger, *M.* 2, 485); neben Aepfelsäure und Weinsäure: im Marke der Tamarinden (Vauquelin), in den Vogelbeeren (Liebig, *A.* 5, 141). An Kali und Kalk gebunden im Tabak, im Milchsaft von Lactuca sativa u. s. w. Citronensäure findet sich ferner in der Krappwurzel (Rochleder, *A.* 80, 322), in den Blättern von Rubia tinctorum (Willigk, *A.* 82, 343), in einigen Pilzen (Dessaignes, *A.* 89, 120), in den Runkelrüben (Michaelis, *J.* 1851, 394) an Kalk gebunden (Schrader, *A.* 121, 370), in den Eicheln (Braconnot, *J.* 1849, 486), in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon (Bertagnini, *J.* 1855, 478; Plummer, *J.* 1860, 562; Lancaster (*J.* 1860, 562) will daneben Aepfelsäure gefunden haben); im Frühlingssaft des Weinstocks, neben Weinsäure u. s. w. (Wittstein, *J.* 1857, 520). 1 l Kuhmilch enthält 0,9—1,0 g Citronensäure, an Kalk gebunden (Henkel, *J. Th.* 1888, 94; 1891, 129; Scheibe, *J. Th.* 1891, 130). — *B.* Das Nitril $(CH_2.CN)_2.C(OH).CO_2H$ entsteht beim Kochen von s-dichlorxyisobuttersaurem Natrium mit KCN (Grimaux, Adam, *Bl.* 36, 21). $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2Na + 2KCN = (CH_2.CN)_2.C(OH).CO_2Na + 2KCl$. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird dieses Nitril in Citronensäure übergeführt. Acetondicarbonsäureester $CO(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ verbindet sich mit HCN zu einem Nitril, das durch Erhitzen mit konc. HCl in Citronensäure übergeführt wird (Dünschmann, *A.* 261, 162). Man verseift γ-Cyanacetessigsäureester $CH_2(CN).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ durch HCl, verbindet das Produkt mit HCN u. s. w. (Haller, Held, *A. ch.* [6] 23, 175). — *D.* Man lässt Citronensaft gähren, sättigt mit Kalk, erhitzt die Lösung zum Kochen, filtrirt kochendheifs und zerlegt den gefällten citronensauren Kalk mit Schwefelsäure. Nach Perret (*Bl.* 5, 42) soll der gegohrene Citronensaft mit Magnesia neutralisirt und die Lösung durch Aufkochen gefällt werden. 100 Thle. Citronen geben 5½ Thle. Citronensäure. — Rothe Johannisbeeren geben etwa 1% Citronensäure (Tilloy, *Berz. Jahresb.* 8, 245); Preifselbeeren geben 1—1,2% Säure (Graeger, *J.* 1873, 590); in 1 l Saft von unreifen Maulbeeren sind 26,85 g Citronensäure enthalten (Wright, Peterson, *B.* 11, 152).

Rhombische Prismen (Heusser, *P.* 88, 122; Ch. Cloëz, *Bl.* 36, 648). Spec. Gew. = 1,542 (Schiff, *A.* 113, 190), = 1,553 (Buignet, *J.* 1861, 15). Molekularbrechungsvermögen = 67,11 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 356). Molek. Verbrennungswärme der wasserfreien Säure = 474,6 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] 40, 352), der wasserhaltigen Säure = 472,6 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 23, 204). Lösungs- und Neutralisationswärme: Massol, *Bl.* [3] 7, 387; Gal, Werner, *J.* 1886, 220. Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 10, 568; Walker, *Soc.* 61, 708. Löslich in ¾ Thln. kaltem Wasser (Vauquelin); 100 Thle. Weingeist von 80% lösen bei 15° 87 Thle. krystallisirte Citronensäure (Schiff). Bei 15° lösen 100 Thle. Alkohol (90%) 52,85 Thle., 100 Thle absoluter Alkohol 75,90 Thle.; 100 Thle. Aether 2,26 Thle. wasserfreier Citronensäure (Bourgoin, *Bl.* 29, 244). 100 Thle. wasserfreier Aether lösen 9,1 Thle. krystallisirte Säure (Lippmann, *B.* 12, 1650).

Spec. Gew. der wässerigen Citronensäurelösungen.

Procentgehalt	Spec. Gew. bei 12°.	Procentgehalt	Spec. Gew. bei 15°.
4	1,0150	10	1,0392
8	1,0306	20	1,0805
12	1,0470	30	1,1244
16	1,0634	40	1,1709
24	1,0979	50	1,2204
36	1,1540	60	1,2738
		66,1	1,3076
(Schiff.)		(Gerlach, *J.* 1859, 44.)	

Ausdehnung und Siedepunkt der wässerigen Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48; *Fr.* 26, 467.

Citronensäure krystallisirt gewöhnlich (aus Wasser) mit $1 H_2O$. Die bei 130° entwässerte Säure schmilzt bei 153°. Die wasserfreie Säure krystallisirt. aus kaltem Wasser. wasserfrei. Das aus wasserfreier Säure dargestellte Bleisalz liefert, bei der Zersetzung durch H_2S, wieder die wasserfreie Säure (BUCHNER, WITTER, *B.* 25, 1160). Erhitzt man Citronensäure auf 175°, so geht sie, unter Wasserverlust, in Akonitsäure über; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in CO_2, Aceton, Itakonsäure und Citrakonsäure. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Kalk, Propionaldehyd. Bei der Destillation von citronensaurem Natrium mit (2 Thln.) Kalk wird Aceton gebildet (FREYDL, *M.* 4, 151). Beim Erhitzen mit Wasser oder rascher mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° zerfällt die Citronensäure in CO_2, Wasser und Itakonsäure (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, 265). Erhitzt man 20 Thle. Citronensäure mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. koncentrirter Schwefelsäure auf 170°, so entstehen Akonitsäure und Itakonsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 152). Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure geht Citronensäure theilweise in Akonitsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erhitzen mit 3—4 Vol. koncentrirter Salzsäure, im Rohr. auf 140—150°, entsteht Akonitsäure, bei 190—200° Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$, neben einem Gasgemisch aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2 bestehend (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 373). Beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) wird etwas Akonitsäure gebildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 356). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden CO_2, Akonitsäure und Citrakonsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* 139. 269; vgl. MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 357). Erwärmt man 1 Thl. getrocknete Citronensäure mit 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so erfolgt zunächst Spaltung in Ameisensäure und Acetondicarbonsäure $C_5H_6O_5$, dann entweicht ein Gasgemenge, aus 5 Vol. CO_2 und 3 Vol. CO bestehend, es tritt wenig Aceton auf, und in Lösung geht eine Säure $C_5H_8SO_5$. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit $PbCO_3$, entfernt das gelöste Blei durch H_2S und stellt aus der freien Säure ein saures Baryumsalz dar, so erhält man Krystalle $(C_5H_7SO_5)_2Ba$ bei (60—70°). Dieses Salz reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist. Bei 100° färbt es sich dunkler. Mit Barytwasser gekocht, scheidet es $BaCO_3$ ab, und aus der Lösung lässt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz $Ba(C_3H_5SO_4)_2$ (Acetonsulfonsäure?) gewinnen. Beim Erhitzen von Citronensäure mit syrupdicker Phosphorsäure entweicht eine Gasgemenge, bestehend aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2 (VANGEL, *B.* 13, 357). Beim Behandeln eines Gemenges von Citronensäure und Resorcin mit Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Methylumbellsäure $C_{10}H_{10}O_4$. Die Citronensäure verhält sich hierbei ähnlich wie die Aepfelsäure (S. 741). Von koncentrirter Salpetersäure wird Citronensäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrocitronensäure. Angesäuerte Chamäleonlösung oxydirt zu CO_2 und Aceton (PÉAN, *J.* 1858, 585). Neutrale Chamäleonlösung giebt kein Aceton, aber Oxalsäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312) und andere Körper (FLEISCHER, *B.* 5, 353). Chlor, in eine wässerige Citronensäurelösung geleitet, an der Sonne, erzeugt Perchloraceton C_3Cl_6O. Lässt man Chlor auf eine koncentrirte wässerige Lösung von Natriumcitrat einwirken, so entstehen Perchloraceton, $CHCl_3$ und CO_2. Brom wirkt selbst im direkten Sonnenlichte und bei 100° nicht auf Citronensäure ein (CLOËZ, *J.* 1861, 370). Brom, in wässeriges Kaliumcitrat eingetragen, liefert Pentabromaceton. Aus PCl_5 und Citronensäure entsteht zunächst das Chlorid $C_6H_8O_6.Cl_2$ (s. Citronensäurechlorid). $POCl_3$ und Citronensäure: SCHIFF, *A.* 172, 360. Das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oxydirt Citronensäure zu CO_2 und Aceton (PÉAN). Beim Schmelzen von Citronensäure mit Aetzkali werden auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* 26, 158). Natrium ist auf eine alkoholische Lösung von Citronensäure ohne Wirkung (CLAUS, *B.* 8, 155, 863; vgl. KÄMMERER, *Z.* 1866, 709; *B.* 8, 732). Bei der Destillation von Citronensäure mit P_2S_3 entweicht Thiophten $C_6H_4S_2$.

Bei der Gährung von Natriumcitrat mit faulem Fleisch werden CO_2 und Buttersäure gebildet (PHIPSON, *J.* 1862, 312). Bei der Gährung von Calciumnitrat mit faulem Käse treten CO_2, Wasserstoff und Essigsäure auf (How, *J.* 1852, 469). Auch bei der Gährung von citronensauren Alkalien mit Mandelkleienauszug erhält man CO_2 und Essigsäure (BUCHNER, *J.* 1851, 376). Calciumcitrat, mit Bierhefe in Berührung, erzeugt CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure (PERSONNE, *J.* 1853, 414). Calciumcitrat, mit Heuwaschwasser und $CaCO_3$ in Berührung, liefert Weingeist, viel reine Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 1896.)

Reaktionen der Citronensäure. Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie optisch inaktiv ist, ihre sauren Kaliumsalze in Wasser leicht löslich sind, und dass sie beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe ausgiebt. — Kalkwasser bringt in wässeriger Citronensäurelösung, erst beim Kochen, einen Niederschlag hervor. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kali — oder Natronlauge, aber löslich in

Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak zum Kochen, so fällt das Calciumcitrat aus und ist nun unlöslich in Salmiak. — Bleizucker giebt einen weifsen Niederschlag, der (nach dem Auswaschen) in Ammoniak löslich ist. — Das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung löst. — Charakteristisch für Citronensäure ist das **Baryumsalz** (s. d.). — Erhitzt man 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thln. Ammoniak sechs Stunden lang, im Rohr, auf 110—120° und giefst dann den Röhreninhalt in flache Schalen, so färbt sich die Flüssigkeit (bei Lichtzutritt) nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün. Die Reaktion gelingt noch mit 10 mg Citronensäure, aber nicht mit 5 mg (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* 17, 74; vgl. MANN, *Fr.* 24, 202).

Quantitative Bestimmung der Citronensäure. Man versetzt die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%). Der Niederschlag von Baryumcitrat wird nach 24 Stunden filtrirt, mit Weingeist (von 63%) gewaschen und als $BaSO_4$ gewogen (CREUSE, *J.* 1873, 970).

Trennung der Citronensäure von der Weinsäure (FLEISCHER, *Fr.* 13, 328). Die (nöthigenfalls durch Essigsäure angesäuerte) Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%) versetzt. Nach einer Stunde filtrirt man den gefällten Weinstein ab und wäscht ihn mit einem Gemenge von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol. Das Filtrat fällt man mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist (von etwa 50%) und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die in Freiheit gesetzte Citronensäure titrirt man mit $\frac{1}{2}$ Normal-Ammoniak.

Citronensaure Salze: HELDT, *A.* 47, 157; KÄMMERER, *A.* 148, 294; 170, 176; LANDRIN, *A.* [5] 25, 245. Krystallform der Citrate: HEUSSER, *J.* 1853, 412.

Einfluss der citronensauren Salze auf die Fällung von Metalloxyden: SPILLER, *J.* 1857, 569; LEBAIGUE, *J.* 1864, 689.

$NH_4.C_6H_7O_7$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $(NH_4)_2.C_6H_6O_7$. Rhombische und monokline Krystalle (HELDT; HEUSSER). Spec. Gew. = 1,468—1,486 bei 20—22,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $(NH_4)_3.C_6H_5O_7 + H_2O$. Sehr zerfliefsliche, monokline (?) Krystalle (SESTINI, *J.* 1879, 664). — $(NH_3)_3.(C_6H_8O_7)_4$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $Na.C_6H_7O_7 + H_2O$. Spiefse (HELDT). — $Na_2.C_6H_6O_7 + H_2O$. Nadeln (HELDT). — $Na_3.C_6H_5O_7 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (HELDT; HEUSSER; SCHABUS, *J.* 1854, 402). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt oberhalb 60° mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,857 bei 23,5° (CLARKE). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 108. — $K.C_6H_7O_7 + 2H_2O$ (HELDT). — $K_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). Monokline Krystalle (HEUSSER). — $K_3.C_6H_5O_7 + H_2O$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + Na_3.C_6H_5O_7 + 6\frac{1}{2}H_2O$ (HELDT). Die Darstellung eines Salzes $K_2Na.C_6H_5O_7$ oder $KNa_2.C_6H_5O_7$ gelang nicht (KÄMMERER). — $(K.C_6H_6O_7)_2.TeO$. *B.* Aus Citronensäure und K_2TeO_3 (KLEIN, *A. Ch.* [6] 10, 119). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Magnesia in Citronensäure und Verdunsten der Lösung in der Kälte (HELDT). Beim Fällen eines Gemisches von Citronensäure und Magnesiumacetat mit Alkohol (KÄMMERER). — Hält bei 150° noch $1H_2O$ zurück; wird bei 210° wasserfrei (HELDT). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 539. Sehr leicht löslich in Wasser. (Abführungsmittel.) — Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 + 13H_2O$ aus (KÄMMERER). — Das dreibasische Magnesiumsalz löst sich in NH_3; die Lösung giebt, beim Einkochen, zunächst das Salz $Mg_3(C_6H_5O_7)_3 + 9H_2O$ und dann $Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_5 + 3H_2O$ (KÄMMERER, *A.* 170, 171). Andere Magnesiumsalze: KÄMMERER, *A.* 148, 312. — $Mg(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Ca.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT). — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. *B.* Beim Versetzen von citronensaurem Alkali mit genügend Chlorcalcium. Der entstehende Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch. Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser erst beim Kochen gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erkalten zum Theil wieder auf. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Calciumacetat in 300 Thln. Wasser wird durch citonensaures Natrium, erst nach einigen Tagen, ein Niederschlag $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ gefällt (KÄMMERER). — $Sr.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT); — $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ (HELDT; KÄMMERER) — andere Strontiansalze: KÄMMERER, *A.* 148, 301. — $2Ba.C_6H_6O_7 + Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ (H.). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$. Fällt als amorpher Niederschlag aus beim Vermischen von citronensaurem Alkali mit einem Baryumsalze (H.). Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Salz mit $5H_2O$ aus (K.). Erhitzt man das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ mehrere Stunden lang mit Baryumacetat auf dem Wasserbade, so geht es in das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ über, dessen charakteristische Krystallform unter dem Mikroskope erkannt werden kann (KÄMMERER, *Fr.* 8, 298). Das siebenfach und das fünffach gewässerte Baryumsalz gehen beim Digeriren mit Ammoniak, auf dem Wasserbade,

in das $3^1/_2$fach gewässerte Salz über (K., *A.* 170, 178). — $2Zn.C_6H_6O_7 + Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (H.). — $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, beim Kochen, körnig-krystallinisch aus. Das einmal ausgeschiedene Salz ist schwer löslich in Wasser. — $Zn.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.). — $Cd_3(C_6H_5O_7)_2$. Das aus kalten Lösungen ausgeschiedene Salz ist amorph, wird bei einigem Stehen krystallinisch und hält $10H_2O$. Aus heifsen Lösungen wird ein amorpher Niederschlag mit $5H_2O$ erhalten, der beim Kochen unter Wasser schmilzt und nach mehrstündigem Erhitzen krystallinisch wird (K., *A.* 178, 309). Aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes scheidet sich, beim Abdampfen, zunächst das Salz $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 18H_2O$ in Nadeln ab und dann das mikrokrystallinische Salz $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 27H_2O$ (K., *A.* 170, 184). — $Hg.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.).

$Al(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.). — $La.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Tl_3.C_6H_5O_7$ (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $Ce.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Sm.C_6H_5O_7 + 6H_2O$. Amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° $5H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). — $Pb.C_6H_6O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Ammoniak. — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$. *B.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Citronensäure und Bleizucker. Der Niederschlag ist amorph und hält $1H_2O$ (H.). Fällt man dreibasisches Natriumcitrat mit Bleinitrat und digerirt den Niederschlag längere Zeit mit viel überschüssigem Bleinitrat, so wird er krystallinisch und hält dann $3H_2O$ (K.). — $Pb_2.C_6H_4O_7$. *B.* Beim Kochen von Ammoniumcitrat mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 179); beim Kochen des Salzes $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ mit Ammoniak (KÄMMERER, *A.* 170, 189). Amorph. Hält $2H_2O$ (K.), bei 100° $1H_2O$ (O.). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (bei 100°) (OTTO). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2.4PbO$ (KRUG, *A.* 127, 180).

$Sb.C_6H_5O_7 + K_3.C_6H_5O_7 + 2^1/_2H_2O$ (THAULOW, *A.* 27, 334). — $Bi.C_6H_5O_7$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen von 10 Thln. basisch-salpetersaurem Wismuth mit 7 Thln. Citronensäure und 30—40 Thln. Wasser (ROTHER, *J.* 1876, 564). Aus der Lösung des Salzes in warmem Ammoniak krystallisirt: $Bi.C_6H_5O_7.3NH_3 + 3H_2O$. BARTLETT (*Z.* 1865, 350) erhielt, beim Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung, das Salz $Bi.C_6H_5O_7.NH_3 + 3H_2O$. Nach CAVAZZI (*G.* 14, 289) fällt, beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von Wismuthcitrat, ein gelatinöser Niederschlag $Bi.C_6H_5O_7.4Bi(OH)_3$ aus. Kocht man die ammoniakalische Lösung, so resultiren, je nach der Dauer des Kochens, die Salze $(NH_4)_2(BiO).C_6H_5O_7$ und $NH_4(BiO).C_6H_6O_7$ (C.). — $Mn.C_6H_6O_7 + H_2O$ (H.). Hält nur $^1/_2H_2O$ (K.). — $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Manganacetat mit Citronensäure (K.). — $Mn_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$; — $Mn_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18H_2O$ (K.). — $Mn.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (LANDRIN). — $Fe.C_6H_6O_7 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver, unlöslich in Wasser, Essigsäure, Citronensäure (K., *A.* 170, 185). Beim Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure erhält man das in der Medicin verwendete Salz $Fe.C_6H_5O_7 + 1^1/_2H_2O$ (RIECKHER, *J.* 1873, 594). Nach SCHIFF (*A.* 125, 147) entsteht zunächst das Salz $(FeO).C_6H_7O_7 + 2H_2O$, das bei 150° in $Fe.C_6H_5O_7$ übergeht. Letzteres Salz ist in Wasser löslich und hält unveränderte Citronensäure. — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_3.C_6H_5O_7$. Grünes Salz, wird in der Medicin verwendet. — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$; — $Fe.C_6H_5O_7 + NH_4.C_6H_7O_7$ (ROTHER, *J.* 1876, 565; vgl. RIECKHER, *J.* 1873, 595). — $(FeO)_2(NH_4).C_6H_5O_7 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 125, 148). — Beim Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydulcitrat in Ammoniak, an der Luft, erhielt MÉHU (*J.* 1873, 570) das Salz $Fe_3(NH_4)_2(C_6H_4O_7)_2 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Co_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$ (H.). Hält bei 100° noch $10H_2O$. — $Co(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ (LANDRIN). — $Ni_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. Hält bei 100° $3H_2O$ (H.). — $Ni.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ (L.). — $Cu_2.C_6H_4O_7$ $2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Kupferacetat mit Citronensäure (H.); beim Erhitzen von Trinatriumcitrat mit (2 Mol.) Kupfersulfat; auch aus Citronensäure und Kupfersulfat in sehr verdünnter Lösung (K.). — Grünes Krystallpulver. Verliert bei 100° $2H_2O$ und wird blau; bei 150° ist es wasserfrei (H.). — $Cu_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$ (K., *A.* 170, 187). — $Cu(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ag_2.C_6H_6O_7$ (RÖNNEFAHRT, *J.* 1876, 562). — $Ag_3.C_6H_5O_7$. Pulveriger Niederschlag (LIEBIG, *A.* 26, 118). Zersetzt sich beim Kochen mit Ammoniak, oder mit wenig Wasser, unter Abscheidung von Silber. Das trockene Salz absorbirt 4—5 Mol. NH_3; von wässerigem Ammoniak braucht das Salz 6 Mol. NH_3 zur Lösung (REYCHLER, *B.* 17, 2263). — $Ag_3.C_6H_5O_7 + NH_3 + 1^1/_2H_2O$ (WÖHLER, *A.* 97, 18). Das Salz $Ag_3.C_6H_5O_7$ zerfällt, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100°, in Citronensäure und citronensaures Silberoxydul $Ag_6.C_6H_5O_7$ (WÖHLER, *A.* 97, 18). Letzteres löst sich langsam in Wasser mit weinrother Farbe. — $Ag_2.Ca.C_6H_4O_7$ (CHODNEW, *A.* 53, 286).

Borcitronensäure (SCHEIBE, *J.* 1879, 664). 2 Mol. Citronensäure vermögen 1 Mol. Borsäure in Lösung zu halten. Beim Verdunsten hinterbleibt Bordicitronensäure $C_{12}H_{15}(BO)O_{14} + H_2O$ (bei 80°), eine strahlig-krystallinische Masse. Sie ist zerfliefslich, inaktiv, bräunt Curcumapapier; wird durch Kochen mit Kalkwasser gefällt. — Durch Versetzen der Lösung citronensaurer Alkalien mit Borsäure erhält man die Salze:

$K.C_6H_6(BO)O_7 + H_2O$; — $K_2.C_6H_4(BO)_2O_7 + 2H_2O$; — $K_3.C_6H_5O_7.3HBO_2$ (unlöslich in Alkohol). — Das Salz $K.C_{12}H_{13}(BO)_2O_{11} + 2H_2O$ krystallisirt rhombisch. — $Mg(C_6H_7O_7)_2.2HBO_2$, — $Mg_2(C_6H_6O_7)_2.4HBO_2$ und $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 6HBO_2$ sind glasige Massen (SCH.).

Monomethylester (**Methylcitronensäure**) $C_7H_{10}O_7 = C_6H_7O_7.CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Dimethylester und unterscheidet sich von diesem dadurch, dass sein Calciumsalz in Wasser sehr löslich und in Alkohol unlöslich ist. Dimethylcitronensaures Calcium ist in Alkohol leicht löslich (DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

Dimethylester (**Dimethylcitronensäure**) $C_8H_{12}O_7 = C_6H_6O_7(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Citronensäuretrimethylester (ST. EVRE, *A.* 60, 325; DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

Trimethylester $C_9H_{14}O_7 = C_6H_5O_7(CH_3)_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ST. EVRE, *A.* 60, 325). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 78,5—79°; siedet bei 283—287°. dabei theilweise in Wasser und Akonitsäureester zerfallend (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Siedep.: 176° bei 16 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953). Molek. Verbrennungswärme = 983,5 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 351). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2683). Giebt mit PCl_5 Chlortricarballylsäuremethylester $C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$.

Monoäthylester (**Aethylcitronensäure**) $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7.C_2H_5$. *B.* und *D.* Siehe den Diäthylester (CLAUS). Entsteht auch beim Kochen von Citronensäure mit Essigäther (KREITMAIR, *B.* 8, 737). — Kleine nadelförmige Säulen (CLAUS). PETRIEW und EGHIS (*Ж.* 7, 159) beschreiben den Monoäthylester als ein dickes, nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Na_2.C_8H_{10}O_7$ (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Zerfliefst an der Luft (K.). — Das Baryum- und Bleisalz sind krystallinisch und in Wasser sehr leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_7$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, daraus in rhombischen Täfelchen krystallisirend (CLAUS). Ist nach PETRIEW und EGHIS amorph und in Wasser unlöslich.

Diäthylester (**Diäthylcitronensäure**) $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Monoäthylester, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäuretriäthylester, in Gegenwart von wenig Wasser (CLAUS, *B.* 8, 867). Man übergiefst das Produkt mit Aether und schüttelt es hierauf mit Wasser. Die wässerige Lösung wird auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleiben Natriumcitrat und ein Theil des äthylcitronensauren Salzes ungelöst. (Durch Lösen dieses Rückstandes in Wasser und Fällen mit Bleinitrat kann die Citronensäure daraus entfernt werden.) Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, zunächst äthylcitronensaures Natrium, während das in Alkohol bedeutend löslichere diäthylcitronensaure Salz gelöst bleibt.

Die freie Säure scheint nicht zu krystallisiren. — $Na.C_{10}H_{15}O_7$ (bei 100°). Zerfliefst an der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartige, in Wasser sehr leicht lösliche Massen.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THÉNARD, *Gm.* 5, 849; MALAGUTI, *A.* 21, 267); beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Citronensäure mit HCl (HELDT, *A.* 47, 195; PEBAL, *A.* 98, 67). — *D.* CONEN (*B.* 12, 1653; vgl. CLAUS, *B.* 8, 867) nimmt gleiche Theile Citronensäure und absoluten Alkohol, lässt, nach dem Sättigen mit HCl, 24 Stunden stehen und leitet dann Luft durch die Flüssigkeit; dann destillirt er aus dem Wasserbade, unter vermindertem Drucke, und versetzt den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Citronensäureester wird sofort im Vakuum destillirt. Die Waschwasser enthalten viel Citronenester, den man durch Schütteln mit Aether auszieht. — Gelbliches Oel. Siedep.: 294°; 218° bei 75 mm (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 55, 237). Siedep.: 212—213° bei 30 bis 35 mm; 230—233° bei 100 mm; 253—255° bei 200 mm (CONEN). Siedep.: 185° bei 17 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953). Spec. Gew. = 1,1369 bei 20°/4° (CONEN). Molek. Verbrennungswärme = 973.500 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 139). Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam und wenig Wasser, in äthyl- und diäthylcitronensaures Salz über. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in starkem Alkohol entstehen Aethylcitronensäure und eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_6$ (?) (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 157). Geht beim Erhitzen mit PCl_3, im Rohr, auf 100° in Akonitsäureester (?) über.

Tetraäthylester $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_4O_7(C_2H_5)_4$. *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Triäthylesters mit Natrium und dann mit Aethyljodid (CONEN, *B.* 12, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290°; siedet unzersetzt bei 237—238° bei 145—150 mm; spec. Gew. = 1,1022 bei 20°/4°. Kaum löslich in Wasser. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Citronensäure und Alkohol.

Tripropylester $C_{15}H_{26}O_7 = C_6H_5O_7(C_3H_7)_3$. Siedep.: 198° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953).

Isoamylester (**Isoamylcitronensäure**) $C_{11}H_{18}O_7 = C_6H_7O_7.C_5H_{11}$. *B.* Bei längerem Digeriren (gleicher Moleküle) von Citronensäure mit Isoamylalkohol bei 120° (BREUNLIN, *A.* 91, 318). — Warzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$(NH_4)_2.C_{11}H_{16}O_7$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Na.C_{11}H_{17}O_7$. — $K.C_{11}H_{17}O_7$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_{17}O_7)_2 + xH_2O$. Blätter. — $Pb_3(C_{11}H_{15}O_7)_2$.

Aethylisoamylester (**Aethylisoamylcitronensäure**) $C_{13}H_{22}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5.C_5H_{11})$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Isoamylcitronensäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas (BREUNLIN, *A.* 91, 322). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

Citronensaures Glycerin. Bei 20stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Citronensäure und Glycerin auf 160° entsteht Citromonoglycerin $C_9H_{10}O_7 = C_6H_5(C_3H_5)O_7$, eine in Wasser unlösliche, glasige Masse, die, bei der Behandlung mit Alkalien oder Bleioxyd, in Glycerin und Citronensäure zerfällt (BEMMELEN, *J.* 1856, 603). — Erhitzt man Citronensäure mit überschüssigem Glycerin auf 160—170°, so entsteht gelbbraunes Citrodiglycerin $C_{12}H_{18}O_{10} = (C_3H_5)_2O_3.C_6H_8O_7$. — Bei niederer Temperatur wird Glycerincitronensäure gebildet (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 313) erhielt beim Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und Citronensäure auf 160° eine fadenziehende Masse $C_9H_{14}O_9$, die sich sehr wenig in Wasser und Weingeist und gar nicht in Aether löste. Beim Erhitzen des Gemenges von Citronensäure und Glycerin auf 215° entstand der Körper $C_9H_{10}O_7$. Derselbe ist fest und löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Mannitancitrat (**Citromannitan**) $C_{12}H_{14}O_9$. *B.* Beim Erhitzen (gleicher Moleküle) von Mannit mit Citronensäure auf 130—140° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Mannitandicitrat (**Dicitromannitan**) $C_{18}H_{20}O_{15}$. *B.* Aus 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Citronensäure bei 140—150° (BEMMELEN). — Fest, indifferent. — Wirkt Citronensäure bei niederer Temperatur auf Mannit ein, so entsteht in Wasser lösliche Mannitcitronensäure.

Glykosecitronensäure $C_{21}H_{28}O_{23}$. *B.* Aus Glykose und Citronensäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 81). — $C_{21}H_{20}O_{23}.Ca_4 + H_2O$.

Salpetersaure Citronensäure $C_6H_7NO_9 = (NO_3, CO_2H).C(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen von entwässerter Citronensäure in ein Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt das Gemenge vorsichtig mit Wasser, entfernt die gelöste Schwefelsäure durch $BaCO_3$, neutralisirt die Flüssigkeit mit K_2CO_3 und fällt die Salpetercitronensäure durch Bleiessig (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 448). — Unlöslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Giebt mit überschüssigem Barytwasser einen unlöslichen Niederschlag. — $Ba_3(C_6H_4NO_9)_2$. — $Pb_3(C_6H_4NO_9)_2$.

Citronentellurigsäure. Das Salz $K_3(C_6H_5O_7)_3TeH_2O + H_2O$ entsteht aus tellurigsaurem Kali und Citronensäure (KLEIN, *J.* 1886, 1352). Es bildet kleine Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Acetylcitronensäure $C_8H_{10}O_8 = CO_2H.CH_2.C(C_2H_3O_2, CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Acetylcitronensäure-Anhydrid (s. u.) in Wasser (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 61, 1005). — Krystalle. Schmelzp.: 138—140°. Sehr leicht löslich in Wasser. Die Ester der Acetylcitronensäure zerfallen beim Erhitzen auf 250—280° in Essigsäure und Akonitsäureester.

Trimethylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_2H_3O_2.C_3H_4(CO_2.CH_3)_3$. *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und Acetylchlorid (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Flüssig. Siedep.: 280—282°; 171° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954).

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = (C_2H_3O_2, CO_2.C_2H_5).C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Citronensäuretriäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 129, 192). — Flüssig. Siedep.: 288° (kor.); 197° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954). Siedep.: 214° bei 40 mm; 228—229° bei 100 mm; spec. Gew. = 1,1459 bei 15° (RUHEMANN, *B.* 20, 802). Wird bei —20° nicht fest; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit konc. wässerigem NH_3 Citrazinamid $C_6H_6N_2O_3$.

Tripropylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_8H_7O_8(C_3H_7)_3$. Siedep.: 205° bei 13 mm (A., KL., *B.* 18, 1954).

Acetylcitronensäureanhydrid $C_8H_8O_7 = CH_3.CO_2.C(CH_2.CO)(CO)(CH_2.CO_2H)$, mit $CH_2.CO$ und CO über O verbunden. *B.* Aus (1 Mol.) Citronensäure (bei 100° getrocknet) und (4,5 Mol.) Acetylchlorid (KLINGEMANN, *B.* 22, 984; EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 61, 1003). — Trimetrische (TUTTON, *B.* 22, 985) Prismen (aus $CHCl_3$ + Aceton). Schmelzp.: 121°; 115° (E., S.). Sehr leicht löslich in Aether, schwer

in Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, im Vakuum, in CO_2, Essigsäure und Itakonsäureanhydrid. Bei der Destillation an der Luft entsteht Citrakonsäureanhydrid. Löst sich in warmem Wasser unter Bildung von Acetylcitronensäure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Akonitsäure. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 125° wird Citrazinsäure gebildet. Beim Eintröpfeln von Aether in die Lösung von Acetylcitronensäureanhydrid in absol. Aether fällt ein amorpher Niederschlag $C_{20}H_{22}N_2O_7$ (im Vakuum, über H_2SO_4 getrocknet) aus, der, beim Kochen mit Aether und Anilin, Citrodianilsäure erzeugt.

Citronensäurechlorid. PCl_5 wirkt auf entwässerte Citronensäure zunächst nach der Gleichung ein: $C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_8O_6.Cl_2 + POCl_3$. [SKINNER und RUHEMANN (*Soc.* 55, 236) geben dem Chloride die Formel $C_6H_6Cl_2O_5$.] Das Chlorid $C_6H_8O_6Cl_2$ bildet feine Nadeln. Es zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von HCl und Citronensäure. Erhitzt man es auf 100°, so zersetzt es sich in Salzsäure und Akonitsäure (PEBAL, *A.* 98, 71). Nach SKINNER und RUHEMANN zerfällt es unter Bildung von Akonitsäurechlorid. Nach KLIMENKO und BUCHSTAB (*Ж.* 22, 99) entsteht aus Citronensäure und PCl_5 das Chlorid $C_6H_5O_4.Cl_3$, das mit Alkohol Citronensäureester liefert. In der Wärme zersetzt sich das Chlorid unter Bildung von etwas Akonitsäurechlorid.

Chlorcitronensäure $C_6H_8ClO_7$. *B.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Akonitsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 155). — *D.* Man neutralisirt die Lösung von 174 g Akonitsäure in 1 l Wasser nahezu mit Soda und giebt, unter guter Kühlung, allmählich 55 g unterchloriger Säure (mit Quecksilberoxyd und Chlor bereitet), gelöst in 1 l Wasser, hinzu. Nach einigen Stunden fällt man das gelöste Quecksilber durch H_2S aus, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether. — Aeufserst unbeständiger Syrup. Die Salze zerfallen, bei gelindem Erwärmen, unter Abscheidung von Chlormetallen. Die Säure zersetzt sich, schon beim Kochen mit Wasser, theilweise in Salzsäure und Oxycitronensäure. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Kalkmilch oder Aetzbaryt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam scheint eine Säure von der Zusammensetzung der Citronensäure zu entstehen.

2. ***Isocitronensäure, 2-Pentanoldisäure-3-Methylsäure*** $OH.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei ½stündigem Stehen von Trichlormethylparakonsäure mit Baryt (MILLER, *A.* 255, 48). $CCl_3.CH.CH(CO_2H)CH_2 + 3H_2O = C_6H_8O_7 + 3HCl$ (mit O—CO-Brücke). Man trägt 40 g krystallisirtes, reines Barymhydroxyd in eine siedende wässerige Lösung von 10 g Trichlormethylparakonsäure aus, kocht einige Zeit und filtrirt siedend heifs. Das abfiltrirte Salz wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann in kochender verd. Essigsäure gelöst und durch verd. H_2SO_4 genau zerlegt. — Die freie Säure geht bei 100° völlig in das Anhydrid $C_6H_6O_6$ über. Diese Umwandlung erfolgt theilweise bereits beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Das in der Kälte bereitete Salz wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in ein amorphes, fast unlösliches Pulver um. — $Ba_3.\bar{A}_2 + H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz, ist aber (heifs gefällt) noch viel schwerer löslich in Wasser. — $Ag_3.\bar{A}$. Hellbrauner, amorpher Niederschlag.

Anhydrid (*βγ*-**Butyrolaktondicarbonsäure**) $C_6H_6O_6 = CO_2H.CH.CH(CO_2H).CH_2$ (mit O—CO-Brücke). *B.* Siehe die Säure (MILLER, *A.* 255, 51). — Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Man erhält die Salze durch Neutralisiren des Anhydrids mit Carbonaten, in der Kälte. — $Ca.C_6H_4O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Gummiartig. Das getrocknete Salz löst sich schwer in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

3. ***Oxycarballylsäure.*** **Methyläthersäure** $C_7H_{10}O_7 = CH_3O.C_3H_4(CO_2H)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Methoxydiallylessigsäure $CH_3O.C(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (SCHATZKY, *Ж.* 17, 85). Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis alle Oeltropfen verschwunden, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Syrup. — $K_3.C_7H_7O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_9O_7)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird, durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ und Fällen der Lösung mit Alkohol, in Flocken erhalten. — $Ba(C_7H_9O_7)_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz.

3. Säuren $C_7H_{10}O_7$.

1. ***2-Hexanoldisäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe das Anhydrid $C_7H_8O_6$ (PERLMUTTER, *M.* 13, 842). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Beim Ansäuern der Salze erhält man das Anhydrid $C_7H_8O_6$. — $Ba_3(C_7H_7O_6)_2$ (bei 200°). Wird durch Erhitzen des Anhydrids mit Barytwasser erhalten. — Mikroskopische Nadeln, die einmal ausgeschieden, sich sehr schwer in Wasser lösen.

Anhydrid ($\alpha\gamma\delta$-**Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure-δ-Lakton**) $C_7H_8O_6$ = $CO_2H.CH.CH.CH(CO_2H)$ / $O.CO.CH_2$ $>CH_2$. *B.* Man trägt Natriumamalgam in eine heifse Lösung von 30 g Chinolinsäure in 500 ccm Wasser und 200 g KOH (PERLMUTTER, *M.* 13, 842). — Hygroskopisches Gummi. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von HJ (spec. Gew. = 1,96 bei 180°) zu Hexandisäure-3-Methylsäure $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).C_2H_4.CO_2H$ reducirt. — $Ba.C_7H_6O_6$ (bei 220°). Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_7 = C_7H_6O_7(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Anhydrid mit Alkohol und H_2SO_4 (PERLMUTTER). — Nicht destillirbares Öel.

2. ***$\beta\gamma$-Dicarboxy-γ-Valerolaktonsäure, 2,2-Methylpentanoldisäure-3-Methylsäure*** $CH_3.C(OH, CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Man übergiefst 32,5 g mit H_2O angefeuchtetes reines KCN mit der ätherischen Lösung von 21,6 g Acetbernsteinsäureäthylester und lässt langsam (1 Mol.) konc. Salzsäure zutröpfeln. In der ätherischen Lösung befindet sich das ölige, unbeständige Hydrocyanid $CH_3.C(OH, CN).CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Man giefst die abgehobene, ätherische Lösung in das dreifache Vol. konc. HCl, lässt einen Tag stehen, giefst dann die ätherische Lösung ab, schüttelt die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus, verdunstet alle ätherischen Auszüge und erhitzt den Rückstand zwei Stunden lang mit Kali auf dem Wasserbade. Dann wird mit Essigsäure neutralisirt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der (in H_2O suspendirte) Niederschlag durch H_2S zerlegt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt das Anhydrid $C_7H_8O_6$ (RACH, *A.* 234, 37). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren: beim Zerlegen der Salze durch Säuren erhält man sofort das Anhydrid. Die Salze entstehen durch längeres Stehen des Anhydrids mit überschüssigen Basen. — $Ca_3(C_7H_7O_7)_2$. Amorph. Ist, nach dem Trocknen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Anhydrid $C_7H_8O_6 = CH_3.C(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO$ (mit O-Brücke). *B.* Nädelchen oder Prismen (RACH, *A.* 234, 38). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Erweicht oberhalb 160° und ist bei 168° flüssig. Zerfällt oberhalb 180° glatt in CO_2, H_2O und Dimethylfumarsäureanhydrid $C_6H_6O_3$. — Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 569. Liefert, beim Kochen mit überschüssigen Basen, Salze der Säure $C_7H_{10}O_7$. — $Ca.C_7H_6O_6$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6O_6$. Glasige Masse.

3. ***$\alpha\beta\gamma$-Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure, 2-Methylolpentandisäure-3-Methylsäure*** $CO_2H.CH(CH_2.OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. — $Ca_3(C_7H_7O_7)_2$ (bei 190°). Gummi, erhalten durch längeres Kochen von Cinchonsäure mit Aetzkalk (WEIDEL, HOFF, *M.* 13, 587). — $Ba_3(C_7H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Anhydrid (**Cinchonsäure**) $C_7H_8O_6 = CO_2H.CH<^{CH(CO_2H).CH_2}_{CH_2 . O . CO}$. *B.* Beim Behandeln von Cinchomeronsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ oder α-Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$ mit Natriumamalgam (WEIDEL, *A.* 173, 104; WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1150). $C_7H_5NO_4 + H_2 + 2H_2O = C_7H_8O_6 + NH_3$. — *D.* In eine siedende Lösung von 50 g Cinchomeronsäure und 32 g Na_2CO_3 in 1,5 l Wasser wird Natriumamalgam (mit 4% Na) eingetragen bis die Ammoniakentwickelung beendet ist. Dann wird mit verd. H_2SO_4 genau neutralisirt und eingedampft. Sobald Na_2SO_4 sich ausscheidet, giefst man 28 g H_2SO_4 hinzu, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand wiederholt mit Alkohol (von 96%) aus. Der alkoholische Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand im Vakuum bei 100° getrocknet und dann (1 Thl. des Rückstandes) mit 1 Thl. absol. Alkohol und 2 Thln. Vitriolöl $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man giefst das erkaltete Gemisch auf 400 g Eis und schüttelt mit Aether aus. Der in den Aether übergegangene Ester wird in 3 l Wasser eingetragen und durch Erhitzen mit Baryt (bis zur bleibenden alkalischen Reaktion) verseift. Man sättigt mit CO_2, koncentrirt, zerlegt das ausgefällte Baryumsalz durch verd. H_2SO_4, entfernt die freie Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und das gelöste Blei durch H_2S (WEIDEL, HOFF, *M.* 13, 582; vgl. *M.* 3, 604). - Monokline (HOCKAUF, *M.* 13, 584), glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168—169°. Unlöslich in Benzol. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2 und Dimethylbernsteinsäureanhydrid. Sehr beständig gegen HNO_3. Beim Erwärmen mit Chlorsäurelösung entstehen Oxalsäure und Glutarsäure. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 200° entsteht δ-Oxyäthylbernsteinsäure. Beim Erhitzen mit konc. HJ auf 180° entstehen zwei isomere Säuren $C_7H_{10}O_6$.

Salze: WEIDEL. — $Ca.C_7H_6O_6 + 2H_2O$. Glasglänzende Nadeln (WEIDEL, HOFF). — $Ba.C_7H_6O_6 + 3H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln (W., H.). Schwer löslich in Wasser.

— $Cu.C_7H_6O_6$. Hellblaue Flocken; äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_6O_6$. Niederschlag. — Das Baryumsalz giebt mit Bleiessig einen in überschüssigem Bleiessig löslichen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser pflasterartig wird.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$. Nicht unzersetzt destillirendes Oel (WEIDEL, HOFF). Liefert mit PCl_5 das Chlorid $(CO_2.C_2H_5)_2.C_4H_6Cl.COCl$.

4. ***Hydromekonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Mekonsäure $C_7H_4O_7$ mit Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 191). — Syrup. Zersetzt sich völlig beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschied von Mekonsäure). Wird von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen. Auch HJ ist ohne Wirkung. Die Salze sind amorph. — $Ba.C_7H_8O_7 + 2H_2O$. Pulver, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_7H_8O_7.PbO + 1^1/_2H_2O$. *D.* Durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure mit basischem Bleiacetat. — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkaliacetaten. — $Ag_2.C_7H_8O_7 + {}^1/_2H_2O$. Körniger Niederschlag, löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. Scheidet, beim Kochen mit NH_3, metallisches Silber ab.

4. Säure $C_8H_{12}O_7 = OH.C_3H_6.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$.

B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allyläthenyltricarbonsäure $C_3H_5.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ in rauchender Bromwasserstoffsäure über Kali (HJELT, *B.* 16, 1258).

Anhydrid (Dicarbocaprolaktonsäure) $C_8H_{10}O_6 = \underset{O\ \ \ \ \ CO}{C_3H_6.C(CO_2H).CH_2.CO_2H}$.

Trikline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und das Anhydrid der Säure $C_7H_{12}O_5$. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. Wird von Alkalien nur allmählich in die Säure $C_8H_{12}O_7$ übergeführt. — $Ba.C_8H_8O_6$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

5. Säuren $C_9H_{14}O_7$.

Oxycamphoronsäuren $C_9H_{13}(OH)O_6$. *B.* Beim Erhitzen von (25 g) Camphoronsäure mit (20 g) Brom auf 160—165° entstehen zunächst 2 isomere Anhydrooxycamphoronsäuren $C_9H_{12}O_6$, die, durch Behandeln mit Wasser, in die entsprechenden Oxycamphoronsäuren übergehen (KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 709). Man trennt die beiden Säuren durch annäherndes Neutralisiren mit Barytwasser und Zusatz von NH_3 bis zur alkalischen Reaktion. Beim Schütteln fällt nur das Barytsalz der α-Oxycamphoronsäure heraus.

a. ***α-Säure.*** Glasglänzende, monokline (ZEPHAROVICH, *M.* 9, 711) Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 216,5° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 403. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Geht durch Stehen über H_2SO_4, rascher bei 100°, in Anhydro-α-Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ über. In höherer Temperatur entsteht das zweite Anhydrid $C_9H_{10}O_5$. Liefert, mit Alkohol und Salzsäuregas, den Ester $C_9H_{11}O_6.C_2H_5$.

Salze: KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 714. — $K.C_9H_{13}O_7$. Dicke Nadeln. — $K_2.C_9H_{12}O_7 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Lange dünne Nadeln. — $Ba.\bar{A}$. Glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag; feine Nadeln (aus Wasser). — $Cu.\bar{A}$. Himmelblaue Krystallmasse. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Krystalldrusen. Scheidet sich, aus heißer Lösung, in wasserfreien Blättchen aus. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid (Anhydro-α-Oxycamphoronsäure) $C_9H_{12}O_6$. *B.* Aus α-Oxycamphoronsäure, bei 100° oder beim Stehen über H_2SO_4 (KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 712). Beim Erhitzen von α-Oxycamphoronsäure mit Acetylchlorid (K., SP.). — Liefert beim Erhitzen das Anhydrid $C_9H_{10}O_5$. Beim Lösen in Wasser wird α-Oxycamphoronsäure restituirt. Die Salze entstehen durch Erhitzen der entsprechenden oxycamphoronsauren Salze. — $K_2.C_9H_{10}O_6$. — $Ca.\bar{A}$. — $Pb.\bar{A}$. — $Cu.\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A}$.

Aethylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_9H_{11}O_6.C_2H_5$. *B.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von α-Oxycamphoronsäure mit Salzsäuregas und lässt 2—3 Tage stehen (K., SP., *M.* 9, 718). — Rhombische (ZEPHAROVICH, *M.* 9, 718) Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 158° (kor.). — $C_{11}H_{16}O_6 + NH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Esters (K., SP.). — Krystallinisch. Schmilzt bei 168—170° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Säuren spalten in NH_3 und den Ester.

Anhydrid $C_9H_{10}O_5$. *B.* Bei der Destillation von α-Oxycamphoronsäure oder Anhydro-α-Oxycamphoronsäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 712). Entsteht leichter durch Kochen von α-Oxycamphoronsäure mit viel Acetylchlorid (K., SP.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Geht durch Wasser in α-Oxycamphoronsäure über.

b. *β-Oxycamphoronsäure* $C_9H_{14}O_7$. *B.* Siehe die α-Säure (KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 720). — Tafeln (aus Wasser). Sublimirt bei 140—150° in langen Nadeln, die bei 183 bis 186° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. Die aus der wässerigen Lösung auskrystallisirte Säure schmilzt aber bei 250,9° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 404. In Wasser schwerer löslich als die α-Säure. Verliert über H_2SO_4 kein Wasser. Geht bei 100° in Anhydro-β-Oxycamphoronsäure über. Ebenso durch Acetylchlorid. Mit Alkohol + HCl entsteht der Ester $C_9H_{11}O_6.C_2H_5$.

Salze: KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 722. — $K_2.C_9H_{12}O_7 + {}^1/_2H_2O$ (?). — $Ba.C_9H_{12}O_7 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba_3(C_9H_{11}O_7)_2$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser. — $Pb_3(C_9H_{11}O_7)_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_{12}O_7 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch.

Anhydrid (**Anhydro-β-Oxycamphoronsäure**) $C_9H_{12}O_6$. *B.* Beim Erhitzen von β-Oxycamphoronsäure für sich oder mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 720). — Schmelzp.: 250,9° (kor.). Geht, mit Wasser, wieder in β-Oxycamphoronsäure über.

Aethylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_9H_{11}O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der β-Oxycamphoronsäure mit Alkohol + HCl (KACHLER, SPITZER, *M.* 9, 724). — Spießige Nadeln. Schmelzp.: 158,5—159,5° (kor.). Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. — $C_{11}H_{16}O_6 + NH_3$. Krystallinisch. Schmilzt unter Schäumen gegen 165° (K., Sp.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

6. Oxyisobutyryltriacetsäure (Oxyisopropylformyltriacetsäure, 3-Dimethomethylolpentandisäure-3-Aethylsäure) $C_{10}H_{16}O_7 = (CH_3)_2.C(OH).C(CH_2.CO_2H)_3$. *B.* Siehe den Diäthylester (s. u.) (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 523) — Oel. — $K_3.C_{10}H_{13}O_7$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_7 = C_{10}H_{14}O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Chloroxyisopropylglutarsäuremonoäthylester $C_8H_{12}ClO_5.C_2H_5$ (s. d.), bei 2 tägigem Erwärmen einer mit (8,5 g) festem Acetonchloroform und (44,5 g) Acetessigester versetzten Lösung von (4 g) Natrium in absol. Alkohol (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 521). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 62°. Unlöslich in Wasser.

7. Diterpoxylsäure $C_{15}H_{26}O_7$. *B.* Bei 6 stündigem Erwärmen von (20 g) trocknem Terpenylsäureäthylester mit (4 g) Natrium entstehen die beiden Anhydride $C_{15}H_{22}O_5$ (FITTIG, LEVY, *A.* 256, 113). $2C_8H_{11}O_4.C_2H_5 + 2Na = C_{16}H_{22}O_6 + 2NaOC_2H_5$ und $C_{16}H_{22}O_6 + O = C_{15}H_{22}O_5 + CO_2$. Man zerschlägt das Produkt, entfernt das beigemengte Natrium mechanisch und durch Stehen an der Luft, löst dann in Wasser, säuert die Lösung mit verd. HCl an und bringt das abgeschiedene Oel, durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, in Lösung. Das beim Erkalten sich ausscheidende Gemenge der beiden Anhydride kocht man mit Barytwasser; beim Erkalten scheidet sich nur das Baryumsalz der α-Diterpoxylsäure aus.

a. *α-Säure.* Geht, aus ihren Salzen abgeschieden, anfangs in das erste Anhydrid, dann in das zweite Anhydrid über. — $Ca.C_{15}H_{24}O_7 + 6H_2O$. Feine Nädelchen. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Monokline (LIWEH, *A.* 256, 115) Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Erstes Anhydrid (**α-Diterpolaktonsäure**) $C_{15}H_{24}O_6$. *B.* Man versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung von α-diterpoxylsaurem Baryum mit der berechneten Menge Salzsäure und extrahirt sofort mit Aether (FITTIG, LEVY). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 158—160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in Soda.

Zweites Anhydrid (**α-Diterpodilakton**) $C_{15}H_{22}O_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-diterpoxylsaurem Baryum mit überschüssiger Salzsäure (FITTIG, LEVY, *A.* 256, 118). Aus α-Diterpylsäure $C_{16}H_{22}O_7$ beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure (F., L.). — Glänzende lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153 bis 154°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Unlöslich in Soda.

b. *β-Säure.* Geht, aus ihren Salzen abgeschieden, in das erste Anhydrid über. — $Ca.C_{15}H_{24}O_7$ (bei 130°). Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

Erstes Anhydrid (**β-Diterpolaktonsäure**) $C_{15}H_{24}O_6$. *B.* Beim Versetzen von β-diterpoxylsaurem Baryum mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, LEVY). — Glänzende trimetrische (LIWEH, *A.* 256, 120) Prismen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 186—187°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Zweites Anhydrid (**β-Diterpodilakton**) $C_{15}H_{22}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Diterpolaktonsäure über ihren Schmelzpunkt (FITTIG, LEVY). Beim Kochen von β-diterpoxylsauren Salzen oder von Diterpolaktonsäure mit verd. HCl (F., L.). — Große Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Unlöslich in Soda.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

I. Säuren $C_6H_6O_7$.

1. ***Derivat des Pyrogallols.*** *B.* Bei mehrwöchentlichem Durchleiten von Ozon durch eine Lösung von (1 Mol.) Pyrogallol und (3 Mol.) Aetzkali in Wasser (BOEKE, *B.* 6. 486). Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und giebt zur freien Säure Barythydrat, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Man filtrirt von einem amorphen Niederschlage ab und fällt den gelösten Baryt durch Schwefelsäure. — Bräunlicher, stark saurer Syrup, in dem kleine Krystalle vorkommen. Neutralisirt man die Säure nahezu mit Baryt und erwärmt die Lösung, so scheidet sich das Salz $Ba.C_6H_4O_7$ ab.

2. ***Oxalbernsteinsäure, 2-Pentanondisäure-3-Methylsäure*** $\begin{matrix}CO\,.\,CH\,.\,CO_2.H\\ CO_2HCH_2.CO_2.H\end{matrix}$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_3O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Diäthyloxalat mit Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat (WISLICENUS, *B.* 22, 885). $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5ONa = Na.C_{12}H_{17}O_7 + 2C_2H_6O$. — *D.* Man übergiefst alkoholfreies Natriumäthylat (aus 15 g Natrium bereitet) mit absol. Aether, fügt allmählich (100 g) Diäthyloxalat hinzu und dann, nach einigen Stunden, (119 g) Bernsteinsäurediäthylester. Man lässt einige Tage stehen, schüttelt dann, unter Kühlen, mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab und versetzt die wässerige Lösung mit verd. Säure. Man schüttelt mit Aether aus, fügt zur ätherischen Lösung wenig K_2CO_3, filtrirt und lässt das Filtrat mit festem K_2CO_3 stehen. Die gebildete Kaliumverbindung wird durch Säure zersetzt und das abgeschiedene Oel im Vakuum destillirt. — Oel. Siedep.: 155 bis 156° bei 16—18 mm. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Leicht löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

2. Säuren $C_8H_{10}O_7$.

1. ***α-Acettricarballylsäure, 5-Hexanonsäure-3,4-Dimethylsäure*** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (3,55 g) Natrium in (50 g) absol. Alkohol erst mit (20 g) Acetessigester und dann mit (32 g) Monochlorbernsteinsäurediäthylester (EMERY, *B.* 23, 3757). — Dickes Oel. Siedep.: 175° bei 9 mm; spec. Gew. = 1,1258 bei 20°/4°. Phenylhydrazin erzeugt 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon-4-Bernsteinsäurediäthylester $C_{18}H_{22}N_2O_5$.

2. ***β-Acettricarballylsäure, 3-Aethanoylpentandisäure-3-Methylsäure*** $CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von Natriumacetbernsteinsäureester mit Chloressigester (MIEHLE, *A.* 190, 323). $CH_3.CO.CNa(CH_2.CO_2.C_2H_5)CO_2.C_2H_5 + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. Der Triäthylester entsteht auch aus Natriumacetessigester mit Bromessigsäureäthylester (EMERY, *B.* 23, 3755).

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$. Flüssig: siedet unter starker Zersetzung bei 280—300°. Siedet unzersetzt bei 190° bei 16 mm; spec. Gew. bei 20°/4° = 1,1214 (EMERY). Beim Kochen mit koncentrirter alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt der Ester in Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure. $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + 4KHO = 3C_2H_5.OH + C_2H_3O_2K + C_6H_5O_6.K_3$.

3. ***α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure, 3-Aethanoylpentandisäure-2-Methylsäure*** $(CO_2H)_2.CH.CH(C_2H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Bromlävulinsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286) oder Chlorlävulinsäureäthylester (C., G., *B.* 19, 43). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_5H_6ClO_3.C_2H_5 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + NaCl$. Zur Gewinnung der Säure kocht man 11 g des Triäthylesters mit 25 g Barythydrat und 400 ccm Wasser. — Syrup, der, bei längerem Stehen im Exsiccator, krystallinisch erstarrt. Erweicht bei etwa 100° und schmilzt bei 121—124°. Zerfällt bei 160° in CO_2 und β-Acetylglutarsäure $C_7H_{10}O_5$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 1,097 bei 15° (CONRAD, GUTHZEIT).

3. Säuren $C_9H_{12}O_7$.

1. ***Säure aus Campher.*** *B.* Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (KACHLER, *A.* 191, 153). — *D.* Siehe Hydrooxycamphoronsäure S. 815. — Die freie Säure hinterbleibt, nach dem Eindampfen, als ein sehr saurer Syrup, der sich zuletzt mit federartigen Krystallen erfüllt. — $Ba(C_9H_{11}O_7)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, fällt aber nicht

Silberlösung. Auf Zusatz von Kupferacetat bleibt die Lösung klar: beim Kochen erfolgt eine blaugrüne Ausscheidung von $Cu(C_9H_{11}O_7)_2.6CuO$, die beim Erkalten vollkommen verschwindet.

2. ***Säure aus Citrakonsäure.*** Triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_9H_9O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung von Citrakonsäurediäthylester mit Natriumacetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 354). $C_5H_4O_4(C_2H_5)_2 + C_4H_4NaO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_{15}H_{24}O_7 + C_2H_5O.Na$. Man übergiefst den Rückstand mit Wasser, säuert an und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 173—174° bei 26 mm.

4. Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$. *B.* Beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_6O_4$ mit Baryt (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). — $Ba(C_9H_{11}O_7)_2$. — $(C_9H_{10}O_6)_6.5PbO$.

E. Säure $C_nH_{2n-8}O_7$

Acetondioxalsäure, 2,4,6-Heptantriondisäure (Xanthochelidonsäure, Chelihydronsäure) $C_7H_6O_7 = CO(CH_2.CO.CO_2H)_2$. *B.* Chelidonsäure geht, mit überschüssigem Alkali in Berührung, in Xanthochelidonsäure über, deren Salze gelb sind (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 348). Dieselbe Umwandlung erfolgt auch durch Soda, durch alkalische Erden und durch Kochen mit Bleioxydhydrat (LERCH, *M.* 5, 376). Die freie Xanthochelidonsäure gewinnt man durch Versetzen des Kalisalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit alkoholhaltigem Aether. In den ersten Ausschüttelungen findet sich etwas Chelidonsäure, die späteren hinterlassen, beim Verdampfen, Xanthochelidonsäure (LERCH). Siehe den Diäthylester. — Amorphe, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Aeufserst unbeständig; geht schon beim Stehen der sauren Auflösung in Chelidonsäure über. Natriumamalgam erzeugt aus Xanthochelidonsäure eine Säure $C_7H_{12}O_7$ (?), welche von HJ zu Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ reducirt wird. Eine neutralisirte Lösung von Xanthochelidonsäure giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag und mit Eisenchlorid eine braune, flockige Fällung, die aber, bei Gegenwart von etwas Alkali oder sehr wenig Säure, in eine braune bis braunrothe Färbung übergeht. Die Salze zersetzen sich theilweise, beim Aufbewahren, unter Bildung von Oxalsäure. — $K.C_7H_5O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet). *D.* Man säuert eine mit Kalilauge versetzte Chelidonsäurelösung, nach 2—3 stündigem Stehen, mit HNO_3 an. — Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in verdünnten Mineralsäuren (H., L.). — $(Ca.OH)_2.C_7H_2O_6 + 8H_2O$ (LIETZENMAYER, *M.* 5, 341). — $Ca_2.C_7H_2O_7$. Scheidet sich aus chelidonsaurem Kalk auf Zusatz von Kalkwasser ab, wird aber leichter rein erhalten durch Neutralisiren einer Lösung des Kalikalksalzes mit Essigsäure (LERCH). Citronengelbes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ca_3.K_2(C_7H_2O_7)_2 + 4H_2O$ (bei 120°). *D.* Man löst chelidonsauren Kalk in Kalilauge, neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol (LERCH). Blassgelbes Pulver. — $Ca.Ba.C_7H_2O_6$ (bei 140°). Wird durch Fällen des Kalikalksalzes mit BaCl als citronengelber Niederschlag erhalten. Hält $5\frac{1}{2}H_2O$ (?) (LIETZENMAYER). — $Pb_2.C_4H_2O_7 + H_2O$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung des mit Essigsäure angesäuerten Kaliumsalzes mit Bleizucker (HAITINGER, LIEBEN). Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ca_3.Pb_5(C_7H_2O_7)_4 + 12H_2O$ (bei 120°). Citronengelber Niederschlag, aus dem Kalikalksalz und Bleizucker (LERCH). — $Ag_3.C_7H_3O_7 + 4H_2O$ (bei 100°). Beim Versetzen der mit NH_3 neutralisirten Lösung der Xanthochelidonsäure mit $AgNO_3$ fällt ein gelber Niederschlag aus. Kocht man die Lösung, so wird der Niederschlag chokoladebraun und besteht nun aus $Ag_4.C_7H_2O_7$, während aus der filtrirten Lösung das Salz $Ag_3.C_7H_3O_7$ sich krystallinisch und gelblich gefärbt ausscheidet. Aus der Lösung des Kalikalksalzes wird durch $AgNO_3$ das gelbe Salz $Ca.Ag_4(C_7H_3O_7)_2 + 4H_2O$ (bei 100°) gefällt, das beim Kochen in das chokoladebraune Salz $Ca.Ag_6(C_7H_2O_7)_2$ (bei 100°) übergeht (LERCH).

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7 = C_7H_4O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen einer heifsen Lösung von (5 g) Natriumacetonoxalsäurediäthylester in (8 g) Oxalsäurediäthylester mit einer Lösung von (2 g) Natriumäthylat in (10 ccm) Alkohol (CLAISEN, *B.* 24, 111). $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2O_2(OC_2H_5)_2 = C_2H_5.OH + C_7H_4O_7(C_2H_5)_2$. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol. Die Lösungen in siedendem Wasser und in verd. Natron sind intensiv gelb. Rauchende Salzsäure spaltet in Chelidonsäure und $C_2H_5.OH$. Beim Einleiten von HCl-Gas in die heifse alkoholische Lösung entsteht Chelidonsäurediäthylester.

Anhydrid (Chelidonsäure, Jervasäure, 2,6-Pyrondicarbonsäure) $C_7H_4O_6 - H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}CH:C(CO_2H)\\CH:C(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle O + H_2O$. *V.* Findet sich in kleiner Menge, neben viel Aepfel-

säure und einer anderen Säure, in allen Theilen von Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 116), namentlich zur Zeit der Blüthe (LERCH, *A.* 57, 274). Im Wurzelstock von Veratrum album (WEPPEN, *J.* 1873, 856; E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Acetondioxalsäurediäthylester mit rauchender Salzsäure (CLAISEN, *B.* 24, 118). Der Diäthylester entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung von Acetondioxalsäurediäthylester (CL.). Beim Erhitzen von Pyrontetracarbonsäureester mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120° (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 305). — *D.* Der aus dem Kraute ausgepresste Saft wird durch Erhitzen coagulirt, filtrirt, das Filtrat mit NHO_3 (6—8 g Säure vom spec. Gew. = 1,3 auf 1 kg Saft) angesäuert und durch Bleinitrat gefällt. (Aepfelsäure wird aus der sauren Lösung nicht gefällt). Bei zu viel freier Salpetersäure wird die Chelidonsäure unvollständig gefällt. Man zerlegt den mit 10 Thln. Wasser angerührten Bleiniederschlag durch $Ca(HS)_2$, säuert die filtrirte Lösung an und dampft ein. Das ausgeschiedene Kalksalz wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, dann in siedendem, salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge $AgNO_3$ versetzt. Das ausgeschiedene Silbersalz zerlegt man durch HCl (LIETZENMAYER, *M.* 5, 341). LERCH (*M.* 5, 370) zerlegt das Bleisalz durch H_2S, bindet die freie Säure an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch Salzsäure. — Ziemlich lange, seideglänzende Nadeln; krystallisirt aus siedenden Lösungen in feinen, kleinen Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt bei 262° unter Zersetzung (CL.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 400. 1 Thl. (wasserfreie) Säure löst sich in 166 Thln. Wasser von 8°; in 26 Thln. siedenden Wassers; in 709 Thln. Alkohol (von 75%) bei 22° (P.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 0,98 Thle. wasserfreier Säure (SCH.). Entwickelt beim Erhitzen (über 240°) $2CO_2$ und hinterlässt Pyron $C_5H_4O_2$. Daneben entsteht Komansäure $C_6H_4O_4$. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkmilch, in Aceton und Oxalsäure. $C_7H_4O_6 + 3H_2O = C_3H_6O + 2C_2H_2O_4$. Wird von Zn + Essigsäure zu Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$ reducirt, während mit HJ Pimelinsäure entsteht. Verbindet sich mit NH_3 zu Ammonchelidonsäure $C_7H_5NO_6$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (V. MEYER, *B.* 17, 1061). Mit Methylamin entsteht Methylammonchelidonsäure und mit Anilin die analoge Phenylammonchelidonsäure, während Dimethylamin wie Alkali wirkt und eine Zerlegung in Oxalsäure, Aceton und Ameisensäure erzeugt. Nimmt nicht direkt Brom auf. Beim Erwärmen von Chelidonsäure mit Wasser und Brom entstehen Pentabromaceton, Bromoform und Oxalsäure (W.). Geht, mit überschüssigem Alkali in Berührung, in Acetondioxalsäure $C_7H_6O_7$ über, deren Salze gelb sind.

Salze: LERCH. — $(NH_4)_2.C_7H_2O_6 + 2H_2O$. Glänzende, prismatische Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Feine Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6 + C_7H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. — $Na_2.C_7H_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $K_2.C_7H_2O_6 + H_2O$ (WEPPEN). — $Ca_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$ (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_7H_2O_6 + 3H_2O$. Findet sich im Kraute von Chelidonium majus. — Glänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_3O_6)_2 + 2C_7H_4O_6 + 4H_2O$. — $Sr.C_7H_2O_6 + {}^1/_2H_2O$ (W.). — $Ba.C_7H_2O_6 + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3O_6)_2 + 2C_7H_4O_6 + 5H_2O$. — $Ba_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$. *D.* Durch Fällen des mit NH_3 versetzten zweibasischen Calciumsalzes mit $BaCl_2$. — Citronengelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; zieht keine Kohlensäure an. — $Pb.C_7H_2O_6.2PbO$. — $Pb_3(C_7HO_6)_2 + 3H_2O$. Wird aus dem zweibasischen Calciumsalz mit Bleiessig, in der Kälte, als gelblichweifser, flockiger Niederschlag erhalten. Beim Fällen in der Siedehitze ist der Niederschlag gelb, amorph und wasserfrei. — $Pb.C_7H_2O_6 + H_2O$. *D.* Durch Fällen von $Ca.C_7H_2O_6$ mit Bleinitrat. — Glänzende Schuppen oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in stark verdünnter Salpetersäure, leicht in Bleisalzen. — $Fe.C_7HO_6$. Schmutziggelber Niederschlag; unlöslich in Wasser, löslich in Eisenchlorid. — $Ag.C_7H_3O_6 + H_2O$. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäre) (WILDE). — $Ag_2.C_7H_2O_6$. Lange Nadeln. Löslich in Wasser, nicht in Alkohol. — $Ag_3.C_7HO_6$. Durch Fällen von $Ca.C_7H_2O_6$ mit NH_3 und $AgNO_3$. — Citronengelber Niederschlag; verfärbt sich schon in der Kälte. — $Ag_4.Ca(C_7HO_6)_2 + H_2O$. Durch Vermischen der koncentrirten Lösungen von $AgNO_3$, $Ca.C_7H_2O_6$ und NH_3. — Hellgelber beständiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_9H_8O_6 = C_7H_3O_6.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBEN, HAITINGER, *M.* 5, 343), oder mit Alkohol und H_2SO_4 (LERCH, *M.* 5, 371). Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst der Monoäthylester aus. Entsteht auch bei längerem Kochen des Diäthylesters mit Wasser. — Krystallkörner. Schmelzp.: 223—224° (L., H.); 182—184° (LERCH). Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt bei 225° in CO_2 und Komansäureester $C_6H_3O_4.C_2H_5$. — $Ag.C_9H_7O_6$. Schiefrhombische Prismen, erhalten aus dem Monäthylester und $AgNO_3$. Löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_6 = C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (CLAISEN) und den Monoäthylester (LIEBEN, HAITINGER; LERCH). Die Mutterlaugen von der Darstellung des Monoäthylesters werden verdunstet, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und das ausgeschiedene Oel aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Große, trikline (ZEPHAROVICH, *M.* 6, 284; ARZRUNI, *B.* 24, 119) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62,7° (kor.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser (L., H.); leicht löslich in Wasser (LERCH).

F. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Ketacetsäure $C_8H_6O_7$. **Diäthylester** $C_{12}H_{14}O_7 = C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Bei vierzehntägigem Stehen von Aethoxylchloracetessigsäureäthylester mit Wasser (und etwas Natriumacetat) (ERLENBACH, *A.* 269, 32; FITTIG, ERLENBACH, *B.* 21, 2139). $2C_8H_{13}ClO_4 + H_2O = C_{12}H_{14}O_7 + 2C_2H_5.OH + 2HCl$. — Feine hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 140,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht eine intensiv blauviolette Färbung. Konc. HNO_3 erzeugt einen Körper $C_{12}H_{13}NO_{10}$. — $Na_2.C_{12}H_{12}O_7$. Pulver. — $Ca.C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$. Niederschlag. — $Ba.C_{12}H_{12}O_7$. Niederschlag. — $Cu_2.C_{12}H_{12}O_7$. Niederschlag, aus feinen gelben Nädelchen bestehend.

Diacetylketacetsäurediäthylester $C_{16}H_{18}O_9 = C_{12}H_{12}O_7(C_2H_3O)_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (ERLENBACH, *A.* 269, 39). Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2 und Benzol.

Verbindung $C_{12}H_{13}NO_{10} + 2H_2O$. *B.* Man trägt Ketacetsäurediäthylester bei 0° in konc. Salpetersäure ein und gießt die Lösung in Eiswasser (ERLENBACH, *A.* 269, 44). — Große Pyramiden (aus feuchtem Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 40—45°. Leicht löslich, unter Zersetzung, in warmem Wasser.

Bromketacetsäurediäthylester $C_{12}H_{13}BrO_7$. *B.* Aus (4 g) Ketacetsäurediäthylester, vertheilt in CS_2 und (1,2 g) Brom, gelöst in CS_2 (ERLENBACH, *A.* 269, 43). — Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 125—130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem CS_2 und Ligroïn. Die Lösung in Alkohol ist unbeständig.

Anilin und Ketacetsäurediäthylester. **Verbindung** $C_{18}H_{19}NO_6$. *B.* Aus (1,8 g) Anilin und (2,5 g) Ketacetsäurediäthylester bei 100° (ERLENBACH, *A.* 269, 42). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Ketacetsäurediäthylester und Phenylhydrazin. **Verbindung** $C_{24}H_{26}N_4O_5 = C_{12}H_{14}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$. Rothe amorphe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn (ERLENBACH, *A.* 269, 42).

2. α-Diterpylsäure $C_{16}H_{22}O_7$. *B.* Beim Erwärmen von (20 g) Terpenylsäureäthylester mit (4 g) Natrium und absol. Aether (FITTIG, LEVY, *A.* 256, 123). $2C_8H_{12}O_4 = C_{16}H_{22}O_7 + H_2O$. Man verfährt wie bei der Darstellung von Diterpoxylsäure $C_{16}H_{26}O_7$, säuert aber das Reaktionsprodukt, in der Kälte, mit verd. HCl an und extrahirt sofort mit Aether die Diterpylsäure. — Große, glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei 216°, unter Zerfall in CO_2 und α-Diterpodilakton $C_{15}H_{22}O_5$. Diese Zersetzung erfolgt auch beim Kochen mit Salzsäure. Ziemlich schwer löslich in Aether. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_8$.

1. Triglykolsäure $C_6H_{12}O_8$. *B.* Lässt man unterchlorige Säure auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod einwirken, ohne dabei zu kühlen, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es entsteht eine jodhaltige Säure, welche beim Kochen mit $CaCO_3$ zunächst Krystalle des Salzes $(C_6H_9O_8)_2Ca_3$ liefert (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507). — Die freie Säure ist halbflüssig, in Wasser und Aether löslich. Bei 140° verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$. — $Ca_3(C_6H_9O_8)_2$. Feine Nadeln. — $Ba_3(C_6H_9O_8)_2 + 2H_2O$. Prismen, in Wasser ziemlich löslich.

2. Säuren $C_7H_{14}O_8$.

1. ***Lävulosecarbonsäure (Carbolävulonsäure, 2-Methylol-2, 3, 4, 5, 6-Hexanpentolsäure)*** $CH_2(OH).C(OH,CO_2H)(CH.OH)_3.CH_2.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Lävulosecyanhydrin $C_6H_{12}O_6.CNH$ mit 2 Thln. rauch. HCl (Kiliani, *B.* 18, 3070; 19, 223; 23, 451). — Die Säure zersetzt sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Ihre Salze sind gummiartig und leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_7H_{13}O_8$. Prismen (Düll, *B.* 24, 348). — $Ca.C_7H_{13}O_8)_2$ (bei 95°).

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$. *D.* Man übergiefst je 5 g Lävulosecyanhydrin (in einem verstöpselten Gefäfse) mit 2 Thln. rauchender Salzsäure, giebt nach 2 Stunden Wasser hinzu, dann $BaCO_3$ bis zu neutraler Reaktion und dann noch 2,5 g Barythydrat, gelöst in heifsem Wasser. Man entfernt, durch (wiederholtes) Verdampfen auf dem Wasserbade alles NH_3, fällt, aus dem Rückstande, allen Baryt genau durch H_2SO_4 und das Chlor durch Ag_2O. Man verdampft nun, bei gelinder Wärme, auf dem Wasserbade bis zum Syrup, den man in den Exsiccator stellt. Die nach 1—2 Tagen ausgeschiedenen Krystalle lässt man 3 bis 4 Wochen lang an der Luft stehen und wäscht sie dann mit Alkohol von 92% (K., *B.* 19, 1914). — Tafeln oder Prismen. Erweicht bei 126° und ist bei 130° völlig geschmolzen. Rechtsdrehend. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Liefert mit HJ erst das Anhydrid $C_7H_{12}O_2$ einer Säure $C_7H_{14}O_3$ und dann Methylbutylessigsäure $C_7H_{14}O_2$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Tetrahydroxybutantricarbonsäure $C_7H_{10}O_{10}$ und Oxalsäure.

2. ***α-Glykoheptonsäure (Dextrosecarbonsäure, 2,3,4,5,6,7-Heptanhexolsäure)***

H H OHH OH
OH.CH₂.Ċ . Ċ . Ċ . Ċ . Ċ . CO₂H.
OHOHH OHH

B. Das Nitril entsteht aus Glykose und HCN (Kiliani, *B.* 19, 770; vgl. Schützenberger, *Bl.* 36, 144). Beim Kochen von Maltosecarbonsäure oder Laktosecarbonsäure mit verd. H_2SO_4 (Reinbrecht, *A.* 272, 199). — *D.* Ein Gemisch aus 5 kg wasserfreier Glykose, 25 l wässeriger Blausäure (von 3%) und 10 ccm NH_3 bleibt 6 Tage bei 25° stehen. Dann erhitzt man zum Sieden und kocht mit der Lösung von 6,7 kg krystallisirtem Barythydrat in 20 l heifsem Wasser, bis zum Verschwinden des NH_3. Die heifse Flüssigkeit wird mit H_2SO_4 bis zur stark sauren Reaktion versetzt, die Blausäure weggekocht, der Baryt hierauf durch H_2SO_4 genau ausgefällt und die Lösung, in gelinder Wärme, zum dicken Syrup verdunstet. Nach einigen Wochen krystallisirt das Anhydrid der α-Glykoheptonsäure aus. Man reibt die Masse mit Alkohol (von 80%) an und saugt die Krystalle ab. Aus dem Filtrat lässt sich, durch Einengen, noch etwas Anhydrid gewinnen. Gelöst bleibt das Anhydrid der β-Glykoheptonsäure (E. Fischer, *A.* 270, 71). Das rohe Anhydrid wird in der gleichen Menge warmen Wassers gelöst, dann mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt und abgekühlt, wobei es auskrystallisirt. — Die freie Säure scheint nicht zu existiren, sondern leicht in H_2O und das Anhydrid zu zerfallen. Salze der Säure entstehen durch Kochen des Anhydrids mit Basen oder Carbonaten. — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2$ (im Vakuum getrocknet). Amorph.

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$. Stark glänzende, trimetrische (Haushofer, *B.* 19, 770) Krystalle. Erweicht bei 145—148°. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Molek.-Verbrennungswärme: Fogh, *Bl.* [3] 7, 394. Für p = 0,4721 und bei t° = 17,5° ist $[\alpha]_D$ = 55,3° (K.). Beim Erhitzen mit konc. HJ entstehen Normalheptylsäure und das Anhydrid einer Säure $C_7H_{14}O_3$. Wird von verd. HNO_3 zu Pentoxypimelinsäure $C_7H_{12}O_9$ oxydirt.

3. ***β-Glykoheptonsäure***

H H OHH OH
OH.CH₂ . Ċ . Ċ . Ċ . Ċ . Ċ . CO₂H.
OHOHH OHH

B. Entsteht, neben α-Glykoheptonsäure (s. d.), aus Glykose und HCN u. s. w. (E. Fischer, *A.* 270, 84). 1 Thl. der syrupförmigen Mutterlauge von der Darstellung des α-Glykoheptonsäureanhydrids wird mit 1 Thl. Brucin und 15 Thln. heifsen Wassers vermischt und zum Syrup verdampft. Das auskrystallisirte Brucinsalz wird aus heifsem Alkohol (von 90%) umkrystallisirt und dann durch Baryt zerlegt. Man fällt die Lösung genau durch H_2SO_4 aus und dampft ein, wobei das Anhydrid der β-Säure auskrystallisirt.

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$. Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 151—152° (Fischer). Aeufserst löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$ = —67,7°. Wird von Natriumamalgam in β-Glykoheptose $C_7H_{14}O_7$ übergeführt. Wird durch Erhitzen mit Pyridin (+ Wasser) auf 140° in das isomere Anhydrid der α-Säure umgewandelt. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht Pentoxypimelinsäure.

4. ***Galaktosecarbonsäure*** $OH.CH_2.[CH.OH]_5.CO_2H$. *B.* 30 g Galaktose werden mit 6 ccm Wasser, (1 Mol.) Blausäurelösung (von 50%) und einem Tropfen NH_3 versetzt und in einer festverschlossenen Flasche 12 Stunden lang stehen gelassen (Kiliani, *B.* 21,

916; MAQUENNE, *B.* 21 [2] 1139). Man zersetzt das Produkt durch Kalkhydrat, verjagt das Ammoniak und fällt mit Oxalsäure, in der Kälte. Das Filtrat vom Calciumoxalat kocht man anhaltend mit $PbCO_3$, filtrirt, koncentrirt das Filtrat und rührt eine kleine Menge reinen galaktosecarbonsauren Bleies ein. Das nach 1—2 Tagen ausgeschiedene Bleisalz krystallisirt man aus Wasser um, zersetzt es durch H_2S und verdunstet die Lösung der freien Säure im Vakuum über H_2SO_4 (KILIANI, *B.* 22, 521). — Nädelchen. Schmilzt bei 145° unter Bildung von Anhydrid. Liefert, bei der Reduktion mit HJ und rothem Phosphor, das Anhydrid der normalen γ-Oxyheptylsäure und wenig Oenanthsäure. Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entstehen Carboxygalaktonsäure $C_7H_{12}O_9$ und das Anhydrid der Aldehydgalaktonsäure $C_7H_{12}O_8$. — $K.C_7H_{13}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen oder Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr feine Nadeln.

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$. *B.* Beim Erhitzen der Galaktosecarbonsäure auf 145° oder beim Kochen ihrer wässerigen Lösung (KILIANI, *B.* 21, 917). — Amorph.

5. ***d-Mannoheptonsäure (Mannosecarbonsäure)*** $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CH(OH).CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz und das Amid entstehen bei dreitägigem Stehen einer Lösung von (50 g) d-Mannose $C_6H_{12}O_6$ in (250 g) Wasser mit (18 ccm) wasserfreier Blausäure und etwas Ammoniak (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 370). — *D.* Man erwärmt (10 kg) Steinnussspähne mit (20 l) Salzsäure (von 6%) 8 Stunden lang, kolirt dann und neutralisirt die saure Lösung durch $PbCO_3$. Das überschüssige Blei entfernt man durch Soda, filtrirt, dampft das Filtrat zum Syrup ein und löst diesen in der 4fachen Menge Wasser. Die Lösung theilt man in 8 Portionen und versetzt jede derselben mit der berechneten Menge Blausäure und etwas Ammoniak, lässt sie 3 Tage stehen und erwärmt sie 4 Stunden lang auf 50°, verdampft dann die Blausäure und verdunstet den Rückstand mit einer Lösung von (80 g) krystallisirtem Barythydrat in Wasser. Das reine Baryumsalz löst man in 10 Thln. Wasser, versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Den Rückstand löst man in wenig warmem Wasser. Beim Stehen krystallisirt die Mannoheptonsäure aus, die man wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2226). — Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 175°. Löst sich bei 30° in 25 Thln. Wasser; die Lösung ist schwach linksdrehend. Geht, beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung, theilweise in das Anhydrid über. Liefert, bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure, Pentoxypimelinsäure. Wird von HJ (und Phosphor) zu norm. Heptylsäure reducirt. — $Na.C_7H_{13}O_8$. Lange Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220—225° (F., P., *B.* 23, 2227). — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2$ (über H_2SO_4, im Vakuum). Feine Nadeln. Löst sich in etwa 30 Thln. heifsen Wassers (HARTMANN, *A.* 2172, 191). — $Sr(C_7H_{13}O_8)_2$ (über H_2SO_4). Undeutlich krystallinisch. — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$ (im Vakuum getrocknet). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cd(C_7H_{13}O_8)_2$ (über H_2SO_4). Nadeln. Löst sich in etwa 100 Thln. kochenden Wassers.

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$ (im Vakuum getrocknet). *B.* Beim Verdunsten der wässerigen Lösung der Säure (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 372). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 148—150°. $[\alpha]_D = -74,23°$ bei 23° (FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 228). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Natriumamalgam zu Mannoheptose reducirt. Schmeckt süfs.

6. ***l-Mannoheptonsäure.*** *B.* Aus l-Mannose, wie bei d-Mannoheptonsäure (SMITH, *A.* 272, 183). — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$ (im Vakuum getrocknet). Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$. Schmelzp.: 153—155° (SMITH). Für eine 5,3procentige wässerige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = +75,15°$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether.

7. ***i-Mannoheptonsäure.*** *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung des Anhydrids (s. u.) mit $CaCO_3$ (SMITH, *A.* 272, 185). — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen.

Anhydrid $C_7H_{12}O_7$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von gleichen Theilen der Anhydride der d- und l-Mannoheptonsäure (SMITH, *A.* 272, 185). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 85°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem absol. Alkohol. Schmeckt süfs.

3. Rhamnoheptonsäure $C_8H_{16}O_8 = CH_3[CH.OH]_6.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei 2tägigem Stehen einer, mit (6 g) HCN versetzten, Lösung von (30 g) Rhamnohexose in

(120 g) Wasser (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3106). — Geht, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, fast vollständig in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_8H_{14}O_7$. *B.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Rhamnoheptonsäure (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3106). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 160°. $[\alpha]_D^{20} = +55,6°$. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnoheptose $C_8H_{16}O_7$ reducirt.

4. Säuren $C_{18}H_{36}O_8 = C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$. 1. ***Linusinsäure.*** *B.* Entsteht, neben Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$, beim Eintröpfeln der Lösung von 30 g $KMnO_4$ in $1^1/_2$ l Wasser in eine Lösung von 30 g Leinölsäure in 1 l Wasser und 36 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 159). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol aus. Entsteht auch bei der Oxydation von Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ durch alkalische Chamäleonlösung (HAZURA, *M.* 8, 267). — Rhombische Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 203°.

Hexacetylderivat $C_{30}H_{48}O_{14} = C_{18}H_{30}O_2(C_2H_3O_2)_6$. *B.* Durch Kochen von Linusinsäure mit Essigsäureanhydrid (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 161). — Dickflüssig.

2. ***Isolinusinsäure.*** *B.* Entsteht, neben Linusinsäure, Sativinsäure und etwas Dioxystearinsäure, bei der Oxydation von Leinölsäure durch $KMnO_4$ (HAZURA, *M.* 9, 181). — *D.* Siehe Linusinsäure. Man neutralisirt, nach dem Fällen mit Schwefelsäure, das Filtrat mit Kali, dampft je 4 l auf 300 ccm ein, säuert mit verd. H_2SO_4 an, filtrirt den flockigen Niederschlag ab, trocknet ihn, zieht ihn kalt mit Aether aus und krystallisirt den in Aether unlöslichen Antheil mehrmals aus Wasser um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. Leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Liefert ein Hexaacetylderivat.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

1. Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure, Butantetroldisäure) $C_4H_6O_8 = (OH)_4.C_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protokatechusäure (GRUBER, *B.* 12, 514). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin (BARTH, *M.* 1, 869). Bei der Zersetzung einer ätherischen Lösung von Nitroweinsäure, in Gegenwart von etwas Aethylnitrit (KEKULÉ, *A.* 221, 247). — *D.* Man löst Nitroweinsäure in gleich viel Aether, giebt etwas rohes Aethylnitrit (Lösung von HNO_2 in Alkohol) hinzu, lässt einige Tage stehen, schüttelt dann mit Wasser und fällt die wässerige Lösung mit Soda. Die abgegossene ätherische Lösung lässt man wieder einige Tage stehen, schüttelt abermals mit Wasser und fällt mit Soda u. s. w. (KEKULÉ). — Die freie Säure erhält man durch Zersetzen des, unter absol. Aether befindlichem, Natriumsalzes mit nicht überschüssigem, trockenem Salzsäuregas (MILLER, *B.* 22, 2016). — Krystallmasse (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 98°. Sehr leicht löslich in Wasser. Aeufserst beständig. Versetzt man das Natriumsalz mit konc. HCl, so tritt Zersetzung, unter Entwickelung von CO_2, ein. Das Natriumsalz zersetzt sich bei 100° oder beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Natriumtartronat. $Na_2.C_4H_4O_8 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Zerfällt, beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung, in Glxoxal und CO_2. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Diisonitrosobernsteinsäure. Beim Erwärmen von dioxyweinsaurem Natrium mit Harnstoff und HCl entsteht Hydantoïn. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Alkohol + HCl resultirt Dioxobernsteinsäureester $C_4O_6(C_2H_5)_2$. Liefert, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, Traubensäure, inaktive Weinsäure und kleine Mengen Tartronsäure (K.).

$Na_2.C_4H_4O_8 + 2H_2O$. Krystallpulver, in Wasser beinahe unlöslich (GRUBER). Verliert bei 80—90° langsam $2H_2O$ (BARTH). Hält $2^1/_2H_2O$ (?) (KEKULÉ). Verliert beim Trocknen zunächst Wasser und dann CO_2, unter Bildung von tartronsaurem Natrium, Soda und einem Tartronsäureanhydrid (?) (K.). — $Ba_3(C_4H_3O_8)_2 + H_2O$. *D.* Man löst das Natriumsalz bei 0° in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Barytwasser (B.). — Voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 215—220° $3H_2O$.

2. Säuren $C_6H_{10}O_8$.

1. ***d-Zuckersäure*** $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Rohrzucker, Glykose (TROMMSDORFF, *A.* 8, 36; GUÉRIN, *A.* 8, 24), Milchzucker (LIEBIG, *A.* 113, 4) oder Stärke, Raffinose (GANS, TOLLENS, *A.* 249, 224) mit Salpetersäure (vgl. HESS, *Ber.*

Jahresb. 18, 277; THAULOW, *A.* 27, 113; HEINTZ, *J.* 1858, 251). — *D.* 100 g Stärke, mit 100 ccm Wasser zerrieben, werden mit 500 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,15) in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine starke Entwickelung von N_2O_4 beginnt, und dann bei 60—70° zum Syrup eingedampft. Man verdünnt den Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser, neutralisirt in der Wärme mit K_2CO_3 und fügt konc. Essigsäure hinzu. Man saugt das gefällte Salz nach 24 Stunden ab, neutralisirt es genau mit Ammon, fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz genau durch Salzsäure (SOHST, TOLLENS, *A.* 245, 13).. — Erstarrt im Vakuum, über Schwefelsäure, zu einer spröden Masse, die an der Luft sofort Wasser anzieht und klebrig wird (HEINTZ, A. 51, 185). Elektrisches Leitungsvermögen: **OSTWALD**, *J. pr.* [2] 32, 342. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Geht beim Abdampfen und Stehen in das Anhydrid $C_6H_8O_7$ über. Liefert, mit konc. Salzsäure auf 150° erhitzt, Dehydroschleimsäure, $C_6H_4O_5$ und etwas Diphenylenoxyd (S., T.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Giebt, beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure, Ameisensäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *B.* 14, 2529). Bei anhaltendem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine Säure $C_4H_4O_3$ (?) (HEINTZ, *J.* 1860, 260). Beim Schmelzen mit Aetzkali werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140—150° wird wenig Adipinsäure gebildet (DE LA MOTTE, *B.* 12, 1572). Beim Behandeln des Anhydrids mit Natriumamalgam (in saurer Lösung) entsteht Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Das saure Kaliumsalz, mit (6 Mol.) PCl_5 erwärmt, liefert Dichlormukonsäurechlorid $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$ (DE LA MOTTE; BELL, *B.* 12, 1272). Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° glatt in CO_2,NH_3 und Pyrrol (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). $C_6H_8O_8(NH_4)_2 = C_4H_5N + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$. Ebenso zerfällt das Aethylaminsalz in CO_2 und Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)N$. Zuckersaures Kali wird durch Caseïn nicht in Gährung gebracht (DESSAIGNES, *J.* 1854, 405). — Die neutralen Alkalisalze sind zerfliefslich, die sauren Alkalisalze sind wenig löslich und krystallisiren gut.

Salze: THAULOW; HESS; HEINTZ, *A.* 51, 187; **LIEBIG; SOHST, TOLLENS,** *A.* 245, 13.

$NH_4.C_6H_9O_8$ (HESS; HEINTZ). Kleine Nadeln (S., T.). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,22 Thle. und bei 100° 24,35 Thle. Salz (GUÉRIN). Für die Lösung von 1,015 g in 50 ccm H_2O ist $[\alpha]_D = +5{,}84$ (S., T.). — Ein saures Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden (HEINTZ). — $K.C_6H_9O_8$. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 404). Löslich in 88—90 Thln. Wasser von 7° (HEINTZ, *Berz. Jahresb.* 25, 473). — $K_2.C_6H_8O_8$. Sehr leicht löslich, krystallisirt schwer (HEINTZ). — $Mg.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HEINTZ). — $Ca.C_6H_8O_8 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich kaum in kochendem Wasser. — $Sr.C_6H_8O_8 + 1^1/_2 H_2O$ (LIEBIG). — $Ba.C_6H_8O_8$. Schwer löslich in Wasser (HEINTZ). — $Ba.C_6H_8O_8 + 2^3/_4$ (?) H_2O. Niederschlag (S., T.). Unlöslich in Wasser. Schmilzt beim Kochen mit H_2O und geht dabei in das wasserfreie krystallinische Salz über. — $Zn.C_6H_8O_8 + H_2O$ (TH.; HEINTZ). Unlöslich in kaltem Wasser. — $Cd.C_6H_8O_8$ (HEINTZ). — $Pb.C_6H_8O_8$ (bei 80°). *B.* Beim Fällen einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes in starker Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, *J.* 1860, 261). — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *B.* Beim Kochen des neutralen Salzes mit Bleiessig oder eines neutralen Alkalisalzes mit Bleiessig (LIEBIG, HEINTZ; vgl. HESS). — $Pb.C_6H_8O_8 + PbCl_2$ (HEINTZ, *J.* 1859, 291). — $Bi_2.C_6H_4O_8 + 2H_2O$ (HEINTZ). — $Ag_2.C_6H_8O_8$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. *D.* Man löst die Verbindung mit $CaCl_2$ (s. u.) in wenig Wasser und fällt mit Na_2SO_4 und Alkohol. Das Filtrat wird im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — Bitter schmeckende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

$2C_6H_8O_8(C_2H_5)_2 + CaCl_2$. *D.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von zuckersaurem Kalk in absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — Rhombische Säulen. Unlöslich in Aether. Wird von heifsem Wasser in Alkohol, $CaCl_2$ und Zuckersäure zerlegt.

Anhydrid (Zuckerlaktonsäure) $C_6H_8O_7$. *B.* Siehe Zuckersäure (SOHST, TOLLENS, *A.* 245, 6). — Nadeln. Schmelzp.: 130—132°. Für eine frisch bereitete Lösung (5,11 g gelöst in 50 ccm H_2O) ist $[\alpha]_D = +37{,}7°$; das Drehungsvermögen vermindert sich beim Stehen der Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach längerem Erhitzen auf 98—100°, ammoniakalische Silberlösung leicht in der Wärme.

Diacetylzuckersäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4(C_2H_3O_2)_2O(CO)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Zuckersäure oder Zuckersäureester mit Acetylchlorid (BALTZER, *A.* 149, 238). $C_6H_{10}O_8 + 4C_2H_3OCl = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$. Beim Kochen von Zuckersäure mit Essigsäureanhydrid oder besser durch Eintröpfeln von Vitriolöl in ein Gemisch von (2 Thln.) Essigsäureanhydrid und (1 Thl.) Monokaliumsaccharat (MAQUENNE, *Bl.* 48, 720). — Feine

Nadeln. Rhombische (HAUSHOFER, *B.* 22, 525) Täfelchen (B.). Schmilzt unter Verflüchtigung bei 188° (kor.) (M.). Sehr leicht zersetzbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol; wenig löslich in Aether.

Tetracetylzuckersäurediäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_4H_4(C_2H_3O_2)_4.(CO_2.C_2H_5)_2$. *D.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäurediäthylesters und Acetylchlorid in der Kälte (BALTZER, *A.* 149, 241). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. ***l-Zuckersäure.*** *B.* Durch Oxydation von l-Glykonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (E. FISCHER, *B.* 23, 2621). Bei eintägigem Erhitzen auf 50° von (20 g) l-Gulonsäureanhydrid mit (30 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 534). — $K.C_6H_9O_8$ (bei 100°). Kleine Nadeln oder Prismen. 1 Thl. löst sich bei 15° in 68 Thln. Wasser (F., ST.). — $Ca.C_6H_8O_8 + 4H_2O$. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser (F., ST.). — Ag.Ā (über H_2SO_4). Flockiger Niederschlag.

Das **Diphenylhydrazid** schmilzt bei 213—214° unter Zersetzung (E. FISCHER).

3. ***i-Zuckersäure.*** *B.* Durch Oxydation von i-Glykonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) oder beim Vermischen der wässerigen Lösungen von d- und l-zuckersaurem Kalium (E. FISCHER, *B.* 23, 2622). — $K.C_6H_9O_8$. Aeufserst feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Diphenylhydrazid** schmilzt, unter Zersetzung, bei 209—210° (E. FISCHER).

4. ***Isozuckersäure.*** *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von salzsaurem Glykosamin $C_6H_{13}NO_5.HCl$ in verd. Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 17, 246). — *D.* Man erhitzt 30 g salzsaures Glykosamin mit 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) in einer Schale auf dem Wasserbade und verdampft die Lösung, sobald die Reaktion vorüber ist. Sind $^2/_3$ der Flüssigkeit verdampft, so muss fortwährend umgerührt, auch zuweilen die Schale vom Wasserbade entfernt werden, damit sich keine festen Massen am Rande der Schale absetzen. Man löst den Rückstand in $^1/_4$ l Wasser, neutralisirt mit $CaCO_3$, kocht auf und filtrirt, verdünnt das Filtrat mit $^1/_2$ l Wasser, kocht 20—30 Minuten lang mit Thierkohle und verdampft zur Krystallisation. Je 25 g des ausgeschiedenen Calciumsalzes löst man in 5 l Wasser, fällt siedendheifs mit (etwas über 1 Mol.) Oxalsäure und dampft die filtrirte Lösung auf $^1/_{10}$ des Volumens ein. Man lässt erkalten, filtrirt, verdampft das Filtrat zum Syrup und lässt stehen. Die ausgeschiedene Isozuckersäure wird abgesogen, mit einem Gemisch aus gleichen Theilen absol. Alkohol und wasserfreiem Aether rasch zerrieben und auf dem Saugfilter mit wenig Aetheralkohol gewaschen (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1258). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether. Die wässerige Lösung ist rechtsdrehend; für p = 4,266 und bei t = 20° ist $[\alpha]_D = 46,12°$. Wird von HJ zu Adipinsäure reducirt. Zerfällt bei der Destillation im Kohlensäurestrome in CO_2, Wasser und Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome erfolgt Spaltung in Wasser und Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid der Hydrochlorfurfurandicarbonsäure $C_6H_5ClO_5$.

Salze: TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1260. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$. Nadeln. — $K.C_6H_9O_8 + {}^1/_2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_8O_8$. Krystalle. — $Sr.C_6H_8O_8$. Krystallpulver. — $Ba.C_6H_8O_8$. Krystallkrusten. — $Pb.C_6H_8O_8 + 2H_2O$. Nadeln. — $Cu.C_6H_8O_8$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag gefällt. — $Ag_2.C_6H_8O_8$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet, beim Erwärmen mit etwas NH_3, einen Silberspiegel ab.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Calciumsalz (20 g) mit (500 ccm) absol. Alkohol und HCl (TIEMANN). Man neutralisirt mit $CaCO_3$, giebt die fünffache Menge H_2O hinzu und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1263). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 73°. Destillirt fast unzersetzt bei 250° im Kohlensäurestrome. $[\alpha]_D = 35,5°$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tetracetylisozuckersäure $C_{14}H_{18}O_{12} = (C_2H_3O_2)_4.C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus Isozuckersäure und Acetylchlorid (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1270). — Krystalle. Wurde auch (aus Wasser) mit 1 Mol. H_2O in Nadeln erhalten. Schmelzp.: 101°. Wird durch Erhitzen mit Wasser verseift.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = (C_2H_3O_2.CH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isozuckersäurediäthylester und Acetylchlorid (T., H.). — Nadeln. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

5. ***Parazuckersäure.*** *B.* Entsteht, neben Glycyrrhetin, beim Kochen von Glycyrrhizin (s. d.) mit verdünnter Schwefelsäure (HABERMANN, *J.* 1880, 1029). Die filtrirte, saure Flüssigkeit wird mit $BaCO_3$ neutralisirt, die Lösung des Baryumsalzes koncentrirt und durch Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und

Fällen mit Alkohol. — Sehr hygroskopisches, braunes Gummi. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in Wasser und Alkohol; reducirt FEHLING'sche Lösung. — Das saure Kalium-, das saure Calcium- und Cadmiumsalz sind amorph. — $Ba(C_6H_9O_8)_2$. Schwach gelbliches, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_8O_8$. Amorph.

6. ***d-Mannozuckersäure.*** *B.* Aus (1 Thl.) d-Mannonsäureanhydrid und ($1^1/_2$ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) bei 50° (E. FISCHER, *B.* 24, 539). — *D.* Man digerirt (1 Thl.) Steinnussspähne 24 Stunden lang mit ($2^1/_2$ Thln.) 3 procentiger Salzsäure und erhitzt je 1 kg der gewaschenen Spähne mit 2 kg 3 procentiger Salzsäure 10 Stunden lang auf 100°. Man kolirt, laugt den Rückstand aus und dampft die mit $PbCO_3$ neutralisirten Filtrate auf 1 l ein. Man filtrirt, verdampft das Filtrat zum Syrup, fügt so viel konc. Salpetersäure (und Wasser) hinzu, dass auf 1 Thl. der erhaltenen Mannose $2^1/_2$ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) kommen, erwärmt 2 Tage lang auf 50° und dampft die Lösung im Vakuum bei 50° bis zur beginnenden Bräunung ein. Man fügt wenig Wasser hinzu und filtrirt rasch. Man lässt das Filtrat einige Zeit bei 0° stehen (E. F.). Beim Erwärmen von 1 Thl. Mannit mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.15) (EASTERFIELD, *Soc.* 59, 309). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig. — $Ca.C_6H_8O_8$ (über H_2SO_4). Krystallpulver. — Sr.Ā. Krystallpulver. — Ba.Ā. Mikroskopische Tafeln. — Cd.Ā. Mikroskopische Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$.

Anhydrid $C_6H_6O_6 + 2H_2O$. *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, *B.* 24, 539). — Lange Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 180—190° unter Gasentwickelung. Für eine 3,932 procentige wässerige Lösung ist bei l = 2 d und t = 23° $[\alpha]_D = +201,8°$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam (und H_2SO_4) zu d-Mannonsäure reducirt.

7. ***l-Mannozuckersäure (Metazuckersäure).*** *B.* Bei 24 stündigem Erwärmen auf 50° von 1 Thl. Arabinosecarbonsäureanhydrid $C_6H_{10}O_6$ mit $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (KILIANI, *B.* 20, 341). Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, fällt die vorhandene Oxalsäure, durch Kalk, genau aus und verdampft zur Krystallisation, wobei das Anhydrid sich ausscheidet, das man absaugt. — Das saure Kaliumsalz ist amorph. — $Ca.C_6H_8O_8 + H_2O$. Mikroskopische Kügelchen. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid $C_6H_6O_6 + 2H_2O$. *B.* Siehe Metazuckersäure (KILIANI). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Verliert bei 100° oder im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser und erweicht dann allmählich gegen 180° unter völliger Zersetzung. Löslich in 8 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heißem, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Reduktion durch HJ und dann durch Natriumamalgam etwas Adipinsäure. Geht, beim Kochen mit Wasser und Alkalien oder Erden, in Metazuckersäure über. Verbindet sich mit NH_3 zu Metazuckersäureamid $C_6H_{12}N_2O_6$. Mit Phenylhydrazin entstehen die Derivate $C_{12}H_{14}N_2O_6$ und $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in stets sauer gehaltener Lösung, entsteht l-Mannit (K., *B.* 20, 2715).

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_4O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Vermischen von 2 g des Anhydrides mit 3 g Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen reiner, konc. Schwefelsäure (KILIANI, *B.* 22, 524). Man fällt nach einigen Minuten mit Wasser. — Rhombische oder monokline (HAUSHOFER, *B.* 22, 525), hemimorphe Prismen (aus heißem Eisessig). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig.

8. ***i-Mannozuckersäure.*** *B.* Das Anhydrid entsteht durch Oxydation von i-Mannonsäureanhydrid mit verd. Salpetersäure (E. FISCHER, *B.* 24, 544). Aus gleichen Theilen d- und l-Mannozuckersäureanhydrid (FISCHER). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig.

Das **Monophenylhydrazid** schmilzt bei 190—195° unter Zersetzung.

Anhydrid $C_6H_6O_6$. *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, *B.* 24, 544). — Lange Prismen (aus warmem Wasser). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, gegen 190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

9. ***Schleimsäure*** $C_4H_4(OH)_4.(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker (SCHEELE), Pflanzenschleim und Gummiarten (FOURCROY, VAUQUELIN), Dulcit (LAURENT, *A.* 76, 359), Melitose (BERTHELOT), Galaktose (PASTEUR) und Quercit (KILIANI, SCHEIBLER, *B.* 22, 518) mit Salpetersäure. — *D.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 2 Thln. Wasser, entfernt das Feuer, sobald die stürmische Gasentwickelung beginnt, und dampft dann ein. Während des Eindampfens setzt man noch allmählich $^1/_2$ Thl. Salpetersäure hinzu (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 44). Die beim Erkalten sich ausscheidende Schleimsäure wird abfiltrirt, mit viel Wasser gewaschen und

bei 100° getrocknet. — Man erwärmt 100 g grobgepulverten Milchzucker mit 1200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis zu einem Volumen von 150—200 ccm, lässt dann erkalten, giebt 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach einigen Tagen die Schleimsäure ab. Dieselbe wird mit 500 Thln. Wasser gewaschen. Ausbeute: 38—40 g Schleimsäure (Kent, Tollens, *A.* 227, 224). Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas Schleimsäure, zuletzt bleiben Oxalsäure und Weinsäure in der Mutterlauge (Schwanert, *A.* 116, 265). Galaktose liefert mit Salpetersäure 77,4% Schleimsäure (Kent, Tollens, *A.* 227, 227). — Krystallpulver. Schmelzp.: 213°; schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 206° (Kent, Tollens, *A.* 227, 230). Verbrennungswärme: 483,9 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 448; vgl. Fogh, *Bl.* [3] 7, 395. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *J. pr.* [2] 32, 342. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure). Unlöslich in Alkohol. 1 Thl. Säure löst sich bei 14° in 300 Thln. Wasser (K., T.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entstehen Brenzschleimsäure u. a. Körper (Kent, Tollens). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung entsteht das Anhydrid. Geht, beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140°, zum Theil in Alloschleimsäure über. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2, Pyroschleimsäure, Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ und etwas Diphenylenoxyd (s. Phenole $C_{12}H_{10}O_2$). Schleimsaures Ammoniak liefert bei der trockenen Destillation Pyrrol, Carbopyrrolamid, CO_2 und NH_3. Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhält man Methylpyrrol und Dimethylcarbopyrrolamid, und bei der Destillation des Aethylaminsalzes: Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthyldicarbopyrrolamid. Das Diäthylamin-, Triäthylamin- und Diisoamylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Basen (Diäthylamin u. s. w.) ab (Bell, *B.* 10, 1866). Verhalten des schleimsauren Anilins und Toluidins: siehe Anilin, resp. Toluidin. Schleimsaures o-Toluidin, Benzidin und Naphtylamin werden bei der trockenen Destillation völlig zerstört. Bei der Destillation von schleimsaurem Kalium mit Diphenylamin entsteht ein Körper $C_{28}H_{26}N_2$; mit Methyldiphenylamin und Dimethylanilin entsteht, unter diesen Verhältnissen, keine Reaktion (Lichtenstein, *B.* 14, 2097). Schleimsäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Traubensäure (ohne Beimengung von Weinsäure?) oxydirt (Hornemann, *J.* 1863, 381). Liefert, beim Schmelzen mit Aetzkali, Oxalsäure (Gay-Lussac, *P.* 17, 171). Reducirt nicht Fehling'sche Lösung (Kiliani, *B.* 14, 2529). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird etwas Adipinsäure gebildet (Crum-Brown, *A.* 125, 19), und daneben wenig Diphenylenoxyd (Heinzelmann, *A.* 193, 186; Klinkhardt). Bei der Reduktion des Anhydrids oder des Diäthylesters entsteht i-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$. Mit PCl_5 entsteht bei 100° das Chlorid der Phosphodichlormukonsäure, bei 120° aber die Chloride $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$ der α- und β-Dichlormukonsäure. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Ba_2S auf 200—210° entsteht β-thiophencarbonsaures Baryum. Geht, beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100—150°, in Dehydroschleimsäure über. Das saure Kaliumsalz zersetzt sich bei 150—180° in CO_2 und brenzschleimsaures Salz (C. Schmitt, Cobenzl, *B.* 17, 600). $K.C_6H_9O_8 = CO_2 + K.C_5H_3O_3 + 3H_2O$. Das neutrale Kaliumsalz verliert bei 250° nur Wasser, so dass offenbar Dehydroschleimsäuresalz zurückbleibt (Sch., C.). $K_2.C_6H_8O_8 = K_2.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — Schleimsaurer Kalk, mit Fleisch in Berührung, gährt und erzeugt dabei CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (Rigault, *J.* 1860, 263).

Salze: Hagen, *A.* 64, 349; Johnson, *A.* 94, 225. — $NH_4.C_6H_9O_8 + H_2O$ (J.). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$ (Malaguti, *A. ch.* [2] 63, 91). — $C_6H_{10}O_8.2NH_3O$. Krystalle (Schröter, *M.* 9, 445). — $Na.C_6H_9O_8 + 3^1/_2H_2O$ (J.). — $Na_2.C_6H_8O_8 + 4^1/_2H_2O$ (H.). Große trikline Krystalle (Haushofer, *J.* 1878, 727). Verliert bei 100° $4H_2O$. Bei raschem Abdampfen krystallisirt das Salz mit $^1/_2H_2O$. — $K.C_6H_9O_8 + H_2O$ (H.). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_6H_8O_8$. Krystallkörner (H.). Hält $2H_2O$ (Schmitt, Cobenzl, *B.* 17, 601). — $Mg.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag (H.). — $Ca.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (H.). — $Ba.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (H.). — $Pb.C_6H_8O_8 + H_2O$ (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zimmtbraun und wasserfrei. — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *B.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleiessig (Krug, *J.* 1861, 368; vgl. Malaguti; Hagen). — $(SbO)Na.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Amorph. Das wasserfreie Salz verliert bei 180° $1^1/_2H_2O$ (Klein, *J.* 1883, 1096). — $(SbO).K.C_6H_8O_7$ (Klein). — $Fe.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°) (H.). — $Cu.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Bläulichweißes Pulver (H.). — $Ag_2.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Weißer Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_2$. *D.* Wie der Diäthylester (Malaguti). — Krystalle. Fängt bei 165° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Monoäthylester (**Aethylschleimsäure**) $C_8H_{14}O_8 = C_6H_9O_8.C_2H_5$. *B.* Wurde von Malaguti (*Berz. Jahresb.* 27, 512) als Nebenprodukt der Bereitung des Diäthylesters er-

halten. LIMPRICHT (*A.* 165, 255) erhielt den Körper durch Kochen des neutralen Esters mit Alkohol. — Krystalle. Hält, bei 50° getrocknet, $3H_2O$ (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.); schwer in Alkohol (M.). Schmilzt unter 100° (L.).

$NH_3.C_8H_{14}O_8$. Giebt mit Salzen von Ba, Sr, Pb, Cu und Ag Niederschläge (M.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. *D.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Vitriolöl, bis das Gemenge schwarz geworden ist, lässt erkalten und giebt 4 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,814) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 86). — Kann nicht durch Behandeln von Schleimsäure mit Alkohol und HCl dargestellt werden (LIMPRICHT, *A.* 165, 254). — Vierseitige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Löslich in 44 Thln. Wasser von 20° und in 156 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,814) bei 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, H_2O, Alkohol und Brenzschleimsäure.

Monoisoamylester (Isoamylschleimsäure) $C_{11}H_{20}O_8 = C_6H_9O_8.C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen einer Mischung von Isoamylalkohol und Schleimsäureöl mit rauchender Salzsäure (JOHNSON, *J.* 1855, 470). — Nadeln oder undeutliche Krystalle. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Schleimsäureanhydrid $C_6H_8O_7$. *B.* Man kocht (30 g) Schleimsäure oder Alloschleimsäure mit 2 l Wasser 20—30 Minuten lang und dampft die Lösung auf 300 ccm ein. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat im Vakuum zum dünnen Syrup und behandelt denselben mit Aceton, welches nur das Anhydrid löst (E. FISCHER, *B.* 24, 2141; vgl. MALAGUTI, *A.* 15, 179). — Syrup. Geht beim Erwärmen mit Wasser, schneller beim Erwärmen mit Mineralsäuren, oder durch Alkalien, in Schleimsäure über.

Tetracetylschleimsäure $C_{14}H_{18}O_{12} + 2H_2O = C_4H_4(O.CO.CH_3)_4(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) Schleimsäure mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (MAQUENNE, *Bl.* 48, 720). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266° (kor.). Verliert bei 110° das Krystallwasser. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. Reagirt stark sauer, bildet aber keine Salze. Wird durch Alkalien sofort verseift.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4(C_2H_3O_2)_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Schleimsäurediäthylester und Acetylchlorid bei 100° (WERIGO, *A.* 129, 195). — Nadeln. Schmelzp.: 177°. Wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Löslich in 244 Thln. Alkohol (von 95%) bei 17°. Etwas löslich in kochendem Wasser. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Alkoholisches NH_3 erzeugt Schleimsäureamid (RUHEMANN, *B.* 20, 3367).

10. ***Alloschleimsäure.*** *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 140° von (100 g) Schleimsäure mit (200 g) käuflichem Pyridin und (1 l) Wasser (E. FISCHER, *B.* 24, 2137). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 166—171°. Löst sich in 10—12 Thln. siedenden Wassers (Unterschied von Schleimsäure). Sehr schwer löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Wasser oder beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in Schleimsäureanhydrid über. Geht, beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140°, zum Theil in Schleimsäure über. Beim Erhitzen mit konc. HCl + rauchender HBr entsteht Dehydroschleimsäure. — $Ca.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°).

11. ***Taloschleimsäure.*** *B.* Man dampft (1 Thl.) rohe Talonsäure $C_6H_{12}O_7$ mit (5 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) möglichst rasch zum Syrup ein (E. FISCHER, *B.* 24, 3626). — Mikroskopische Blättchen (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158°. Rechtsdrehend. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol, recht schwer in warmem Aceton. Beim Erhitzen mit Pyridin (und Wasser) auf 140° entsteht Schleimsäure; beim Erhitzen mit konc. HCl + konc. HBr auf 150° entsteht Dehydroschleimsäure. — $Ca.C_6H_8O_8$ (bei 105°). Schwer löslich in heifsem Wasser.

3. Aldehydgalaktonsäure, 2,3,4,5,6-Heptanpentolal(7)-Säure $C_7H_{12}O_8 = CHO.[CH.OH]_5.CO_2H$. **Anhydrid** $C_7H_{10}O_7 = CHO.[CH(OH)]_2.CH.[CH.OH]_2.CO$ (O bridging CH and CO). *B.* Entsteht, neben Carboxylgalaktonsäure, bei der Oxydation von Galaktosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ durch verd. HNO_3 (KILIANI, *B.* 22, 1385). Bleibt die Flüssigkeit einige Tage über CaO stehen, so scheidet sich das Anhydrid ab. — Grofse Prismen oder Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205—206°. Reducirt FEHLING'sche Lösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin. Wird von Bromwasser glatt zu Carboxygalaktonsäure $C_7H_{12}O_9$ oxydirt.

4. Tetraoxydipropylmalonsäure $C_9H_{16}O_8 = [OH.CH_2.CH(OH).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht wahrscheinlich beim Behandeln des Anhydrids $C_9H_{10}Br_2O_4$ der Säure $C_9H_{14}Br_2O_6$ (S. 806) mit Baryt, zerfällt aber, beim Erwärmen mit Baryt, sofort in CO_2 und Tetraoxydipropylessigsäure $C_8H_{16}O_6$ (HJELT, *A.* 216, 67).

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

1. Desoxalsäure, 2,3-Butandioldisäure-Methylsäure $C_5H_6O_8 = \begin{matrix} C(OH).(CO_2H)_2 \\ CH(OH).CO_2H. \end{matrix}$

B. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediäthylester entstehen flüssiger und krystallisirter Desoxalsäuretriäthylester (Löwig, *J.* 1861, 599). — *D.* Man übergiefst $2^1/_2$—3procentiges Natriumamalgam mit dem gleichen Volumen Oxaläther, schüttelt wiederholt und kühlt das (in Cylindern befindliche) Gemenge mit Wasser ab. Dann schüttelt man die Masse wiederholt mit Aether aus, giefst den Aether ab und schüttelt ihn so oft mit kleinen Mengen Wasser, als noch schmierige Massen abgeschieden werden. Die ätherische Schicht wird destillirt und der Rückstand stehen gelassen. Es krystallisirt Desoxalsäureester (Löwig). — Zur Darstellung der freien Säure versetzt man den Aethylester mit koncentrirter Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit HNO_3, fällt mit Bleinitrat und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. Die Lösung der freien Säure wird über H_2SO_4 verdunstet. — Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1H_2O$ (Klein, *J. pr.* [2] 20, 153). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser über 45° in CO_2 und Traubensäure (vgl. Klein, *J. pr.* [2] 20, 157).

$Na_3.C_5H_3O_8$. Zersetzt sich bei 130°. — $K_2.C_5H_4O_8$. Krusten. Löslich in 19,4 Thln. Wasser von 16°. — $K_3.C_5H_3O_8$. Gummiartig; wird bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallinisch. — $Ca_3(C_5H_3O_8)_2 + 3H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba_3(C_5H_3O_8)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (Klein). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2.4PbO$. — $Ag_3.C_5H_3O_8$ Niederschlag.

Triäthylester $C_{11}H_{18}O_8 = C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$. Trikline Krystalle (Schuhmacher, *J.* 1884, 1140). Schmelzp.: 85° (Löwig, *J.* 1861, 605). Löslich in 10 Thln. Wasser von 16°. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäure auf 100°, in Alkohol, CO_2 und Traubensäure.

Bei der Darstellung von Desoxalester wird, aufser der krystallinischen Modifikation desselben, auch noch eine ölige Modifikation erhalten. Beim Kochen derselben mit koncentrirter Salzsäure soll eine syrupartige Traubensäure entstehen, welche mit Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet. — Bei längerem Stehen des öligen Esters unter einer Glasglocke schied sich etwas Tartronsäure $C_3H_4O_5$ aus (Brunner, *B.* 12, 547).

Triisoamylester $C_{20}H_{36}O_8 = C_5H_3O_8(C_5H_{11})_3$. *B.* Aus Oxalsäurediisoamylester und Natriumamalgam (Gerdemann, *Z.* 1865, 50). — Oelig.

Diacetyldesoxalsäuretriäthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = C_5H(C_2H_3O)_2O_8(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Desoxalester und Acetylchlorid (Brunner, *B.* 12, 543) oder Essigsäureanhydrid (Klein). — Oelig.

Beim Behandeln von Desoxalsäuretriäthylester mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein rothbraunes, amorphes Pulver $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ (bei 100°), das in Wasser sehr leicht löslich ist (Brunner).

Nach Brunner (*B.* 3, 974) kommt dem krystallisirten Desoxalsäureäthylester die Formel $C_6H_5O_9(C_2H_5)_3$ zu, und spaltet sich die freie Desoxalsäure sofort in Traubensäure und Glyoxylsäure. $C_6H_8O_9 + H_2O = C_4H_6O_6$ (Traubensäure) $+ C_2H_4O_4$ (Glyoxylsäure). Stellt man desoxalsaures Kalium dar und verdampft dieses mit Essigsäure, so soll die Desoxalsäure in die Löwig'sche Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure (?) zerfallen. $2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2$. Klein (*J. pr.* [2] 20, 146) fand alle Angaben Löwig's bestätigt und erhielt bei der Zerlegung von Desoxalsäure keine Glyoxylsäure.

2. Säuren $C_6H_8O_8$.

1. ***Dioxypropenyltricarbonsäure*** $(OH)_2.C_3H_3(CO_2H)_3$. *B.* Entsteht, neben Oxalsäure und Glykolsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Isosaccharin $C_6H_{10}O_5$ mit 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure auf 35° (Kiliani, *B.* 18, 638). Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat (nach 24 Stunden), sättigt man die Lösung mit $CaCO_3$. Die abfiltrirte Lösung wird mit $Ca(OH)_2$ neutralisirt und auf dem Wasserbade koncentrirt, wobei die Lösung durch Zusatz von $Ca(OH)_2$ stets neutral zu halten ist. Das sich ausscheidende Salz zerlegt man durch Oxalsäure. — Syrup. Verliert schon bei 100° CO_2. Zerfällt, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in CO_2 und $\alpha\gamma$-Dioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$. — Das neutrale Calciumsalz ist amorph, schwer löslich in Wasser. Zerlegt man 1 Mol. $Ca_3(C_6H_5O_8)_2$ mit 1 Mol. Oxalsäure, so erhält man das Salz $Ca(C_6H_7O_8)_2$ in kleinen, stark glänzenden Prismen. — Das neutrale Sr-, Ba- und Pb-Salz sind fast unlöslich und krystallisiren kaum.

2. ***Oxycitronensäure*** $(OH)_2.C_3H_3(CO_2H)_3$. *V.* Im Runkelrübensaft (LIPPMANN, *B.* 16, 1078). — *B.* Beim Kochen von Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$ mit Basen (Kalk) (PAWOLLECK, *A.* 178, 157). — Syrup, der sehr langsam zu Nadeln erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Kalisalze krystallisiren nicht.

Salze: PAWOLLECK. — $Ca_3(C_6H_5O_8)_2 + 9H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Verliert erst bei 210° alles Wasser. Hält $10H_2O$ (L.). — $Ba_3(C_6H_5O_8)_2 + 5H_2O$. Amorphes Pulver, in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz (P.). Körner; unlöslich in Wasser und Alkohol (L.). — $Cd_2.C_6H_4O_8 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1. s-Aethantetracarbonsäure (Acetylentetracarbonsäure, Butandisäure-2,3-Dimethylsäure) $C_6H_6O_8 = \begin{matrix}CH(CO_2H)_2\\ CH(CO_2H)_2\end{matrix}$.

B. Siehe den Tetraäthylester: BUCHNER, DESSAUER, *B.* 25, 1154, 1157. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 167—169°. Geht bei 180° allmählich in Bernsteinsäure über.

Tetramethylester $C_{10}H_{14}O_8 = C_6H_2O_8(CH_3)_4$. Kryställchen (aus Aether). Schmelzp.: 138° (BUCHNER, DESSAUER). Schwer löslich in Aether. Molek.-Verbrennungswärme = 1045 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_8 + \frac{1}{2}H_2O = \begin{matrix}CO_2H.CH.CO_2.C_2H_5\\ CO_2H.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man versetzt die Lösung von 28 g Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester in 600 ccm Alkohol (von 99%) mit einer Lösung von 36 g KOH in 120 ccm Alkohol, lässt das Gemisch, durch Eis gekühlt, 24 Stunden lang stehen und filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab. Dasselbe wird mit Alkohol gewaschen, durch HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (GUTHZEIT, *A.* 214, 72). — Schiefwinkelige Blättchen. Schmilzt unter Abspaltung von CO_2 bei 132—135° und zerfällt, bei stärkerem Erhitzen, in CO_2 und Bernsteinsäurediäthylester. $C_6H_4O_8(C_2H_5)_2 = 2CO_2 + C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. Zerfliefst an der Luft: leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und CS_2.

Tetraäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlormalonsäurediäthylester auf Natriummalonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 214, 68). $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4 + NaCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Dinatriummalonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2785). Beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von 12,7 g Jod in ein Gemisch aus 2,3 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 16 g Malonsäurediäthylester (BISCHOFF, *B.* 16, 1046; BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2781). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$ mit Zinkstaub und Salzsäure, in der Kälte (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 2632). Der Tetraäthylester entsteht beim Kochen von Natriummalonsäurediäthylester mit trans-o-Dinitrostilbenbromid $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.C_6H_4(NO_2)$ (BISCHOFF, *B.* 21, 2076). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 76°. Siedet unter Zersetzung bei 305°. Molek.-Verbrennungswärme = 1661,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch* 10, 421). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure, in CO_2, Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6$ (und Alkohol). Chlor erzeugt Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$ (BISCHOFF, *B.* 24, 2024). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit (2 Mol.) Natriumäthylat und Aether wird das Salz $Na_2.C_6O_8(C_2H_5)_4$ gefällt (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 449). Dasselbe liefert mit o-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2.Br)_2$ Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester $C_{10}H_8(CO_2.C_2H_5)_4$. Beim Versetzen des Tetraäthylesters mit (1 Mol.) Natriumäthylat und dann mit einer ätherischen Jodlösung entsteht Dicarbintetracarbonsäureester. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_4$. *D.* Man fällt eine alkoholische Lösung des Esters mit (2 Mol.) $C_2H_5O.Na$ und Aether (PERKIN, *Soc.* 53, 10).

2. Säuren $C_7H_8O_8$

1. ***Isoallylentetracarbonsäure, Pentandisäure-3,3-Dimethylsäure*** $(CO_2H.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *A.* 214, 61). $(C_2H_5.O.CO.CH_2).CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = (CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — Die freie Säure bildet langgestreckte Prismen. Schmilzt und zerfällt bei 151° in CO_2 und Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist schwer löslich. — $K_3.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol. — $Zn_2.C_7H_4O_8 + 3H_2O$ (bei 100°). Syrup, der zu einer glasig-krystallinischen Masse erstarrt. —

$Pb_2.C_7H_4O_8 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker. Verliert bei 170° $^1/_2 H_2O$. — $Ag_4.C_7H_4O_8$. Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

Teträthylester $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig; siedet unzersetzt bei 199—201° bei 20 mm unter geringer Zersetzung bei 295°. Spec. Gew. = 1,102 bei 15° (BISCHOFF). Die Dinatriumverbindung des Teträthylesters liefert mit o-Nitrobenzoylchlorid Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$. Beim Einleiten von Chlor in Acetylentetracarbonsäureester entsteht Dichloräthenyltricarbonsäureester $(CO_2.C_2H_5).CCl_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (?).

2. ***Dicarboxylglutarsäure (Methylendimalonsäure, Pentandisäure-2,4-Dimethylsäure)*** $(CO_2H)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Dicarboxylglutakonsäureteträthylester $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 257). Bei der Einwirkung von Monochlormethyläther auf Natriummalonsäureäthylester (KLEBER, *A.* 246, 106). (S. Dimethoxyldimethylmalonsäure $(CH_3O)_2.C_5H_6O_4$). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird in H_2O gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, dann mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die wässerige Lösung durch $BaCl_2$ und zerlegt das Baryumsalz durch die theoretische Menge H_2SO_4. Der Teträthylester entsteht aus Malonsäurediäthylester, Trioxymethylen und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 19, 1054). Aus Natriummalonsäureester und CH_2J_2 (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 21, 2234; *A.* 256, 175). — *D.* Man fügt 17 g CH_2Cl_2 zu einem Gemisch aus 64 g Malonsäurediäthylester und 9,2 g Natrium (gelöst in absol. Alkohol) und erhitzt im verstöpselten Gefäfs zwei Stunden lang auf 100°. Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung dreimal mit Aether aus. Die filtrirte ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert, dann verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 992). — Krystalle. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 167°, dabei in Glutarsäure $C_5H_8O_4$ übergehend. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether (KL.). — $Ca_2.C_7H_4O_8 + 2H_2O$ (bei 110°) (KL.). Niederschlag. — $Ba_2.\bar{A} + 2H_2O$ (bei 110°) (KL.). Niederschlag. — $Pb_2.\bar{A} + 2H_2O$ (bei 110°) (KL.). Voluminöser Niederschlag.

Tetramethylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_7H_4O_8(CH_3)_4$. Prismen. Schmelzp.: 48—48,5°. Molek. Verbrennungswärme = 1202,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 476).

Teträthylester $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei zweitägiger Einwirkung von Salzsäure auf das mit absol. Alkohol übergossene Baryumsalz (KLEBER, *A.* 246, 109). — Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 300—310°; Siedep.: 192° bei 12 mm; 210° bei 20 mm (DRESSEL). Siedep.: 200—203° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,116 bei 15° (G., DR.). Siedep.: 234—236° bei 80 mm (PERKIN, PRENTICE). Liefert mit Natriumäthylat und C_2H_5J einen Ester $C_{17}H_{28}O_8$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Glutarsäure. — $Na_2.C_{15}H_{22}O_8$. Pulverig (DRESSEL).

Triäthylpropylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_7H_5O_8(C_2H_5)_3(C_3H_7)$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Esters der Dicarboxylglutakonsäure mit Zinkstaub und Eisessig (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22, 1423). — Flüssig. Siedep.: 195—202° bei 15 mm.

3. ***Propantetracarbonsäure, Pentandisäure-2,3-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2.CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Tetraäthylester** $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus (1,45 g) Natrium, gelöst in Alkohol, (10 g) Malonsäurediäthylester und (13 g) Chlorbernsteinsäurediäthylester (EMERY, *B.* 23, 3759). — Dickes Oel. Siedep.: 203—204° bei 18 mm; spec. Gew. = 1,11841 bei 20°/4°. Siedep.: 203—204° bei 18 mm. Alkoholisches Kali erzeugt Tricarballylsäure.

4. ***Tetracarbonsäure*** $C_3H_4(CO_2H)_4$. **Tetraäthylester** $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Stehen von Malonsäurediäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester (und Alkohol) (MICHAËLIS, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 50). — Siedep.: 202—203° bei 16—17 mm. Beim Erhitzen der freien Säure auf 130° entsteht Tricarballylsäure.

3. Säuren $C_8H_{10}O_8$.

1. ***Aethylendimalonsäure (Butan-$\omega_2\omega_2$-Tetracarbonsäure, Hexandisäure-2,5-Dimethylsäure)*** $\begin{matrix}CH_2.CH(CO_2H)_2\\CH_2.CH(CO_2H)_2\end{matrix}$. *B.* Der Tetraäthylester dieser Säure entsteht, neben Aethylenmalonsäure, beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit Aethylenbromid (PERKIN, *Soc.* 51, 19). Man behandelt das Rohprodukt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf. Der nicht flüchtige Butantetracarbonsäureester wird dem Rückstande durch Aether entzogen, durch Fraktionniren im Vakuum gereinigt und durch alkoholisches Kali verseift. Man fällt das gebildete Kaliumsalz durch Bleizucker und zerlegt das Bleisalz durch H_2S. — Allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Zerfällt bei 200° in CO_2 und Adipinsäure. Aus der Natriumverbindung des Tetraäthylesters und Brom entsteht Tetramethylentetracarbonsäureester $C_8H_4O_8(C_2H_5)_4$. — $Ag_4.C_8H_6O_8$. Niederschlag.

Tetraäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. Dickflüssig. Erstarrt nicht bei 0°. Siedep.: 248—252° bei 100 mm; 275—280° bei 225 mm (PERKIN). — $Na_2.C_{16}H_{24}O_8$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat.

2. ***Aethylidendimalonsäure, 3-Methylpentandisäure-2,4-Dimethylsäure*** $CH_3.CH[CH(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Aethylidenmalonsäureester mit Malonsäureester (KOMNENOS, *A.* 218, 158). $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. Entsteht daher auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylidenmalonsäureester (aus Malonsäureester und Aldehyd). — Dickflüssiges, fast geruchloses, unter gewöhnlichem Druck nicht destillirbares Oel. Siedep.: 209—212° bei 20 mm. Wird durch wässerig-alkoholische Kalilauge leicht verseift, wahrscheinlich unter Bildung von äthylidendimalonsaurem Kalium. Unterwirft man die aus dem Salze abgeschiedene Säure der Destillation, so geht Aethylidendiessigsäure $C_6H_{10}O_4$ über.

3. ***Dimethylacetylentetracarbonsäure, 2,3-Dimethylbutandisäure-2,3-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2.C(CH_3).C(CH_3).(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht: 1. Durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureteträthylesters mit CH_3J auf 180° (BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 63, 70). 2. Durch Behandeln von Natriummethylmalonsäurediäthylester mit Jod (BISCHOFF, RACH) $2(CH_3)CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + J_2 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4 + 2NaJ$. 3. Durch Behandeln von Natriummethylmalonsäureester mit Chlormethylmalonsäureester (BISCHOFF, RACH). $CH_3.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. — Die freie Säure zerfällt in der Hitze in CO_2 und s-Dimethylbernsteinsäure.

Teträthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 310—315°; 245—254° bei 170 mm; spec. Gew. = 1,114 bei 15° (B., R.).

4. ***Aethylacetylentetracarbonsäure*** $(CO_2H)_2.CH.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Aethylmalonsäureester, Natriumäthylat und Chlormalonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2785). $CH(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2 + CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5O.Na = C_{16}H_{26}O_8 + NaCl + C_2H_5.OH$. — Flüssig. Siedep.: 200° bei 150 mm.

Chloräthylacetylentetracarbonsäureteträthylester $C_{16}H_{25}ClO_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.CCl.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylacetylentetracarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2786). — Flüssig. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,076 bei 20°/15°.

5. ***Butantetracarbonsäure, Hexandisäure-3,4-Dimethylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Man erwärmt Akonitsäuretriäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und Alkohol und verseift das Produkt durch alkoholischen Kali (AUWERS, *B.* 24, 312). Auch aus Fumarsäurediäthylester mit Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und Behandeln des Produkts mit alkoholischem Kali (AUWERS). — Schmelzp.: 189°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 579.

6. ***Tetracarbonsäure*** $C_4H_6(CO_2H)_4$. *B.* Siehe den Tetraäthylester (MICHAËLIS, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 58). — Krystallwarzen (aus Essigäther). Schmilzt bei 120—130° unter Abspaltung von CO_2. — $Ba_2.C_8H_6O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

Teträthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Stehen von Mesakon- oder Citrakonsäurediäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und Alkohol (MICHAËLIS, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 57). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, oberhalb 300°. Siedet unzersetzt bei 201° bei 17 mm. Schmeckt äufserst bitter.

7. ***Tetracarbonsäure*** $C_4H_6(CO_2H)_4$. *B.* Siehe den Tetraäthylester (MICHAËLIS, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 59). — $Ba_2.C_8H_6O_8$ (getrocknet). Sehr schwer löslich in Wasser.

Teträthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Stehen von Itakonsäurediäthylester oder Itachlorbrenzweinsäurediäthylester mit Natriummalonsäureester (MICHAËLIS, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 59). — Flüssig. Siedep.: 211—212,5° bei 17 mm.

4. Säuren $C_9H_{12}O_8$.

1. ***Pentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, Heptandisäure-2,6-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Siehe den Tetraäthylester (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 824). Man kocht 9 Thle. des Diäthylesters zwei Stunden lang mit der Lösung

von 10 Thln. KOH in Holzgeist, verjagt allen Methylalkohol, übersättigt den Rückstand mit verd. H_2SO_4 und schüttelt 20-mal mit alkoholfreiem Aether aus. — Krystallinisch. Beginnt bei 125—130° sich zu zersetzen. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Teträthylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Man versetzt die Lösung von 46 g Natrium in 525 g absol. Alkohol, allmählich und unter Abkühlen, mit einem Gemisch aus 320 g Malonsäurediäthylester und 210 g Trimethylenbromid bei höchstens 30° (PERKIN, *Soc.* 51, 241; 59, 823). Man versetzt das Produkt mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Dampfstrom destillirt, wobei $C_3H_6.Br_2$ u. s. w. übergehen und der Ester $C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ zurückbleibt. Diesen zieht man durch Aether aus, wäscht die Aetherlösung mit Soda, entwässert über $CaCl_2$ und destillirt den Aether ab. Der Rückstand wird im Vakuum umfraktionnirt. — Bleibt bei 0° dickflüssig. Siedet fast unzersetzt an der Luft. Siedep.: 259—262° bei 100 mm; 230—235° bei 30 mm. Wird durch 6-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die freie Säure zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und α-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. — $Na_2.C_9H_6O_8(C_2H_5)_4$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Teträthylesters mit Natriumäthylat. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert mit Brom Pentamethylentetracarbonsäureester $C_9H_6O_8(C_2H_5)_4$.

Dibrompentantetracarbonsäureteträthylester $C_{17}H_{26}Br_2O_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.CBr[CH_2]_3.CBr.(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 32 g Brom in die Lösung von 36 g Pentantetracarbonsäureester in 100 g $CHCl_3$ (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 827). — Krystallinisch. Schmelzp.: 38—40°. Mäfsig löslich in Ligroïn.

2. ***Pentan-1,3,3,5-Tetracarbonsäure, Heptandisäure-4,4-Dimethylsäure*** $CO_2.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Teträthylester** $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Siehe Carboxylglutarsäuretriäthylester $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ (EMERY, *B.* 24, 283). — Flüssig. Siedep.: 215° bei 13 mm; spec. Gew. = 1,1084 bei 20°/4°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Pentan-1,3,5-Tricarbonsäure.

3. ***Dimethyldicarboxylglutarsäure, 2,4-Dimethylpentandisäure-2,4-Dimethylsäure*** $CH_2[C(CH_3)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von (2,3 g) Natrium in (46 g) absol. Alkohol mit (16,6 g) Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester und dann mit (16 g) CH_3J (DRESSEL, *A.* 256, 182). — Krystallmasse. Schmilzt bei 164°, unter Zerfall in Dimethylglutarsäure (Schmelzp.: 90°) und CO_2. Dieselbe Zersetzung findet allmählich statt beim Kochen mit Wasser. Leicht löslich in Wasser; schwieriger in Aether.

Teträthylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Siehe die Säure (DRESSEL). — Oel. Siedep.: 191° bei 12 mm.

4. ***Aethyldicarboxylglutarsäure, Hexandisäure-2,4,4-Trimethylsäure*** $CH_3.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus (35 g) Aethyldicarboxylglutakonsäuretetraäthylester $C_9H_6O_8(C_2H_5)_4$ mit (900 g) Eisessig und (80 g) Zinkstaub (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 23, 3184). — Oel. Siedep.: 195—197° bei 10—11 mm.

5. Säuren $C_{10}H_{14}O_8$.

1. ***Diäthylacetylentetracarbonsäure, 3-Methylnonandisäure-2,8-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2C(C_2H_5).C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei 40-stündigem Kochen von 110 g Aethylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat (13,4 g Na enthaltend) und 130 g Aethylchlormalonsäurediäthylester (BISCHOFF, *B.* 21, 2085). — Oel. Siedep.: 198—200° bei 11,3 mm; spec. Gew. = 1,043 bei 19°/15°. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, s-Diäthyl- bernsteinsäure.

2. ***Methyläthylisoallylentetracarbonsäure, 2-Methylhexansäure-3,3,4-Trimethylsäure*** $\begin{matrix} CH_3.CH(CO_2H) \\ C_2H_5.CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Entsteht, neben Aethyläther-α-Oxypropionsäureäthylester, bei 12-stündigem Kochen einer Lösung von (314 g) Butenyltricarbonsäuretriäthylester, (288 g) α-Brompropionsäureäthylester und (26,5 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 668). — Siedet gegen 300°.

3. ***Methyläthyldicarboxylglutarsäure, 2-Methylhexansäure-2,4,4-Trimethylsäure*** $(CO_2H)_2.C(C_2H_5).CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *D.* Man reducirt Aethyldicarboxylglutakonsäuretetraäthylester $C_2H_5.C_3H(CO_2.C_2H_5)_4$ [dargestellt aus $Na.C_3H(CO_2.C_2H_5)_4$ und C_2H_5J] und behandelt des Produkt mit

CH_3J (und Alkohol) (BISCHOFF, *B.* 24, 1055). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Siedep.: 293—295° bei 76 mm.

6. Säuren $C_{11}H_{16}O_8$.

1. ***Diäthyldicarboxylglutarsäure, Heptan-3,3,5,5-Tetramethylsäure*** $CH_2[C(C_2H_5)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht bei kurzem Erhitzen von Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und C_2H_5J (DRESSEL, *A.* 256, 185). — Strahlig-krystallinische Masse (aus Aether). Zerfällt gegen 163° in Diäthylglutarsäure und CO_2. Leicht löslich in Aether.

Teträthylester $C_{14}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Siehe die Säure (DRESSEL). — Grofse Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°. Siedep.: 195° bei 12 mm. Aeufserst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***Tetramethylisoallylentetracarbonsäure, 2,2,4,4-Tetramethylpentandisäure-3,3-Dimethylsäure*** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C(CO_2H)\\(CH_3)_2.C(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei 40-stündigem Kochen einer Lösung von (161 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester mit (114 g) α-Bromisobuttersäureäthylester und (13,5 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol (BISCHOFF, KUHLBERG, *B.* 23, 666). — Dickes Oel. Siedep.: 315—334°. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entstehen zwei Tetramethyltricarballylsäuren $C_{10}H_{16}O_6$.

3. ***Dimethylpentantetracarbonsäure, 2,6-Dimethylpentandisäure-2,6-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2.C(CH_3)(CH_2)_3.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht beim Eintragen von 36 g Pentantetracarbonsäureteträthylester in die Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol und Hinzufügen von 35 g CH_3J (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 829). — Zerfällt gegen 200° in CO_2 und Dimethylpimelinsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 704.

Teträthylester $C_{19}H_{32}O_8 = C_{11}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. Dickflüssig. Siedep.: 238—240° bei 30 mm (P., P.). Mischbar mit Alkohol und Aether.

7. Isoheptantetracarbonsäure, 3-Methylnonandisäure-2,6-Dimethylsäure

$C_{12}H_{18}O_8 = (CO_2H)_2.CH.CH(CH_3).[CH_2]_4.CH(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{20}H_{34}O_8 = C_{12}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Entsteht, neben Methylhexamethylendicarbonsäureester $C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, bei der Einwirkung von 1,5-Dibromhexan $CH_3.CHBr.(CH_2)_3.CH_2Br$ auf Natriummalonsäureester (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 201). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Dickflüssig. Siedep.: 273—276° bei 60 mm. — Die freie Säure $C_{12}H_{18}O_8$ zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Methylazelaïnsäure $C_{10}H_{18}O_4$.

8. Säuren $C_{13}H_{20}O_8$.

1. ***Dipropyldicarboxylglutarsäure, Nonan-4,4,6,6-Tetramethylsäure*** $CH_2[C(C_3H_7)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht beim Erwärmen von Dicarboxylglutarsäureteträthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Propyljodid (DRESSEL, *A.* 256, 189). — Krystallmasse. Schmilzt bei 167° unter Zerfall in Dipropylglutarsäure und CO_2.

Teträthylester $C_{21}H_{36}O_8 = C_{13}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure (DRESSEL). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 42°; Siedep.: 207—208° bei 12 mm. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***Diäthylpentantetracarbonsäure, Nonan-3,3,7,7-Tetramethylsäure*** $(CO_2H)_2.C(C_2H_5).[CH_2]_3.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht aus 36 g Pentantetracarbonsäureester, 4,6 g Natrium (gelöst in 55 g absol. Alkohol) und 40 g C_2H_5J (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 833). — Krystallinisch. Zerfällt bei 192—195° in CO_2 und Diäthylpimelinsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 704. — $Ag_4.\bar{A}$. Niederschlag.

Teträthylester $C_{21}H_{36}O_8 = C_{13}H_{16}O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 247° bei 30 mm (P., P.).

9. Säuren $C_{15}H_{24}O_8$.

1. ***1,5-Dipropylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, Undekan-4,4,8,8-Tetramethylsäure*** $CH_2[CH_2.C(C_3H_7)(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{23}H_{40}O_8 = C_{15}H_{20}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1,1,5,5-Pentantetracarbonsäureester, C_2H_5ONa und Propyljodid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 836). — Schmelzp.: 52—54°. Siedep.: 253—256° bei 30 mm. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***1,5-Diisopropylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, 2,8-Dimethylnonan-3,3,7,7-Tetramethylsäure*** $CH_2[CH_2.C(C_3H_7)(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{23}H_{40}O_8 = C_{15}H_{20}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1,1,5,5-Pentantetracarbonsäureester, C_2H_5ONa und Isopropyljodid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 839). — Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 250—252° bei 30 mm.

10. 1,5-Diisobutylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, 2,10-Dimethylundekan-4,4,8,8-Tetramethylsäure $C_{17}H_{28}O_8 = CH_2[CH_2.C([CH_2.CH(CH_3)_2])(CO_2H)_2]_2$. **Tetraäthylester** $C_{25}H_{44}O_8 = C_{17}H_{24}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus Isobutylmalonsäureester, C_2H_5ONa und $CH_2(CH_2Br)_2$ (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 841). — Siedep.: 257—263° bei 30 mm.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Dicarbintetracarbonsäure, Butendisäure-2,3-Dimethylsäure $C_6H_4O_8 = (CO_2H)_2.C:C(CO_2H)_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht beim Erhitzen von Natriumchlormalonsäureester (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 76). $2CCl(Na)(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2NaCl$. Beim Behandeln von Natriumchlormalonsäureester mit einer ätherischen Jodlösung (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2787). Entsteht, neben wenig Acetylentetracarbonsäureester, beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von 24 g Jod in ein Gemisch aus 4,6 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol und 16 g Malonsäureester (Darstellung von Dicarbintetracarbonsäureester) (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2781). $2CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 4J = C_6O_8(C_2H_5)_4 + 4NaJ$. Beim Behandeln von Dinatriumacetylentetracarbonsäureester $Na_2.C_6O_8(C_2H_5)_4$ mit o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2798) oder mit Jod (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* 239, 130). Entsteht, neben Acetat-Tartronsäurediäthylester aus Brommalonsäurediäthylester mit Kaliumacetat und absol. Alkohol (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2997). Aus Dibrommalonsäurediäthylester, gelöst in Benzol, mit Natrium (C., BR.). — Die freie Säure ist höchst unbeständig. Versetzt man den Teträthylester mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von (6 Mol.) Kali, so wird der Ester verseift, und, nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Weingeist, erhält man das Salz $K_2.C_6H_2O_8$, das aus heifsem Wasser in glänzenden, monoklinen Prismen krystallisirt (C., G.). — $Ca_2.C_6O_8 + 7H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des sauren Kaliumsalzes mit $CaCl_2$ und NH_3 (C., G.). — $Ag_4.C_6H_8$. Niederschlag.

Teträthylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4$. *D.* Man trägt die theoretische Menge Natrium in ein Gemisch aus 19,4 g Chlormalonsäurediäthylester und 250 ccm absolutem Aether ein, destillirt nach 20 Stunden den Aether ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 2631). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 56—58°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 325—328°. Mol.-Verbrennungswärme = 1628,8 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421). Sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist, schwerer in kaltem Weingeist. Wird von Alkalien leicht verseift, schwer durch HCl. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 150—190°, in CO_2, C_2H_5Cl und Fumarsäure. Geht beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub und HCl in Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ über. Verbindet sich nicht direkt mit Brom.

2. Säuren $C_7H_6O_8$.

1. ***Dicarboxylglutakonsäure, 2-Pentendisäure-2,4-Dimethylsäure*** $(CO_2H)_2.CH.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Die Natriumverbindung des Teträthylesters entsteht, wenn man 32 g Malonsäureester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohols und hierauf mit 12 g $CHCl_3$ versetzt (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 250). $4C_3HNaO_4(C_2H_5)_2 + CHCl_3 = 3NaCl + C_7HNaO_8(C_2H_5)_4 + 2C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$. Man erwärmt auf dem Wasserbade und filtrirt die warme Lösung vom gefällten Kochsalze ab. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz. Man krystallisirt dasselbe aus absol. Alkohol um und trägt das getrocknete Salz in ein Gemisch aus Aether und Salzsäure (1 Vol. rauch. Salzsäure, 1 Vol. H_2O) ein. Die Aetherschicht wird abgehoben, mit H_2O gewaschen und an der Luft verdunstet (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22, 1414). Die Ester entstehen bei eintägigem Stehen von Aethoxylpyrondicarbonsäureester $C_{13}H_{16}O_7$ (s. S. 864) mit Alkoholen (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22, 1421).

Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Spec. Gew. = 1,131 bei 15°. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Alkohol und Aethoxylpyrondicarbonsäureester $C_7H_9O_7(C_2H_5)_3$ (s. S. 864). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kornblumenblau gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter HCl, in CO_2, Weingeist, Glutakonsäure $C_5H_6O_4$ und Carboxylglutakonsäureester $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Glutakonsäure entsteht auch beim

Kochen des Esters mit Natronlauge. Mit Natriumamalgam entsteht Dicarboxylglutarsäure $C_7H_8O_8$. Konc. wässeriges NH_3 erzeugt Malonsäureamid, Amidoäthylendicarbonsäureester und wenig Dioxydinicotinsäureamid $C_7H_7N_3O_4$. Beim Erwärmen mit NH_3 entstehen das Ammoniaksalz des 5-Pyrazoloncarbonsäureester und Malonsäureester. Phenylhydrazin erzeugt bei 100° 1-Phenyl-5-Pyrazoloncarbonsäureester, neben Malonsäureester. Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Esters mit verdünnter Natronlauge scheidet sich die Natriumverbindung $Na.C_{15}H_{21}O_8$ aus. Durch Behandeln dieser Natriumverbindung mit Alkylhaloïden (Methyljodid, Benzylchlorid) kann das Natrium gegen Alkoholradikale ausgetauscht werden. — $Na.C_{15}H_{21}O_8$. Glänzende Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 260°. Die wässerige Lösung wird durch $BaCl_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und Bleiacetat gefällt. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Silbernitrat bewirkt keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen wird Silber reducirt. — $Ca(C_{15}H_{21}O_8)_2$. Krystallinischer, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $CaCl_2$.

Triäthylpropylester $C_{16}H_{24}O_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.CH:C\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_3H_7}$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Aethoxylpyrondicarbonsäurediäthylester mit Propylalkohol (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22, 1422). — Flüssig. Zerfällt, beim Sieden, in Propylalkohol und Aethoxylpyrondicarbonsäurediäthylester. Wird von Eisessig und Zinkstaub in den Dicarboxylglutarsäureester $C_7H_4O_8(C_2H_5)_3(C_3H_7)$ umgewandelt.

Triäthylbutylester $C_{17}H_{26}O_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.CH:C(CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_4H_9)$. *B.* Wie der Triäthylpropylester (G., DR.). — Flüssig.

6-Aethoxyl-α-Pyron-3,5-Dicarbonsäurediäthylester $C_{13}H_{16}O_7$ =

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO.C : C.OC_2H_5 \\ \quad\quad >CH>O \\ C_2H_5O.CO.C.CO \end{array}$$

B. Bei 30—40 Min. langem, mäſsigem Sieden von je 20 bis 30 g Dicarboxylglutakonsäureester, bei 15 mm (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 22, 1415). $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 = C_{13}H_{16}O_7 + C_2H_5.OH$. Man wäscht das zerkleinerte Rohprodukt mit wenig Aether und krystallisirt es aus heiſsem Ligroïn um. — Feine, seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Aether, leicht in kochendem, fast gar nicht in kaltem Ligroïn. Unlöslich in Wasser; bei längerem Stehen mit Wasser erfolgt Spaltung in CO_2 und Isakonitsäureester $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Diese Zersetzung erfolgt sehr rasch durch verd. Natronlauge, in der Kälte. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit HCl tritt Zersetzung in CO_2, Alkohol und Glutakonsäure $C_5H_6O_4$ ein. Unlöslich in absol. Alkohol; beim eintägigen Stehen damit wird Dicarboxylglutakonsäureester gebildet. Löst sich in verd. NH_3 unter Bildung von Aethoxyloxydinikotinsäure $C_2H_5.C_5HN(OH)(CO_2H)_2$.

2. ***Γcis-1,2,3-trans-1-Trimethylentetracarbonsäure***

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & H & H \\ & C\quad C & \\ CO_2H & C & CO_2H \\ & CO_2H & \end{array}$$

B. Der Teträthylester dieser Säure entsteht durch allmähliches Vermischen von 14 g Malonsäurediäthylester mit der Lösung von 4,5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und dann mit der alkoholischen Lösung von 35 g Dibrombernsteinsäurediäthylester (PERKIN, *Soc.* 47, 823). $CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2 + (CO_2.C_2H_5).CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + 2NaBr$. Man verseift den Ester durch mehrstündiges Kochen mit ziemlich koncentrirter Natronlauge, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt sehr oft mit Aether aus. — Krystallinische Masse. Schmilzt bei 95—100° unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt bei 190—200° in CO_2 und Trimethylentricarbonsäure $C_6H_6O_6$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Ligroïn und Benzol. — $Ca_2.C_7H_2O_8 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in heiſsem. — $Ag_4.C_7H_2O_8$. Amorpher Niederschlag.

Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 245—247° bei 85 mm (PERKIN, *B.* 17, 1652).

3. ***Γcis-1,2-trans-1,3-Trimethylentetracarbonsäure (Propargylentetracarbonsäure)*** $C_7H_6O_8 + 2H_2O$ =

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & H & CO_2H \\ & C\quad C & \\ CO_2H & C & H \\ & CO_2H & \end{array}$$

B. Der Teträthylester entsteht

beim Vermischen von (86,5 g) Malonsäurediäthylester mit der Lösung von (12,5 g) Natrium in absolutem Alkohol und dann mit 136 g Brommaleïnsäurediäthylester (SCHACHERL, A. 229, 91). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2HBr(CO_2.C_2H_5)_2 = C_3H_2(CO_2.C_2H_5)_4 + NaBr$. Zur Darstellung der Säure werden 46 g des Teträthylesters mit dem halben Volumen Alkohol und 26 g reinem NaOH, gelöst in wenig Wasser, vermischt und die Lösung hierauf mit HCl bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Die ausgeschiedene Säure löst man in Wasser, fällt mit NH_3 und $BaCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch die theoretische Menge H_2SO_4. — Grofse Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in absolutem Aether. Verliert das Krystallwasser bei 100°, nicht aber im Exsiccator über H_2SO_4. Die entwässerte Säure schmilzt bei 191—192° (SCH.), bei 196—198° (BUCHNER, WITTER, B. 23, 2584), unter Zerfall in CO_2 und s-Γcis-trans 1,2,3-Trimethylentricarbonsäure $C_6H_6O_6$. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 903.

Salze: SCHACHERL. — $Na_3.C_7H_3O_8 + 8H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca_2.C_7H_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. — $Ba_2.C_7H_2O_8 + 1^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Tetramethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_7H_2O_8(CH_3)_4$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 85°; Siedep.: 205—215° bei 50 mm (BUCHNER, WITTER, B. 23, 2584).

Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 220—230° bei 40 mm SCHACHERL, A. 229, 91).

4. ***Trimethylen-1,1,2,2-Tetracarbonsäure***

```
CO2H   H   CO2H
            /
      C    C
     / \  / \
CO2H   C    CO2H
       H
```

. *B.* Der Teträthylester entsteht beim Versetzen der Natriumverbindung des Propan-ω_1-ω_2-Tetracarbonsäureesters mit Brom (PERKIN, B. 19, 1056; DRESSEL, A. 256, 194). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 200° unter Zersetzung. Zerfällt bei 200—230° in CO_2 und Γcis-1,2-Trimethylendicarbonsäureanhydrid. Mol.-Verbrennungswärme = 484,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 483).

Tetramethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_7H_2O_8(CH_3)_4$. Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 71,5—72°; Mol.-Verbrennungswärme = 1170,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 484).

Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 187° bei 12 mm (DRESSEL). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. Säuren $C_8H_8O_8$.

1. ***Diglykolylmaleïnsäure*** $\begin{matrix}CO_2H.C.CH_2.CO_2H\\ CO_2H.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus Dimalonylmaleïnsäure, beim Erhitzen auf 150—160°, oder besser beim Abdampfen mit Salzsäure (PUM, M. 9, 456). $\begin{matrix}CO_2H.C.CH.(CO_2H)_2\\ CO_2H.C.CH.(CO_2H)_2\end{matrix} = C_8H_8O_8 + 2CO_2$. — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2. ***1,1,2,2-Tetramethylentetracarbonsäure*** $\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H)_2\\ CH_2.C(CO_2H)_2\end{matrix}$. *B.* Der Teträthylester entsteht, wenn man 21 g Aethylendimalonsäureteträthylester in 100 g absol. Aether löst, die Lösung von 3 g Natrium in möglichst wenig Alkohol (und etwas Aether) hinzufügt und nach 5 Minuten 10 g Brom hinzutröpfelt (PERKIN, *Soc.* 51, 21). $\begin{matrix}CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2\\ CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix} + 2Br = C_8H_4O_8(C_2H_5)_4 + 2NaBr$. Man lässt 1 Stunde lang stehen, giebt dann H_2O hinzu, verdunstet die abgehobene, ätherische Lösung (nach dem Waschen und Trocknen über $CaCl_2$) und kocht den Rückstand mit 16 g KOH, gelöst in wenig Alkohol, 8 Stunden lang. Dann verdunstet man den Alkohol, neutralisirt den Rückstand mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz durch H_2S. — Krystallinische Masse. Schmilzt bei 145—150°, dabei in CO_2 und 1,2-Tetramethylendicarbonsäure $C_6H_8O_4$ zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn.

3. ***1,1,3,3-Tetramethylentetracarbonsäure*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ C(CO_2H)_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$.

Teträthylester $C_{16}H_{24}O_8 = C_8H_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Dinatriumdicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit CH_2J_2 (DRESSEL, A. 256, 199). — Dickes Oel. Siedet, nicht unzersetzt, bei 220—250° bei 15 mm.

4. *α-Trimethylen-1,2,3-Tricarbon-1-Essigsäure* $\frac{CO_2H.CH}{CO_2H.CH}>C<\frac{CO_2H}{CH_2.CO_2H}$.
Tetramethylester $C_{12}H_{16}O_8 = C_8H_4O_8(CH_3)_4$. *B.* Beim Destilliren von Pyrazolintricarbonessigsäure-Tetramethylester (BUCHNER, *Dissertation*, S. 117). $CH_3O.CO.CH_2.C_3H_2N_2(CO_2.CH_3)_3 = C_{12}H_{16}O_8 + N_2$. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

4. Aethyldicarboxylglutakonsäure, 2-Pentensäure-2, 4, 4-Trimethylsäure

$C_9H_{10}O_8 = CH_3.CH_2.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$. **Teträthylester** $C_{17}H_{26}O_8 = C_9H_6O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 170—180° von (12 g) der festen Natriumverbindung des Dicarboxylglutakonsäurediäthylesters mit überschüssigem C_2H_5J (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 23, 3181). — Oel. Siedep.: 195—202° bei 11 mm. Alkoholisches Kali spaltet in Aethylglutakonsäure $C_7H_{10}O_4$ und CO_2.

5. 1, 1, 3, 3-Hexamethylentetracarbonsäure

$C_{10}H_{12}O_8 = (CO_2H)_2.C<\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.C(CO_2H)_2}>CH_2$. *B.* Der Teträthylester entsteht, wenn 36 g Pentantetracarbonsäureteträthylester mit der kalten Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol und dann mit 28 g CH_2J_2 versetzt und dann erwärmt werden (PERKIN, *Soc.* 59, 803). Man verseift den Ester durch (6 Mol.) KOH, gelöst in Holzgeist. Der Teträthylester entsteht auch aus Dinatrium-$\omega_1\omega_2$-Propantetracarbonsäureteträthylester und Trimethylenbromid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 994). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Zerfällt bei 218—220° in CO_2 und 2 isomere 1, 3-Hexamethylendicarbonsäuren. Mäſsig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heiſsem Alkohol, sehr wenig in Aether. Elektr. Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 706. — $Ag_4.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag.

Teträthylester $C_{18}H_{28}O_8 = C_{10}H_8O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 243—245° bei 50 mm (P.).

6. Camphoglykuronsäure

$C_{16}H_{24}O_8$. *B.* Findet sich, neben Uramidoglykuronsäure, im Hundeharn, nach der Fütterung mit Campher (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 422). — *D.* Der zum Syrup verdampfte Harn wird mit feuchtem Barythydrat erwärmt und dann mit Alkohol versetzt. Den abfiltrirten Niederschlag rührt man mit viel Wasser an, filtrirt, setzt zum Filtrat Baryt und verdunstet im Wasserbade. Das ausgeschiedene Baryumsalz zerlegt man mit H_2SO_4, neutralisirt die freien Säuren mit Ag_2O und erhält, beim Verdunsten, zunächst das Silbersalz der α-Camphoglykuronsäure, dann jenes der β-Säure und schlieſslich das der Uramidoglykuronsäure.

1. *α-Camphoglykuronsäure* $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$. Kleine, dünne Täfelchen. Löslich in 16—20 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100° und schmilzt dann bei 128—130°. $[\alpha]_D = -32,85°$. — $Ba.C_{16}H_{22}O_8$. *D.* Durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$. — Glasige Masse. Durch längeres Stehen einer Lösung wurden einmal warzige Krystalle erhalten, mit $2H_2O$, die sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol lösten. — Durch Erwärmen der Säure mit Aetzbaryt entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. — $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + xH_2O$. Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

2. *β-Camphoglykuronsäure* ist die amorphe Modifikation der α-Säure. Bei längerem Erwärmen mit Baryt geht die α-Säure in die β-Säure über. Syrup; erstarrt nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator zu einer spröden Masse, die bei 100° schmilzt. — $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + 3H_2O$. Krystalle; in Wasser etwas leichter löslich als das Salz der α-Säure.

Gegen Reagenzien verhalten sich beide Modifikationen gleich. Beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure zerfallen sie in Campherol und Glykuronsäure. $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2$ (Campherol) $+ C_6H_{10}O_7$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure liefern sie CO_2, Ameisensäure, Camphersäure, Campherol und etwas Glykuronsäure.

Campherol $C_{10}H_{16}O_2$. *D.* Man kocht 1½—2 Stunden lang Camphoglykuronsäure mit fünfprocentiger Salzsäure und zieht das Campherol durch Schütteln mit Aether aus (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung, in unregelmäſsigen, dünnen Tafeln. Schmelzp.: 197—198°. Sublimirt vor dem Schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser; wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. Liefert bei der Oxydation Camphersäure.

Uramidocamphoglykuronsäure (?). *B.* und *D.* Siehe Camphoglykuronsäure (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Das neutrale Baryumsalz ist amorph, in Wasser in allen Verhältnissen löslich und auch in heifsem, wässerigem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man es mit Baryt, so entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. Beim Kochen mit Baryt werden NH_3 und CO_2 abgeschieden. — Das Silbersalz ist amorph.

F. Säure $C_nH_{2n-10}O_8$.

Diallyldicarboxylglutarsäure, 1, 8-Nonandiën-4, 4, 6, 6-Tetramethylsäure $C_{13}H_{16}O_8 = CH_2[C(CH_2.CH:CH_2)(CO_2H)_2]_2$.

Tetraäthylester $C_{21}H_{32}O_8 = C_{13}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit Natriumäthylat und Allyljodid (DRESSEL, *A.* 256, 191). — Schmelzp.: 30—31°; Siedep.: 213—215° bei 20 mm.

XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_9$

1. 2,3,4,5,6,7,8-Oktanheptolsäuren $C_8H_{16}O_9$.

1. ***α-Glykooktonsäure*** $OH.CH_2.[CH.OH]_6.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben der β-Glykooktonsäure, bei 4 tägigem Stehen bei 25° von 50 g Glykoheptose mit 350 g H_2O und 14 ccm HCN (wasserfrei) (E. FISCHER, *A.* 270, 92). Man kocht dann mit der heifsen Lösung von 50 g krystallisirtem Barythydrat, bis alles NH_3 entwichen ist, verdünnt bis auf 1½ l und sättigt, bei Siedehitze, mit CO_2. Beim Eindampfen scheidet sich zunächst das Baryumsalz der α-Säure aus. — Geht, schon beim Verdampfen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Pyridin (+ H_2O) auf 140°, theilweise in die β-Säure um. — $Ba(C_8H_{15}O_9)_2$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_8H_{14}O_8$. Schmelzp.: 145—147° (FISCHER). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. $[\alpha]_D = +45{,}9°$. Liefert ein gegen 215° schmelzendes Phenylhydrazinderivat. Molek.-Verbrennungswärme: FOGH, *Bl.* [3] 7, 395.

2. ***β-Glykooktonsäure*** $OH.CH_2.[CH.OH]_6.CO_2H$. *B.* Siehe die α-Säure. Entsteht in gröfserer Menge wenn das Gemisch aus Glykoheptose, H_2O und HCN 4 Tage lang bei 40° gehalten wird (E. FISCHER, *A.* 270, 100). — Geht, beim Abdampfen der Lösung, in das Anhydrid über. — Das Baryumsalz ist gummiartig.

Anhydrid $C_8H_{14}O_8$. Feine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 186—188° (FISCHER). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in heifsem Alkohol. $[\alpha]_D = +23{,}6°$. — Liefert ein bei 170—172° schmelzendes Phenylhydrazinderivat.

3. ***d-Mannooktonsäure.***

Anhydrid $C_8H_{14}O_8$. *B.* Man lässt eine Lösung von (1 Mol.) Mannoheptose $C_7H_{14}O_7$ in (5 Thln.) Wasser 6 Tage mit (1 Mol.) Blausäure und etwas Ammoniak stehen und kocht sie dann mit überschüssigem Baryt bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks. Man fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, kocht die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und dampft das Filtrat zum Syrup ein. Zur Reinigung stellt man das Phenylhydrazid dar, kocht dieses ½ Stunde lang mit (1 Thl.) Barytwasser (3 Thle. Barythydrat, 30 Thle. H_2O), entfernt das Phenylhydrazin durch Aether und den Baryt durch Schwefelsäure. Das Filtrat vom $BaSO_4$ dampft man zum Syrup ein und übergiefst diesen mit Alkohol (FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2233). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 167 bis 170°. Für die Lösung von 1,5 g in 13,7 g Wasser ist bei 20° $[\alpha]_D = -43{,}58°$. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Mannoktose reducirt. Schmeckt süfs.

2. Rhamnooktonsäure $C_9H_{18}O_9 = CH_3.(CH.OH)_7.CO_2H$.

B. Man erwärmt eine Lösung von (6 g) Rhamnoheptose in (24 g) Wasser mit (0,73 g) wasserfreier Blausäure auf 40° (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3109). Das entstandene Amid verwandelt man in das Baryumsalz. — Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_9H_{16}O_8$. *B.* Beim Abdampfen der wässerigen Lösung von Rhamnooktonsäure (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3109). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. $[\alpha]_D^{20}$ = —50,8°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_9$.

1. Leukonsäure $C_5H_8O_9$.

B. Bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von krokonsaurem Alkali (WILL, *A.* 118, 183). $C_5H_2O_5$ (Krokonsäure) + O + $3H_2O$ = $C_5H_8O_9$. — Dicker Syrup, der gummiartig eintrocknet. Krystallisirt aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) mit 1 H_2O in kleinen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 301). Schmeckt süfs. Aeufserst löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Soda oder K_2CO_3 purpurroth und dann farblos, hält aber jetzt keine Krokonsäure. Bleibt bei 100° unverändert; geht, in höherer Temperatur, in Krokonsäure über. Wird von Reduktionsmitteln zu Krokonsäure reducirt: mit $(NH_4)_2S$ entsteht krokonsaures Ammoniak, aber mit H_2S Thiokrokonsäure $C_5H_2SO_4$. Liefert mit Zink Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$ (LERCH, *A.* 124, 40). Liefert mit 3, 4-Toluylendiamin Leukonditoluylenchinoxalin $C_9H_{12}N_4O$. Liefert mit NH_3O ein Tetr- und ein Pentoxim. — $K.C_5H_7O_9$. Amorph, schwer löslich in Wasser (W.). — $Ba_3(C_5H_5O_9)_2$ (im Vakuum über H_2SO_4). Flockiger, gelblichweifser Niederschlag (W.). — $Pb_3(C_5H_5O_9)_2$. Blassgelber Niederschlag. — $Ag_3.C_5H_5O_9$.

Tetroxim $C_5H_4N_4O_5$. *B.* Entsteht, neben dem Pentoxim, aus Krokonsäure und Hydroxylamin (NIETZKI, ROSEMANN, *B.* 22, 916). — *D.* Man trägt 30 g krokonsaures Kalium, allmählich und unter Abkühlen, in Salpetersäure (45 g Säure vom spec. Gew. = 1,39 und das gleiche Volumen Wasser) ein, verdünnt die Lösung auf ½ l, giebt 180 g $NH_3O.HCl$ hinzu und erwärmt einige Stunden lang auf 40—50° und dann ½ Tag auf dem Wasserbade. Man löst den gebildeten Niederschlag in kalter verd. Sodalösung und leitet in die filtrirte Lösung CO_2. Hierdurch wird nur das Pentoxim gefällt. Das Filtrat davon wird durch HCl gefällt. — Gleicht dem Pentoxim. Verpufft gegen 160°. Wird von $SnCl_2$ (und HCl) zu Tetramidooxypentol $C_5H_{10}N_4O$ reducirt. — $Na_2.C_5H_2N_4O_5$. Gelbe Nadeln, erhalten durch Fällen einer Lösung des Tetroxims in Soda mit NaCl.

Tetracetylderivat $C_{13}H_{13}N_5O_9 + H_2O = C_5HN_5O_5(C_2H_3O)_4 + H_2O$. *B.* Aus dem Tetroxim und Essigsäureanhydrid bei 40—50° (NIETZKI, ROSEMANN, *B.* 22, 918). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 100°. Schwer löslich in heifsem Chloroform und Benzol.

Tetramidooxypentol $C_5H_{10}N_4O = OH.CH\langle{C(NH_2):C.NH_2 \atop C(NH_2):C.NH_2}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen des Tetroxims in ein Gemenge aus 1 Thl. $SnCl_2$ und 2 Thln. konc. HCl (NIETZKI, ROSEMANN, *B.* 22, 919). — $C_5H_{10}N_4O.3HCl$. Kleine Oktaëder. — $C_5H_{10}N_4O.2H_2SO_4 + H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

Pentoxim $C_5H_5N_5O_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Leukonsäurelösung mit salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 304). Entsteht auch aus Krokonsäure und salzsaurem Hydroxylamin (N., B.). — *D.* Siehe das Tetroxim. — Hellgelbe, kugelige Krystallaggregate. Zersetzt sich bei 172°, ohne zu schmelzen, unter schwachem Verpuffen. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln; löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, unter Bildung von NH_3 und KCN. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Pentamidopentol $C_5H_{11}N_5$ reducirt. — $K_2.C_5H_3N_5O_5$. Wird durch Lösen des Pentoxims in Kalilauge und Fällen mit Alkohol in braungelben, äufserst explosiven Flocken erhalten.

2. 2,3,4,5,6-Heptanpentoldisäuren $C_7H_{12}O_9$.

1. *α-Pentaoxypimelinsäure* $CO_2H.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Erwärmen auf 40° von je 10 g des Anhydrides der α-Glykoheptonsäure $OH.CH_2.(CH.OH)_5.CO_2H$ mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2 (KILIANI, *B.* 19, 1917). Man vermischt das Produkt mit ½ l heifsen Wassers, fügt $CaCO_3$ hinzu, kocht ¼ Stunde lang und filtrirt kochend heifs. Das auskrystallisirte Calciumsalz zerlegt man durch Oxalsäure. — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon beim Verdunsten der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über. — $Ca.C_7H_{10}O_9 + 4H_2O$. Krusten, aus mikroskopischen Kügelchen bestehend. — $Ba.C_7H_{10}O_9 + 3H_2O$.

Anhydrid $C_7H_{10}O_8$. Feine Nadeln oder schmale Prismen. Schmelzp.: 143° (KILIANI). Aeufserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Basen Salze der Pentoxypimelinsäure. Inaktiv.

2. *β-Pentaoxypimelinsäure* $CO_2H.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Thl. des Anhydrides der β-Glykoheptonsäure mit 1 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) (E. FISCHER, *A.* 270, 89). — Geht, schon beim Verdunsten der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_7H_{10}O_8$. Lange Nadeln oder Prismen (aus Essigäther). Schmilzt gegen 177°, unter Gasentwickelung (FISCHER). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D = +68,5°$.

3. ***Pentaoxypimelinsäure.*** *B.* Man erwärmt 100 g rohe d-Mannoheptonsäure einen Tag lang, am Kühler, mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 45—50° (HARTMANN, *A.* 272, 194). Man verjagt, auf dem Wasserbade, die HNO_3, bindet den Rückstand an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch Oxalsäure. — Syrup. — $Ca.C_7H_{10}O_9 + 4H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_9 = C_7H_{10}O_9(C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° (HARTMANN). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Löst sich in etwa 20 Thln. heifsen Alkohols.

3. Carboxygalaktonsäure $C_7H_{12}O_9 = CO_2H.(CH.OH)_5.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (1 Thl.) Galaktosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ mit (1½ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) bei 50° (KILIANI, *B.* 22, 522). Nach 24 Stunden verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, giebt zum Rückstande Wasser und verdunstet wieder. Dann löst man in Wasser, fällt die gebildete Oxalsäure durch kohlensauren Kalk genau aus, neutralisirt das Filtrat mit Kalilauge, dampft zum Syrup ein und übersättigt diesen stark mit Essigsäure. Das gebildete saure Kalisalz wird nach 12—24 Stunden abfiltrirt, umkrystallisirt, mit Kali neutralisirt und mit $Cd(NO_3)_2$ gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S. Entsteht auch bei der Oxydation des Anhydrides der Aldehydgalaktonsäure $C_7H_{12}O_8$ durch Bromwasser (KILIANI, *B.* 22, 1385). — Mikroskopische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $K.C_7H_{11}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_7H_{10}O_9 + 3H_2O$. Feine Prismen oder Nadeln. — $Cd.C_7H_{10}O_{10} + 2H_2O$. Feine Nadeln.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_9$.

1. Dioxyisocitronensäure $C_6H_8O_9 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Mannit mit einer alkalischen Chamäleonlösung (PABST, *J.* 1880, 611). — Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Identisch mit Erythritsäure $C_4H_8O_5$ (?).

2. Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ (von BRUNNER) s. S. 857.

D. Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$.

1. Akonitoxalsäure, 2,5-Hexenondisäure-3,4-Dimethylsäure $C_8H_6O_9 = CO_2H.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H).CO.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{14}H_{18}O_9 = C_8H_3O_9(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Stehen von (37 g) Oxalessigsäurediäthylester mit einer Lösung von (20 g) Kaliumacetat in (20 ccm) Wasser (CLAISEN, *B.* 24, 124). $2C_4H_2O_5(C_2H_5)_2 = C_8H_3O_9(C_2H_5)_3 + C_2H_5.OH$. — Oel. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth gefärbt. Alkoholisches Kali erzeugt Akonitsäure, Essigsäure und Oxalsäure. — $Ba(C_{14}H_{17}O_9)_2 + 2H_2O$. Feine Nädelchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Pb.A_2$. Niederschlag. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

2. Säure $C_{10}H_{10}O_9$.

Anhydrid, Citracumalsäure $C_{10}H_8O_8 = CO_2H.CH_2.C\begin{matrix}\diagup CH \text{---------} CO \\ \diagdown C(CO_2H):C(CH_2.CO_2H)\end{matrix}\!\!>O$.
B. Bei 2—3wöchentlichem Stehen von Acetondicarbonsäure mit Vitriolöl (NIEME, PECH-

MANN, *A*. 261, 199). Man vermischt (500 g) bei 150° entwässerter und pulverisirter Citronensäure mit (500 g) Vitriolöl und (500 g) rauchender Schwefelsäure (mit 12% SO_3) und erwärmt, nach 1/4 Stunde, auf dem Wasserbade, solange noch CO entweicht. Dann lässt man erkalten, giefst (125 g) Vitriolöl hinzu und lässt 2—3 Wochen stehen, bis eine Probe des Gemisches durch Wasser gefällt wird. Dann giefst man in 800—900 ccm Wasser und saugt, nach 24 Stunden, die gefällte Säure ab. — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 185°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch heifses Wasser partiell zersetzt. Zerfällt bei 205° in Isodehydracetsäure und CO_2. Beim Abdampfen mit NH_3 entsteht Lutidondicarbonsäure.

XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

1. Glykonononsäure $C_9H_{18}O_{10}$. *B*. Bei 14 tägigem Stehen bei 10—17° von 30 g α-Glykooktose, gelöst in 150 g H_2O, mit 4,8 ccm wasserfreier Blausäure u. s. w. (E. FISCHER, *A*. 270, 102). — $Ba(C_9H_{17}O_{10})_2$. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser.

2. Tetrahydroxy-Norm.-Butantricarbonsäure, 2,3,4,5-Hexantetroldisäure-2-Methylsäure $C_7H_{10}O_{10}$ = $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH(OH).C(OH)(CO_2H)_2$. *B*. Entsteht, neben Oxalsäure, bei eintägigem Erwärmen von (10 g) Lävulosecarbonsäure mit (20 g) Salpetersäure (1 Thl. konc. HNO_3, 2 Thle. Wasser) auf 40° (DÜLL, *B*. 24, 348). Man reinigt die Säure durch Darstellung des Calciumsalzes. — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 146—147°. — $K_2.C_7H_8O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische, schiefe Prismen. — $Ca_3(C_7H_7O_{10})_2 + 6H_2O$. Prismen.

3. Säuren $C_8H_8O_{10}$.

1. ***Propargylpentacarbonsäure (Propinylpentacarbonsäure, Pentandisäure-2,3,3-Trimethylsäure)*** $(CO_2H)_2.CH.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *B*. Der Pentäthylester dieser Säure entsteht beim allmählichen Eintragen von Chloräthenyltricarbonsäureester $C_5H_2ClO_6(C_2H_5)_3$ in ein Gemisch von Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (BISCHOFF, EMMERT, *B*. 15, 1108). — Strahlige Masse (aus Aether). Schmilzt bei 149—151° (BISCHOFF, *B*. 21, 2115) unter Abspaltung von CO_2. — $K_5.C_8H_3O_{10} + 4H_2O$. — $Ba_5.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag.

Pentäthylester $C_{18}H_{28}O_{10}$ = $C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$. Siedet bei 275—280° bei 188 mm (B., E.). Spec. Gew. = 1,121 bei 15°; Molek. Brechungsvermögen = 156,87 (BISCHOFF, *B*. 21, 2114).

Chlorpropinylpentacarbonsäure $C_8H_7ClO_{10}$.

Pentäthylester $C_{18}H_{27}ClO_{10}$ = $C_8H_2ClO_{10}(C_2H_5)_5$. *B*. Beim Einleiten von Chlor bei 70° in Propinylpentacarbonsäureäthylester (BISCHOFF, *B*. 21, 2115). — Liefert mit Natriumpropinylpentacarbonsäurepentäthylester: Hexaïndekacarbonsäuredekaäthylester $C_{16}H_4O_{20}(C_2H_5)_{10}$.

2. ***Propanpentacarbonsäure, Pentandisäure-2,3,4-Trimethylsäure*** $(CO_2H)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$.

Pentäthylester $C_{18}H_{28}O_{10}$ = $C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$. *B*. Entsteht neben dem Ester $C_5HO_6(C_2H_5)_3$, aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureester (BISHOP, PERKIN, *B*. 25 [2] 746.) — Oel. Siedep.: 265° bei 80 mm.

4. d-Mannonononsäure $C_9H_{18}O_{10}$. *B*. Bei 3-tägiger Einwirkung von Blausäure und etwas Ammoniak auf Mannooktose $C_8H_{16}O_8$ (E. FISCHER, PASSMORE, *B*. 23, 2236). — Geht beim Eindampfen der wässerigen Lösung in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_9H_{16}O_9$. *B*. Siehe die Säure (FISCHER, PASSMORE, *B*. 23, 2236). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—177°. Für die Lösung von (2,5 g) in (22,5 g) Wasser ist bei 20° $[\alpha]_D$ = —41,0°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Mannononose reducirt. Schmeckt süfs.

5. Dioxybutantetracarbonsäure, 3,4-Hexandioldisäure-2,5-Dimethylsäure $C_8H_{10}O_{10}$ = $(CO_2H)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH(CO_2H)_2$.

Teträthylester $C_{16}H_{26}O_{10}$ = $C_8H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. *B*. Bei 4—5-tägigem Stehen von 10 g Glyoxal mit 55 g Malonsäurediäthylester und 10 g einer konc. Chlorzinklösung (POLONOWSKY,

A. 246, 3). Man verdünnt mit Wasser, zieht mit Aether aus und verdunstet, die mit verd. Salzsäure gewaschene, ätherische Lösung im Vakuum. Der Rückstand wird mit überhitztem Wasserdampf destillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. — Gelblicher Syrup. Verliert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, CO_2.

6. Butanpentacarbonsäure, Hexandisäure-3,3,4-Trimethylsäure $C_9H_{10}O_{10}$ = $CO_2H.CH_2.C(CO_2H)_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Pentäthylester $C_{19}H_{30}O_{10} = C_9H_5O_{10}(C_2H_5)_5$. *B.* Aus (22 g) Chlorbernsteinsäurediäthylester mit (25 g) Aethenyltricarbonsäuretriäthylester und einer Lösung von (2,4 g) Natrium in Alkohol (Emery, *B.* 23, 3760). — Dickes Oel. Siedep.: 216—218° bei 16 mm; spec. Gew. = 1,1409 bei 20°/4°.

7. Hydrocarboxylsäure $C_{10}H_6O_{10}$ oder $C_{12}H_6O_{12}$. *B.* Wurde zufällig erhalten bei einer Darstellung von Tetraoxychinon $C_6H_4O_6$ aus zum Theil schon verändertem Kohlenoxydkalium $(CO.K)_6$ (Lerch, *A.* 124, 31). — Rothbraune bis schwarzbraune Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser augenblicklich zersetzt in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure $C_6H_2O_6$.

XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

1. Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$. *B.* Entsteht, neben Glycinsäure, beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (Reichardt, *J.* 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharumsaures Baryum nieder, während die Glycinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkler. — $Ba.C_{14}H_{16}O_{11} = Ba.C_{14}H_{12}O_9 + 2H_2O$ (?). — $Ba.C_7H_6O_5 + 3H_2O$. — $Pb_2.C_{14}H_{12}O_{10} + H_2O$. — $Pb_3.C_{14}H_{12}O_{11}$. — $Cu.C_7H_6O_5 + 2H_2O$.

2. Apoglucinsäure $C_{18}H_{22}O_{11}$ (oder $C_{18}H_{20}O_{10}$?). *B.* Glucinsäure zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, in Apoglucinsäure (Mulder, *A.* 36, 260), Ameisensäure und Essigsäure (Reichardt, *J.* 1870, 845). — Braun, amorph; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Formel: $C_{18}H_{22}O_{11}$ (bei 100°) (R.); $C_{18}H_{20}O_{10}$ (bei 120°) (M.); $C_{18}H_{18}O_9$ (bei 140°) (R.). — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Salze: Mulder. — $Ca.C_{18}H_{18}O_{10}$ (bei 130°). Braun, amorph. Löslich in Wasser. — $Pb.C_{18}H_{16}O_9$ (bei 140°). — $Ag_2.C_{18}H_{18}O_{10}$.

XIX. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

1. Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$.

1. ***Glycinsäure.*** *B.* Beim Behandeln von Glykose mit Kalk (Péligot, *A.* 30, 75). Beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (Mulder, *A.* 36, 259). Entsteht, neben Saccharumsäure, beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (Reichardt, *J.* 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt (Kawalier, *J.* 1858, 257). — Honigartige Masse. Ist über H_2SO_4 getrocknet: $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O$ (R.); $C_{16}H_{24}O_{12}$ (M.); $C_{16}H_{26}O_{13}$ (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, in Ameisensäure, Essigsäure und Apoglycinsäure. Geht, beim Kochen mit starken Säuren, in Huminsäure über.

Salze: Reichardt. — $Na_3.C_{24}H_{33}O_{20} + 4H_2O$. — $Mg_2.C_{12}H_{16}O_{11} + 3H_2O$. — $Ca.C_{24}H_{32}O_{19} + 5H_2O$. — $Ca_3.C_{24}H_{30}O_{18} + H_2O$ (M.). — $Ba_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$. — $Pb_3.C_{12}H_{16}O_{12}$ (bei 150°); — $Pb_3.C_{24}H_{30}O_{18}.3PbO$ (M.). — $Al_2.C_{24}H_{32}O_{21} + 3H_2O$. — $Fe_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$.

2. ***Laktobionsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker durch Brom (E. Fischer, Meyer, *B.* 22, 361). — *D.* Man lässt eine Lösung von (1 Thl.) Milchzucker in (7 Thln.) Wasser 3—4 Tage mit (1 Thl.) Brom stehen. Dann verjagt man das freie Brom durch Einleiten eines starken Luftstromes in die lauwarme Lösung, leitet noch H_2S hindurch und fällt den Bromwasserstoff durch Bleicarbonat und Silberoxyd genau aus. Das Filtrat vom $PbBr_2$ und AgBr behandelt man mit H_2S, dampft ein und verreibt den erhaltenen Syrup mit ziemlich viel kaltem Eisessig. Die ungelöst bleibende Laktobionsäure löst man

in Wasser und fällt mit Bleiessig (dargestellt aus 2 Thln. Bleizucker, 1 Thl. $Pb(OH)_2$ und 3 Thln. H_2O) (F., M.). — Syrup. Aeufserst löslich in Wasser; schwer in Alkohol und kaltem Eisessig, unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, in Glykonsäure und Galaktose. Die Salze sind syrupförmig, in H_2O sehr leicht löslich, unlöslich in absol. Alkohol. — $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$ (bei 105°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 105°).

3. ***Maltobionsäure.*** *B.* Durch Oxydation von Maltose mit Brom (E. FISCHER, MEYER, *B.* 22, 1941). — *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Thl.) Maltose in (7 Thln.) Wasser mit (1 Thl.) Brom. Nach 1—2 Tagen verjagt man das überschüssige Brom durch einen Luftstrom, fügt Ag_2CO_3 hinzu und fällt das überschüssige Silber mit H_2S. Man dampft die abfiltrirte Lösung auf $^1/_3$ ein, fügt Bleiessig hinzu und zersetzt das gefällte Bleisalz durch H_2S. Das Filtrat vom PbS dampft man zum Syrup ein und reinigt ihn durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether (F., M.). — Syrup. Aeufserst löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 5%), in Dextrose und Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$. — Die Salze sind alle leicht löslich und krystallisiren schlecht.

2. Butonhexacarbonsäure, Hexandisäure-3,3,4,4-Tetramethylsäure $C_{10}H_{10}O_{12}$

$= CO_2H.CH_2.C(CO_2H)_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$.

Hexäthylester $C_{22}H_{34}O_{12} = C_{10}H_4O_{12}(C_2H_5)_6$. *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters mit Jod (BISCHOFF, *B.* 16, 1046). $2(CO_2.C_2H_5).CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + 2J = C_{22}H_{34}O_{12} + 2NaJ$. Aus der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters und Chloräthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2786). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + (CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 = C_{22}H_{34}O_{12} + NaCl$. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 56,5°.

3. Dimalonylmaleïnsäure, 3-Hexendisäure-2,3,4,5-Tetramethylsäure $C_{10}H_8O_{12}$

$= \begin{matrix} CO_2H.C.CH(CO_2H)_2 \\ CO_2H.\ddot{C}.CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *B.* Der Hexaäthylester entsteht beim Eintröpfeln von 52 g Dibrommaleïnsäurediäthylester in ein Gemisch von 52 g Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (7,5 g Na, 90 g absol. Alkohol) (PUM, *M.* 9, 451). Man erwärmt zuletzt gelinde, leitet CO_2 ein, verjagt den Alkohol und fügt dann Wasser hinzu. Das ausgeschiedene Oel wird in Aether gelöst, die entwässerte ätherische Lösung verdampft und der Rückstand im Vakuum destillirt. Der erhaltene Diäthylester wird abgepresst und durch alkoholisches Natron verseift. — Kleine Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 148° unter Entwickelung von CO_2. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Abdampfen mit Salzsäure oder beim Erhitzen auf 150—160°, in CO_2 und Diglykolylmaleïnsäure $C_8H_8O_8$. — $Na_6.C_{10}H_2O_{12} + 10H_2O$. Tafeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_6.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Hexamethylester $C_{16}H_{20}O_{12} = C_{10}H_2O_{12}(CH_3)_6$. Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (PUM).

Hexaäthylester $C_{22}H_{32}O_{12} = C_{10}H_2O_{12}(C_2H_5)_6$. Lange Nadeln (aus Alkohol. Schmelzp.: 175°; Siedep.: 210—212° bei 15 mm (PUM). Ziemlich schwer löslich in kaltem verd. Alkohol, sehr leicht in absol. Alkohol, in Aether und $CHCl_3$.

4. Atripasäure $C_6H_6O_{12} + 6H_2O$.

V. In der Zuckerrübe (SAVARY, *J.* 1884, 1442). — Monokline Krystalle. Wird von Natriumamalgam in Oxycitronensäure $C_6H_8O_8$ umgewandelt.

XX. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_{13}H_{24}O_{13} = C_{12}H_{23}O_{11}.CO_2H$.

1. ***Laktosecarbonsäure.*** *B.* Bei eintägigem Stehen einer mit 6 ccm absol. HCN und einigen Tropfen NH_3 versetzten Lösung von 50 g Milchzucker in 150 g Wasser (REINBRECHT, *A.* 272, 198). Man verjagt überschüssigen HCN, kocht den Rückstand mit überschüssigem Baryt und fällt den Baryt durch H_2SO_4 genau aus. Das Filtrat vom $BaSO_4$ dampft man ein und stellt zur Reinigung das Bleisalz dar: dieses zerlegt man durch H_2S. — Glasartig erstarrender Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, recht schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, in Glykoheptonsäure und Galaktose. — $Ca(C_{13}H_{23}O_{13})_2$ (bei 108°). Glasartig.

2. ***Maltosecarbonsäure.*** *B.* Aus Maltose und HCN, wie bei Laktosecarbonsäure (REINBRECHT, *A.* 272, 200). — Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, in Traubenzucker und Glykoheptonsäure. — $Ca(C_{13}H_{23}O_{13})_2$ (bei 105°). Amorph.

XXI. Säuren mit vierzehn Atomen Sauerstoff.

1. Butonylheptacarbonsäure $C_{11}H_{10}O_{14}$.

Heptaäthylester $C_{25}H_{38}O_{14} = C_{11}H_3O_{14}(C_2H_5)_7$. *B.* Aus Natriumpropinylpentacarbonsäurpentaäthylester und Monochlormalonsäureester (BISCHOFF, *B.* 21, 2116). — Siedet nicht unzersetzt bei 280—285° bei 130 mm.

Chlorbutonylheptacarbonsäure $C_{11}H_9ClO_{14}$.

Heptaäthylester $C_{25}H_{37}ClO_4 = C_{11}H_2ClO_{14}(C_2H_5)_7$. *B.* Aus Butonylheptacarbonsäureheptaäthylester und Chlor (BISCHOFF, *B.* 21, 2116). — Oel. Spec. Gew. = 1,169 bei 15°.

XXII. Säure mit sechzehn Atomen Sauerstoff.

Säure $C_{13}H_{12}O_{16} = C[CH(CO_2H)_2]_4$.

Oktaäthylester $C_{29}H_{44}O_{16} = C_{13}H_4O_{16}(C_2H_5)_8$. *B.* Beim Kochen von 32 g Malonsäureester, vermischt mit der Lösung von 4,6 g Na in 78 g absol. Alkohol, mit 3,9 g CCl_4 (CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 19). — Dickflüssig. — $K_8.C_{13}H_4O_{16}$. Amorph.

XXIII. Säure mit zwanzig Atomen Sauerstoff.

Hexaïndekacarbonsäure $C_{16}H_{14}O_{20}$.

Dekaäthylester $C_{36}H_{54}O_{20} = C_{16}H_4O_{20}(C_2H_5)_{10}$. *B.* Aus Chlorpropinylpentacarbonsäurepentaäthylester und Natriumpropinylpentacarbonsäurepentaäthylester (BISCHOFF, *B.* 21, 2115). — Oel.

XXIV. Säure mit achtundzwanzig Atomen Sauerstoff.

Oktoïntesserakaidekacarbonsäure $C_{22}H_{18}O_{28} = CO_2H.CH_2.[C(CO_2H)_2]_6.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus $C_4H_2Na(CO_2.C_2H_5)_7$ und $C_4H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_7$ (BISCHOFF, *B.* 21, 2116). — Oelig.

XXV. Schwefelderivate der Säuren.

Es existiren Säurederivate mit zwei- und sechswerthigem Schwefel. Zweiwerthig ist der Schwefel in den Thiosäuren $C_nH_m.CO.SH$, welche durch Austausch von SH gegen OH in der Carboxylgruppe gebildet werden. Wahrscheinlich wird es möglich sein, auch das zweite Sauerstoffatom des Carboxyls gegen Schwefel auszuwechseln: R.CS.SH (s. $CClS_2.C_2H_5$ S. 874); wenigstens existiren analoge Körper in der aromatischen Reihe. — In den Sulfosäuren $(SO_3H).C_nH_{2n}.CO_2H$ ist sechswerthiger Schwefel enthalten. Sulfinsäuren von der Formel $SO_2H.CH_2.CO_2H$ sind bis jetzt nicht dargestellt.

A. Thiosäuren.

1. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Der Sauerstoff kann in den Säuren theilweise oder ganz durch Schwefel vertreten werden. Säuren von der Form R.CO.SH heifsen Thiolsäuren, Säuren R.CS.OH — Thionsäuren und Säuren $R.CS_2H$ — Thionthiolsäuren. Beim Behandeln der Säuren

$C_nH_{2n}O_2$ mit P_2S_5 wird der Sauerstoff der HO-Gruppe gegen Schwefel ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 90, 309). Leichter erhält man diese Thiolsäuren bei der Einwirkung von Säurechloriden auf KHS. $CH_3.COCl + KHS = CH_3.CO.SH + KCl$. Wendet man Merkaptane oder Mercaptansalze an, so entstehen die Ester der Thiolsäuren. Thiolsäuren werden auch gebildet beim Zerlegen der Ester der Phenole mit alkoholischem KHS (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). $C_2H_3.O.OC_6H_5 + KHS = C_2H_3O.SK + C_6H_5.OH$. Wahrscheinlich giebt die Zersetzung der Alkylisothiacetanilide durch die theoretische Menge (titrirter) Salzsäure ein allgemeines Mittel ab zur Darstellung von Thiolsäureestern. $CH_3.C(S.C_2H_5)N(C_6H_5) + HCl + H_2O = CH_3.CO.SC_2H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl$ (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

Ester von Thiolsäuren entstehen ganz allgemein beim Zusammenreiben der Phenylester der Stammsäuren mit Natriummerkaptiden (und Aether) (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 468). $C_2H_3O.OC_6H_5 + C_2H_5.SNa = C_2H_3O.S.C_2H_5 + C_6H_5O.Na$.

Die Thiolsäuren $C_nH_{2n}OS$ sind unangenehm riechende Flüssigkeiten von niedrigerem Siedepunkte als die entsprechenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Ihre Salze der schweren Metalloxyde zerfallen leicht unter Bildung von Schwefelmetallen. Die Ester werden durch koncentrirte Kalilauge in Merkaptane und Fettsäuren zerlegt (MICHLER, *A.* 176, 184). $CH_3.CO.S.C_2H_5 + KOH = CH_3.CO_2K + C_2H_5.SH$. Der Sauerstoff der Thiolsäuren kann durch den Imidrest NH ersetzt werden. Von den so gebildeten Thioimidsäuren z. B. $CH_3.C(NH).SH$ sind aber nur die Ester [z. B. $CH_3.C(NH).SC_2H_5$] existenzfähig (s. Thiacetanilid).

1. Thioameisensäure, Methanthiolsäure $CH_2OS = H.CO.SH$ (?).

B. Beim Erhitzen von Bleiformiat im Schwefelwasserstoffstrome bei 200—300° (WÖHLER, *A.* 91, 125). Entsteht nicht aus Ameisensäure und P_2S_5 (HURST, *A.* 126, 68). — Feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Schmilzt bei 120° und sublimirt. Salzsäure und Alkalien sind ohne Wirkung (LIMPRICHT, *A.* 97, 361). Die Analysen entsprechen nicht der Formel CH_2SO; sie ergeben einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Chlorthioameisensäure CHClSO. Aethylester C_3H_5ClOS.

1. ***Chlormethanthiolsäureäthylester*** $Cl.CO.S.C_2H_5$. *B.* Aus $COCl_2$ und Merkaptan (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 252). — Schwach, nach Merkaptan riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,84 bei 16°. Zerfällt mit Kaliumalkoholat in KCl und $C_2H_5O.CO.SC_2H_5$ und mit Ammoniakgas in Salmiak und $NH_2.CO.SC_2H_5$.

2. ***Chlormethanthionsäureäthylester, Aethylthiokohlensäurechlorid*** $Cl.CS.OC_2H_5$. *B.* Aus $CSCl_2$ und Alkohol (KLASON, *B.* 20, 2384). — Flüssig. Siedep.: 136°. Riecht erstickend und zu Thränen reizend. Giebt mit NH_3 Xanthogenamid.

Isoamylester $C_6H_{11}ClSO = Cl.COS.C_5H_{11}$. Siedep.: 193°; spec. Gew. = 1,078 bei 17,5° (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 30, 416; 32, 243). Giebt mit NH_3 den Ester $NH_2.CO.S.C_5H_{11}$ und mit Harnstoff die Verbindung $CO.N_2H_3.CO.S.C_5H_{11}$.

Perchlorthioameisensäuremethylester, Chlormethanthionthiolsäure-Trichlormethylester $C_2S_2Cl_4 = Cl.CS_2.CCl_3$. *B.* Beim Stehen am Lichte von $CSCl_2$ (RATHKE, *A.* 167, 205; *B.* 21, 2539). — Grofse, farblose Krystalle von beifsendem Geruch. Schmelzp.: 116° (RATHKE). Schmelzp.: 114—115° (JAMES, *Soc.* 51, 271). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, sehr leicht in CS_2. Verbindet sich mit Chlor zu $CSCl_4$. Hält sich an der Luft unverändert. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen, im Rohr, auf 180° in $CSCl_2$ über. Mit konc. wässerigem NH_3 entstehen NH_4SCN und NH_4Cl. Zerfällt, beim Erhitzen mit $AlCl_3$, im Rohr, in CS_2 und CCl_4. Beim Kochen mit Alkohol entstehen CO_2, H_2S und COS. Alkoholisches Kali erzeugt K_2S, KCl und K_2CO_3. Liefert mit 3 Mol. Anilin einen Körper $C_2S_2Cl_2(N.C_6H_5)$, mit 6 Mol. Anilin: Phenylsenföl und Triphenylguanidin.

Chlordithioameisensäureäthylester $C_3H_5ClS_2 = Cl.CS_2.C_2H_5$. *B.* Aus $CSCl_2$ und $C_2H_5.SH$ (gelöst in CS_2) (KLASON, *B.* 20, 2384). — Gelbes Oel. Siedet im Vakuum bei 100°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Spec. Gew. = 1,1408 bei 16°. Riecht erstickend und lauchartig.

2. Thioessigsäure (Thiacetsäure, Aethanthiolsäure) $C_2H_4OS = CH_3.CO.SH$.

B. Aus Essigsäure und Schwefelphosphor (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Aus Acetylchlorid und KHS (JAQUEMIN, VOSSELMANN, *J.* 1859, 354). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit entwässertem $Na_2S_2O_3$ (FRÖHDE, *Z.* 1866, 543). — *D.* 300 g P_2S_5 und 108 g Eisessig werden in eine Retorte gebracht und erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsäure durch die frei werdende Wärme von selbst überdestillirt (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278). — Stechend nach Essigsäure und H_2S riechende

Flüssigkeit. Wird bei —17° nicht fest. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 1,074 bei 10°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 182. Löst sich in Wasser, besonders in warmem, leichter in Alkohol. Koncentrirte Salpetersäure wirkt explosionsartig ein, unter Bildung von H_2SO_4. Zersetzt sich beim Kochen mit P_2S_5. Beim Erhitzen, im Rohr, auf 180—200°, werden Schwefel und H_2S abgeschieden. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_2H_3O.SH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + HCl + PSCl_3$. Wird von $ZnCl_2$ in Aethenyltrisulfid (s. u.) $C_4H_6S_3$, H_2S und Essigsäure zerlegt. Verbindet sich, in Gegenwart von Salzsäuregas, mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren (BONGARTZ, *B.* 19, 1934). Mit Aldehyden R.CHO entstehen Verbindungen $R.CH.(S.CO.CH_3)_2$. — Starke Säure.

Salze: ULRICH, *A.* 109, 275. — $Na.C_2H_3OS + {}^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A}$. Leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orthorhombische Krystalle (?). Löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln. Scheidet sehr bald PbS aus. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weifser Niederschlag, der sehr bald schwarz wird, durch Bildung von HgS.

Methylester $C_3H_6OS = C_2H_3OS.CH_3$. *B.* Aus Acetylbromid und Methylsulfid bei 100° (CAHOURS, *Bl.* 25, 562; OBERMEYER, *B.* 20, 2921). $C_2H_3O.Br + 2(CH_3)_2S = C_2H_3OS.CH_3 + S(CH_3)_3Br$. — Siedep.: 95—96° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

Aethylester $C_4H_8OS = C_2H_3O.S.C_2H_5$. *B.* Aus C_2H_3OCl und $C_2H_5.SH$, aber nicht aus Essigäther und P_2S_5 (MICHLER, *A.* 176, 182). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 116,0—116,2° bei 749,3 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 461). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Aethansulfonsäure (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 642). Uebermangansaures Silber oxydirt zu Essigsäure und Aethansulfonsäure (BECKMANN).

Normalpropylester $C_5H_{10}OS = C_2H_3OS.C_3H_7$. Siedep.: 135—137° (WALLACH, BLEIBTREU).

Isopropylester $C_5H_{10}OS = C_2H_3OS.C_3H_7$. Siedep.: 124—127° (W., B.).

Isobutylester $C_6H_{12}OS = C_2H_3OS.C_4H_9$. Siedep.: 148—150° (W., B.).

Anhydrid $C_4H_6O_2S = (CH_3.CO)_2S$. *B.* Aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5 (KEKULÉ, *A.* 90, 212). Aus $C_2H_3O.Cl$ und K_2S (JAQUEMIN, VOSSELMANN). Bei der Destillation von thioessigsaurem Blei (KEKULÉ, LINNEMANN) — Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 157° (DAVIES, *B.* 24, 3551). Unlöslich in Wasser. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu (Essigsäure und) Schwefelsäure.

Acetyldisulfid $C_4H_6O_2S_2 = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3$. *B.* Aus thioessigsaurem Salz und Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278). Bei der Elektrolyse der Thioessigsäure (BUNGE, *B.* 3, 297). Aus Thiacetsäureanhydrid (in ätherischer Lösung) und BaO_2 (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 465). — Krystalle, Schmelzp.: 20°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol oder CS_2. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam, rasch beim Kochen, oder durch Alkalien in Schwefel und Thioessigsäure. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von Thioessigsäure.

Chlorthiacetsäureäthylester $C_4H_7ClOS = CH_2Cl.CO.SC_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit P_2S_5 auf 120—140° (P. MEYER, *B.* 14, 1508). — Dunkelgelbes, riechendes Oel. Siedep.: 166—167°.

Dichlorthiacetsäureäthylester $C_4H_6Cl_2OS = CHCl_2.CO.SC_2H_5$. *B.* Aus Dichloressigsäureäthylester und P_2S_5 bei 100—180° (P. MEYER). — Gelbes Oel. Siedep.: 177 bis 178°. Riecht schwach nach Aethylsulfid und Dichloressigäther. Schwerer als Wasser; zersetzt sich, bei längerer Berührung mit Wasser, unter Entwickelung von H_2S.

Aethenyltrisulfid $C_4H_6S_3 = CH_3.C{<}^{S}_{S}{>}C.CH_3$ (mit Brücke —S— zwischen den C-Atomen) (?). *B.* Bei 12-stündigem Stehen von Thiacetsäure mit $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* 19, 2182). $4C_2H_4SO = C_4H_6S_3 + H_2S + 2CH_3.CO_2H$. Man wäscht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit kochender koncentrirter Kalilauge und krystallisirt es hierauf aus Alkohol um. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 224—225°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in heifsem Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali bei 150° nicht verändert. Alkoholisches KHS wirkt bei 200° kaum ein. Mit $KMnO_4$ entsteht ein Sulfon.

3. β-Thiopropionsäure, Propanthionsäure $C_3H_6OS = C_2H_5.CS.OH$.

B. Beim Kochen von Propionitril $C_2H_5.CN$ mit alkoholischem KHS, im Schwefelwasserstoffstrome, entsteht β-thiopropionsaures Natrium $C_2H_5.CS.ONa + H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt, entwickelt mit $POCl_3$ das Chlorid $C_2H_5.CS.Cl$ und giebt mit Bleizucker einen ziemlich löslichen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist (Unterschied von α-thiopropionsaurem Blei (DUPRÉ, *Bl.* 29, 304).

Propanthiolsäure-Methylester $C_4H_8SO = C_3H_5O.SCH_3$. *B.* Aus Propionylchlorid und $Pb(SCH_3)_2$ (OBERMEYER, *B.* 20, 2922). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 119—120°.

4. Säuren C_4H_8OS.

1. ***Thiobuttersäure, Butanthiolsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.SH$. *B.* Aus Buttersäure und P_2S_5 (ULRICH, *A.* 109, 280). — Unerträglich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130°. In H_2O wenig, leichter in Alkohol löslich. — $Pb(C_4H_7OS)_2$. Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser und auch in Alkohol, daraus beim Erkalten krystallisirend.

2. ***Thioisobuttersäure, Methylpropanthiolsäure*** $(CH_3)_2.CH.CO.SH$. **Methylester** $C_5H_{10}OS = C_4H_7O.SCH_3$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und $Pb(SCH_3)_2$ (OBERMEYER, *B.* 20, 2922). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 140—144°.

5. Thetinkörper $C_nH_{2n+2}SO_3 = (OH)S(C_nH_{2n+1})_2.C_nH_{2n}.CO_2H$.

Die Bromessigsäure verbindet sich direkt mit Alkylsulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$ und zwar mit den niederen Sulfiden $[(CH_3)_2S]$ weit leichter als mit höheren Sulfiden $[(C_5H_{11})_2S]$. $(CH_3)_2S + CH_2Br.CO_2H = Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. Die Verbindungen sind nicht als einfache Additionsprodukte zu betrachten, weil in ihnen das Brom gegen andere Gruppen (HO, Säurereste) ausgetauscht werden kann. Die Thetine sind den Sulfinen $S(CH_3)_3.OH$ analoge Körper, nur sind sie weit weniger basisch (sie verbinden sich nicht mit CO_2 oder HCN), da sie einen Säurerest enthalten. Von starker Salpetersäure werden sie in Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}.SO_3H$ übergeführt (LETTS, *J.* 1878, 683). — Eine analoge Anlagerung von Alkylsulfiden an Jodessigsäure findet nicht statt.

Dimethylthetin $C_4H_{10}SO_3 = OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Bromid $Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ (s. u.) mit Silberoxyd (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 682). — Grofse, zerfliefsliche Krystalle. Weniger in Alkohol löslich als in Wasser. Geht bei achttägigem Stehen im Vakuum, über Schwefelsäure, in das Anhydrid $C_4H_8SO_2$ über. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Trimethylsulfincarbonat. $2C_4H_{10}SO_3 = [S(CH_3)_3]_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Wird durch starke Salpetersäure in Methansulfonsäure $CH_3.SO_3H$ und Methylsulfon $(CH_3)_2SO_2$ übergeführt. Mit $KMnO_4$ entsteht nur Methylsulfon (LETTS, RICHARDSON, *J.* 1878, 684). — Schwache Base. Die Salze sind wenig löslich in Alkohol (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 681).

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. *B.* Aus dem Sulfat $(C_4H_8SO_2)_2.H_2SO_4$ (s. u.) mit $BaCl_2$. — Krystallinisch, zerfliefslich. — $(C_4H_9SO_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. — Bromid $C_4H_9SO_2.Br$. Grofse rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Zerfliefslich. Unlöslich in Aether. Wird durch Zinkstaub oder Zink und Salzsäure in HBr, Essigsäure und Methylsulfid gespalten. Zerfällt beim Erhitzen in Thiodiglykolsäure, Methylbromid und Trimethylsulfinbromid. $2C_4H_9SO_2Br = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2CH_3Br + (CH_3)_2S$ (LETTS, *J.* 1878, 684). Löst Bleioxydhydrat, dabei das in Blättchen krystallisirende Salz $C_4H_8SO_2.2PbBr_2$ liefernd. — $(C_4H_9SO_2Br)_2.PtBr_4$. — $(C_4H_8SO_2)_2.HJ$. Scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer, mit HJ versetzten, Dimethylthetinlösung in krystallinischen Krusten ab. — Bleibt die Base längere Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Berührung, so scheidet sich das Superjodid $C_4H_9SO_2J.J_2$ in, dem Kaliumpermanganat ähnlichen, Krystallen aus. — Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit HJ wird Jod frei. — $C_4H_8SO_2.HNO_3$. Grofse Krystalle. — $(C_4H_8SO_2)_2.H_2SO_4$. *D.* Aus dem Bromid mit Ag_2SO_4. — Krystallinisch, nicht zerfliefslich. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Trimethylsulfinsulfat. $(C_4H_8SO_2)_2.H_2SO_4 = [S(CH_3)_3]_2SO_4 + 2CO_2$.

Aethylester. Das Bromid des Dimethylthetinäthylesters $Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Bromessigsäureäthylester und Methylsulfid (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685). Es bildet äufserst hygroskopische, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. Beim Behandeln mit Silberoxyd scheint sofort freies Dimethylthetin $OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ zu entstehen. — $[Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5]_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen.

Diäthylthetinbromid $C_6H_{13}SO_2Br = Br.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bromessigsäure und Aethylsulfid (LETTS, *J.* 1878, 683). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Giebt, beim Kochen mit Bleioxydhydrat, Krystalle von $C_6H_{12}SO_2.2PbBr_2$. Das Bromid liefert, bei der Oxydation durch Salpetersäure, Aethansulfonsäure. — $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2.PtCl_4$.

Dipropylthetinbromid $C_8H_{17}SO_2Br = BrS(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$. Liefert, mit $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$ gekocht, zwei in Nadeln krystallisirende Verbindungen $C_8H_{16}SO_2.2PbBr_2$ und $C_8H_{16}SO_2.3PbBr_2$ (LETTS, *J.* 1878, 683).

Diisobutylthetinbromid $C_{10}H_{21}SO_2Br$. Liefert mit $Pb(OH)_2$ zwei Verbindungen $C_{10}H_{20}SO_2.3PbBr_2$ und $C_{10}H_{20}SO_2.5PbBr_2$ (LETTS, *J.* 1878, 684).

Diisoamylthetinbromid $C_{12}H_{25}SO_2Br$ giebt mit $Pb(OH)_2$ keine feste Verbindung (LETTS, *J.* 1878, 684).

Dimethylthetindicarbonsäure $C_6H_8O_6S = (CH_2.CO_2H)_2S\langle{O \atop CH_2}\rangle CO$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von thiodiessigsaurem Natrium mit chloressigsaurem Natrium (DELISLE, *B.* 25, 2450). $S(CH_2.CO_2.Na)_2 + CH_2Cl.CO_2Na = C_6H_6O_6S.Na_2 + NaCl$. — *D.* Man neutralisirt 100 g Chloressigsäure, gelöst in 200 ccm Wasser, mit Soda, giebt ($^1/_2$ Mol.) Na_2S (frisch bereitet) hinzu, fügt, nach dem Erkalten, die durch Soda neutralisirte konc. wässerige Lösung von 50 g Chloressigsäure hinzu und erwärmt hierauf 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade. Man säuert mit HCl an und fügt etwas Aether hinzu (D.). — Sehr glänzende Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung, bei 157—158°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in konc. HCl. Bei der Destillation entstehen Dimethylsulfid, Methylthioessigsäuremethylester $CH_3S.CH_2.CO_2.CH_3$ und Thiodiessigsäuremethylester $S(CH_2.CO_2.CH_3)_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die, mit absol. Alkohol angerührte, Säure erfolgt Spaltung in die Ester der Chloressigsäure und Thioessigsäure. — $Na_2.C_6H_6SO_6 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Lange, seidenglänzende Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln oder Blättchen.

2. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Man erhält Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ durch Behandeln der Haloïdderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit KHS. $CH_2.Cl.CO_2Na + KHS = SH.CH_2.CO_2Na + KCl$. In den erhaltenen Säuren können natürlich zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder Radikale vertreten werden. Gegen Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Jod und Kali) verhalten sich die Thiosäuren ganz wie Merkaptane, d. h. es entstehen Disulfide.

$$2SH.CH_2.CO_2H + J_2 + 4NaHO = {S.CH_2.CO_2.Na \atop S.CH_2.CO_2.Na} + 2NaJ + 4H_2O.$$

Die gebildeten Thiosäuren $C_nH_{2n-2}S_2O_4$ werden durch Zn + HCl wieder in die Thiosäuren $C_nH_{2n}O_2S$ zurückverwandelt. $(S.CH_2.CO_2H)_2 + H_2 = 2SH.CH_2.CO_2H$.

Aus den Haloïdderivaten der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Natriumsulfid Na_2S entstehen Thiosäuren $C_nH_{2n-2}SO_4$. $2CH_2Cl.CO_2Na + Na_2S = S(CH_2.CO_2.Na)_2 + 2NaCl$. Diese Säuren sind nicht flüchtig; löslich in Aether. Von $KMnO_4$ werden sie zu Sulfonsäuren $C_nH_{2n-2}SO_6$ oxydirt. $S(CH_2.CO_2H)_2 + O_2 = SO_2(CH_2.CO_2H)_2$. Diese Sulfonsäuren sind zweibasisch; allein durch Behandeln (der Ester dieser Säuren) mit Natriumalkoholat können beide Wasserstoffatome (eines nach dem andern) durch Natrium und durch Alkyle vertreten werden.

$$SO_2(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.ONa = SO_2(CHNa.CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$$
$$SO_2(CHNa.CO_2.C_2H_5)_2 + 2CH_3J = SO_2[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2NaJ$$
$$SO_2[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2C_2H_5.ONa = SO_2[CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2C_2H_5.OH$$
$$SO_2[CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2CH_3J = SO_2[C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5]_2 + NaJ.$$

Alkylderivate der Thiosäuren von der Form $C_2H_5S.CH_2.CO_2H$ nehmen, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, ebenfalls zwei Atome Sauerstoff auf. $C_2H_5S.CH_2.CO_2H + O = C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$.

I. Derivate der Kohlensäure CH_2O_3.

Nomenklatur der Thioderivate der Kohlensäure: BERNTHSEN, *A.* 211, 85.

Kohlenoxysulfid COS. *V.* In einigen Schwefelquellen (THAN, *A. Spl.* 5, 245). — *B.* Beim Durchleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN). Beim Zerlegen von Rhodanwasserstoff mit mäſsig verdünnter Schwefelsäure (THAN). $CNSH + H_2O + H_2SO_4 = COS + NH_4.HSO_4$. Bei der Einwirkung von CO_2 auf siedenden Schwefel (COSSA, *J.* 1868, 161). $2CO_2 + 3S = 2COS + SO_2$. Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über CdS bei 260—280° (NURICSÁN, *B.* 24, 2971). Beim Erhitzen von CS_2 mit SO_3HCl auf 100° (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734). $CS_2 + SO_3HCl = COS + HCl + SO_2 + S$. Aus SO_3 und CS_2 bei 100° (ARMSTRONG, *B.* 2, 712).

$CS_2 + SO_3 = COS + SO_2 + S$. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und CS_2 über rothglühendes Kupfer entstehen COS, Aethylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* 1875, 258). Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110°, mit Oxamid auf 200° oder mit Acetamid auf 210° (LADENBURG, *B.* 1, 273; 2, 271). $CO(NH_2)_2 + CS_2 = COS + NH_4.CNS$. Beim Ueberleiten von H_2S über Alkylcarbonimide (LADENBURG, *B.* 2, 30). $2CO.NC_2H_5 + H_2S = COS + CO(NH.C_2H_5)_2$. Beim Schütteln von Senfölen mit koncentrirter Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* 1, 182). $CS.N(C_2H_5) + H_2O = COS + NH_2(C_2H_5)$. Beim Erhitzen von Thiacetsäure $CH_3.CO.SH$ auf 300° entsteht COS, neben viel H_2S (LADENBURG, *B.* 2, 53). — *D.* Man versetzt ein erkaltetes Gemisch von 290 ccm Vitriolöl und 400 ccm Wasser mit 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von (34,5 g) K.SCN oder $NH_4.SCN$ und hält das Gemisch erst bei 25° und zuletzt bei 30°. Das entweichende Gas leitet man durch koncentrirte wässerige Kalilauge. Man leitet das Gas über eine Schicht durchgeglühter Holzkohle (ILOSVAY, *Bl.* 37, 295). Um es absolut rein zu haben, leitet man es noch durch (unverdünntes) Triäthylphosphin und dann durch koncentrirte reine Schwefelsäure (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 69). — Darstellung durch Ueberleiten von CS_2 über glühenden Kaolin: GAUTIER, *J.* 1888, 535. — Man leitet CO durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz $CSO_2(C_2H_5)K$ aus, das man abfiltrirt und mit HCl zerlegt (SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 479). — Geruchloses Gas. Spec. Gew. = 2,1040. Molek. Verbrennungswärme bei 18° = 131,010 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 199; vgl. BERTHELOT, *J.* 1878, 99). Aeufserst leicht entzündlich; brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Wird bei 0° unter einem Druck von $12\frac{1}{2}$ Atmosphären flüssig; bei 17° unter 21,5 Atmosphären; das flüssige Kohlenoxysulfid wird beim Ausgiefsen fest, flockig. Es löst Schwefel, mischt sich mit Alkohol und Aether, aber nicht mit Wasser oder Glycerin (ILOSVAY). Bildet, mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas. Zerfällt bei Rothgluth in CO und Schwefel. Leicht löslich in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *J.* 1872, 221). Wasser löst das gleiche Volumen; die Lösung schmeckt süfs, hält aber nach einigen Stunden nur noch CO_2 und H_2S. Rascher erfolgt die Zerlegung durch Alkalien oder Erden; in gesättigtem Barytwasser erzeugt COS nach $\frac{1}{2}$ Minute einen Niederschlag von $BaCO_3$. Wird von wässeriger Kalilauge sehr langsam absorbirt, sehr rasch aber von alkoholischer (gleiche Volume Alkohol und die Lösung von 1 Thl. KOH in 2 Thln. H_2O) unter Bildung von $CO_2S(C_2H_5)K$ (Trennung des COS von CO_2) (KLASON). Wird von einer mit H_2SO_4 stark angesäuerten Lösung von $CuSO_4$ nicht zersetzt (Trennung des COS vom H_2S). Bewirkt in einer Bleizuckerlösung erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine Trübung; auch eine wässerige Lösung von Jodstärke wird erst nach 8 Minuten langem Durchleiten entfärbt (KL.). COS kann unzersetzt über Vitriolöl (oder Schwefelsäure von 50%) aufgefangen werden. Gasförmiges oder alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch COS und bilden das entsprechende Salz $COS.2NH_3$ (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit NH_3 verbindet). Beim Abdampfen mit wässerigem Ammoniak entstehen Harnstoff und Thioharnstoff (BERTHELOT, *J.* 1882, 383). Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Bei Glühhitze erzeugt Chlor aus COS Chlorschwefel und Phosgengas. Leichter wirkt $SbCl_5$ ein; schon bei Siedehitze entsteht damit Phosgen (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 546). — 1 Vol. Triäthylphosphin absorbirt etwa 1 Vol. COS (HOFMANN, *B.* 2, 74), ohne sich aber damit zu verbinden (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff). — COS bildet mit Stickoxyd kein explosives Gemenge.

Schwefelkohlenstoff CS_2. *B.* Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf. Bei Rothgluth entsteht viel mehr CS_2 als bei Dunkel- oder Hellrothgluth (SIDOT, *Bl.* 13, 323). Aus Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphor bei 200° (RATHKE, *A.* 152, 200). $3CCl_4 + 2P_2S_5 = 3CS_2 + 4PSCl_3$. — Reinigung. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destillirt und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOT). — Man schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit $\frac{1}{2}$% fein gepulvertem Sublimat, lässt 24 Stunden stehen, giefst ab und destillirt, nach dem Zusatz von 2% geruchlosem Fett (CLOËZ, *J.* 1869, 243). Man destillirt zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, giefst ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei 50—60°. Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt (FRIEDBURG, *B.* 8, 1617; vgl. MARQUART, *B.* 9, 127). — Man übergiefst den Schwefelkohlenstoff mit einer Schicht Wasser und lässt, unter heftigem Schütteln, Chamäleonlösung zutropfen, bis bleibende Violettfärbung eintritt (ALLARY, *Bl.* 35, 491; vgl. dagegen: OBACH, *J. pr.* [2] 26, 282). — Man destillirt den Schwefelkohlenstoff zunächst über einige Stückchen CaO, schüttelt das Destillat mit grobgepulvertem Kaliumpermanganat (5 g pro Liter), giefst es dann auf wenig Quecksilber, schüttelt gut durch, giefst wieder ab und schüttelt endlich mit Quecksilbersulfat (25 g pro Liter) (OBACH). — Man lässt je 1 l CS_2 3—4 Stunden lang mit $\frac{1}{2}$ ccm Brom stehen,

entfernt dann das überschüssige Brom durch etwas Kalilauge oder Kupferspäne und destillirt (CHENEVIER, *Fr.* 31, 68).

Aetherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt bei —116° und wird bei —110° flüssig (S. WROBLEWSKY, OLSZEWSKY, *M.* 4, 338). Siedep.: 46,2° (REGNAULT); 47° (KOPP, *A.* 96, 305). Spec. Gew. = 1,2905 bei 0° (KOPP); = 1,2661 bei 20° (HAAGEN, *Z.* 1868, 100); 1,2234 bei 46,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 568). Siedep.: 46,04° (kor.); spec. Gew. = 1,29215 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 364; desgl. bei hohem Druck: AMAGAT, *Ph. Ch.* 2, 246. Siedep.: 47° bei 768,5 mm; spec. Gew. = 1,2233 bei 47°/4° (R. SCHIFF, *B.* 14, 2767). Siedep.: 47,5° bei 764 mm; spec. Gew. = 1,2634 bei 20°/4°; Molekularbrechungsvermögen: NASINI, *B.* 15, 2883; = 34,47 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Molek. Verbrennungswärme = 396,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 252; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 209; THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 199). Nach PAGE (*J.* 1880, 279) lösen 100 Thle. Wasser bei 12—13° 0,203 Thle. und bei 30—33° 0,145 Thle. CS_2. 1 l Wasser löst bei 3,4° — 2 g CS_2; bei 15,8° — 1,81 g; bei 30,1° — 1,53 g; bei 41° — 1,05 g (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* 43, 610). 1 l Wasser löst 2—3 g CS_2 (CKIANDI, *Bl.* 43, 562); 3,5—4,52 g CS_2 (PELIGOT, *Bl.* 43, 563). In jedem Verhältniss mischbar mit Benzol, absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether. Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Stehen an der Sonne unter Abscheidung eines braunen Körpers (SC?). Zerfällt bei Rothgluth in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* 11, 450). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von CS_2 die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* 106, 316). — Sehr brennbar. Entzündet sich bei 149° (FRANKLAND, *J.* 1862, 691) und brennt mit blauer Flamme. Löscht man eine hellglühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in CS_2, so wird dieser entzündet (BERTHELOT, *J.* 1857, 120). Ein Gemisch von CS_2 und Stickoxyd verbrennt mit blendend weifsem Lichte, das reich an chemisch wirksamen Strahlen ist (Anwendung dieses Lichtes zur Photographie bei Nacht und im Dunkeln). — Viele Metalloxyde werden durch Glühen in CS_2 in Schwefelmetalle verwandelt. — Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Chlorschwefel: werden Chlorgas und CS_2 durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Chlorschwefel und CCl_4 (KOLBE, *A.* 45, 41). Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller wie trocknes und bildet Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$, neben $CSCl_2$ und CCl_4S. $SbCl_5$ wirkt lebhaft ein und erzeugt CCl_4, Schwefel und $SbCl_3$ (HOFMANN, A. 115, 264) (Darstellung von CCl_4). — Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen und Thionylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). $CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$. PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung auf CS_2; beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid (RATHKE, *Z.* 1870, 57). $CS_2 + 2PCl_5 = CCl_4 + 2PSCl_3$. JCl_3 wirkt lebhaft auf CS_2 ein und erzeugt CCl_4, Chlorschwefel und rothe Krystalle $SCl_4.JCl_3$ (WEBER, *J.* 1866, 138). Chlor, in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff geleitet, bildet CCl_4 und CCl_4S (RATHKE, *A.* 167, 198). Bei mehrtägigem Stehen von CS_2 mit trocknem Brom entsteht ein Oel CS_2Br_4, das bei der Einwirkung von Feuchtigkeit Krystalle von $(CBr_3)_2S_3$ abscheidet. $2CS_2Br_4 = C_2Br_6S_3 + Br_2S$. Setzt man dem Gemenge von CS_2 und Brom Wasser oder organische Säuren zu, so entsteht zwar auch das Oel CS_2Br_4, aber daneben werden CO_2, H_2SO_4 und, wie es scheint, eine Sulfonsäure $CBr_3.SO_3H$ (?) gebildet (HELL, URECH, *B.* 15, 990). Schneller wie durch Wasser erfolgt das Zerfallen des Oeles CS_2Br_4 in Bromschwefel und $C_2Br_6S_3$, wenn man eine ätherische Lösung des Oeles mit Alkohol versetzt. Giebt man aber zu dem Oele direkt überschüssigen Alkohol, so entstehen Aethylbromid und eine schwefelreiche, zähe Masse (H., U., *B.* 16, 1148). Beim Erhitzen von CS_2 mit Brom und Jod im Rohr auf 150° wird CBr_4 gebildet. Salpetersäure oxydirt, bei gewöhnlicher Temperatur, den Schwefelkohlenstoff nicht. Von Vitriolöl wird CS_2 in Schwefel und Kohle gespalten; mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Kohlenoxysulfid, SO_2 und Schwefel. Natriumamalgam scheint aus CS_2 Kohlensulfide zu bilden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird CS_2 zu Thioformaldehyd $(CH_2S)_3$ reducirt.

Gasförmiges Ammoniak wirkt langsam auf CS_2 ein. Mit wässerigem und noch schneller mit alkoholischem Ammoniak entstehen Rhodanammonium und Schwefelammonium. Wahrscheinlich entsteht in dieser Reaktion zunächst dithiocarbaminsaures Salz, das sich aber in hoher Temperatur leicht weiter zersetzt (HOFMANN, *J.* 1858, 334). $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2.NH_4 = CNS.NH_4 + H_2S$. — CS_2, über erhitztes Natriumamid geleitet, erzeugt Rhodannatrium (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 95). $CS_2 + NaNH_2 = CNSNa + H_2S$. In den wässerigen Alkalien löst sich CS_2 langsam unter Bildung von kohlensaurem und dithiokohlensaurem Salz (BERZELIUS). $3CS_2 + 6KHO = K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$. Mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensaures Salz. $CS_2 + KOH + C_2H_5(OH) = (C_2H_5O).CS_2K + H_2O$. Magnesia geht beim Glühen in CS_2, auch ohne Zusatz von Kohle, in Schwefelmagnesium über (FRÉMY, *J.* 1852, 341). Lässt man CS_2 und Kalkmilch einige

Tage kalt stehen, so scheiden sich orangefarbene Nadeln $CaCS_3.2Ca(OH)_2 + 6H_2O$ aus, die sich etwas in Wasser, aber gar nicht in Alkohol und CS_2 lösen (WALKER, *J.* 1874, 235). Erwärmt man das Gemenge auf 50°, so erhält man Krystalle $CaCS_3.3Ca(OH)_2 + 7H_2O$ (SESTINI, *J.* 1871, 262). Barytwasser wirkt, in der Kälte, langsam auf CS_2 ein; bei 100° erfolgt aber glatt Einwirkung nach der Gleichung: $CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$ (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* 43, 610). Erden geben, beim Glühen in Schwefelkohlenstoff, Sulfide und Carbonate (BERZELIUS). $CS_2 + 3BaO = 2BaS + BaCO_3$. Die Carbonate werden von CS_2, bei Rothgluth, nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelkohlenstoff Wasserstoff, CO_2 oder H_2O beigemengt ist (SCHÖNE, *J.* 1861, 122). — CS_2 über ein Gemenge von Kohle und SiO_2, B_2O_3 oder Al_2O_3 geleitet, erzeugt Schwefelsilicium, resp. B_2S_3, Al_2S_3. Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser auf 150° entstehen CO_2 und H_2S (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293). CS_2, mit H_2S über glühendes Kupfer geleitet, erzeugt Aethylen und Methan; ähnlich wirken Mischungen von CS_2 und H_2O oder PH_3 (BERTHELOT, *J.* 1858, 217). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf CS_2; erhitzt man aber 1 Thl. CS_2 mit 3 Thln. PH_4J auf 150°, so entsteht Trimethylphosphinjodid, neben rothen Krystallen PJS (?) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). $3CS_2 + 4PH_4J = P(CH_3)_3.HJ + 3H_2S + 3PJS$. — Die primären Alkoholbasen verbinden sich mit CS_2 zu Salzen der substituirten Dithiocarbaminsäuren: $CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = NH(C_2H_5).CS.SNH_3(C_2H_5)$. Anilin und seine Homologen verbinden sich leicht mit CS_2 zu substituirten Thioharnstoffen: $2C_6H_5(NH_2) + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S$. Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° entstehen COS und Rhodanammonium. Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Trimethylamin, Triäthylphosphin (Nachweis von CS_2 im Leuchtgase), aber nicht mit Stibäthyl oder $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 36). CS_2 verbindet sich mit Zinkäthyl zu einer Amylenverbindung (S. 366): $CS_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_5H_{10}S.ZnS$.

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen verschiedene Körper: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293; 1858, 87. Verhalten gegen Metalle bei hoher Temperatur: CAVAZZI, *G.* 17, 577. — Schwefelkohlenstoff ist giftig: Luft mit 5 Volumproc. CS_2 wirkt tödtlich auf Vögel, Säugethiere und Reptilien (CLOËZ, *J.* 1866, 120). CS_2, namentlich in der nicht flüchtigen Form von K_2CS_3, wird daher mit Erfolg zur Vernichtung von Insekten (Phylloxera) benutzt. Der Schwefelkohlenstoff ist auch ein kräftiges Konservirungs- und Desinfektionsmittel (ZÖLLER, *B.* 9, 707; SCHIFF, *B.* 9, 828). — Schwefelkohlenstoff löst mit Leichtigkeit Oele, Fette und Paraffin und wird auch im Grofsen zur Oelextraktion verwendet.

Nachweis von CS_2: 1. Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Krystalle $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Durch Trocknen der Krystalle (im Vakuum) und Wägen lässt sich die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen (HOFMANN, *B.* 13, 1735). — 2. Man lässt das Gas (oder die zu untersuchende abdestillirte Flüssigkeit) 24 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak stehen und verdunstet dann das NH_3. Es bleibt im Rückstande Rhodanammonium. — 3. Man leitet das Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol und erhält, bei Gegenwart von CS_2, einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat. Die Bildung dieses Salzes kann auch zur quantitativen Bestimmung von CS_2 benutzt werden. Man fängt den Schwefelkohlenstoff in alkoholischem Kali auf, neutralisirt das überschüssige Alkali durch Weinstein und giebt nun so lange $^1/_{10}$-Normalkupferlösung (24,936 g Kupfervitriol, 200—250 g Seignettesalz und so viel Soda, dass die Lösung gerade tief blau wird, das Ganze auf 1 l verdünnt) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. 1 ccm der Kupferlösung entspricht 0,0152 g CS_2 (GRETE, *A.* 190, 211). Oder man neutralisirt das freie Alkali mit Essigsäure und setzt Normalkupferlösung zu bis (durch Tüpfelversuche mit gelbem Blutlaugensalz) ein Ueberschuss an Kupfer in der Lösung nachweisbar ist. Auch kann man mit beliebiger Kupferlösung fällen und den Niederschlag als CuO wägen (MACAGNO, *Fr.* 21, 133). — 4. Man lässt den auf CS_2 zu prüfenden Körper 1—1½ Stunden mit Phenylhydrazin stehen. Es scheidet sich die bei 97° schmelzende Verbindung $C_6H_5.N_2H_2.CS_2.C_6H_5(N_2H_4)$ aus.

Bestimmung von CS_2 *in den Sulfocarbonaten:* MÜNTZ, *Fr.* 23, 270; FALIÈRES, *A. ch.* [6] 2, 134.

K_2CS_3. *D.* Man sättigt die Lösung von 100 g KOH in 100 g H_2O völlig mit H_2S, fügt dann 100 g KHO hinzu, schüttelt das Gemisch bei 40° mit 130 g CS_2 und fügt ½ l Alkohol (von 95%) hinzu (PŘZIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* 13, 625).

Additionsprodukt des Schwefelkohlenstoffes. **Hydrat** $2CS_2 + H_2O$. *B.* Bei raschem Verdunsten von CS_2 an feuchter Luft (BERTHELOT, *J.* 1856, 293). — Leitet man mit Hilfe des Gebläses einen starken Luftstrom auf, in einer Flasche befindlichen, Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf —20° sinken. Die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrates zerfallen bei —3° (DUCLAUX, *Z.* 1867, 476); bei —14 bis —17° je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft (VENABLE, *Am.* 5, 19). Aus diesem Hydrat

bestehen auch die beim Filtriren von CS_2 stets beobachteten Krystalle. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und CS_2, so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (WARTHA, *B.* 3, 80).

Kohlensulfid CS (?). Schwefelkohlenstoff setzt, beim Aufbewahren an der Sonne, einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst (LÖW, *Z.* 1868, 622; SIDOT, *B.* 8, 981). — Braunroth. Spec. Gew. = 1,66. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Terpentinöl. Sehr wenig löslich in siedendem CS_2 oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohle und Schwefel. Geht, beim Erhitzen mit Schwefel, in CS_2 über. Löst sich unzersetzt mit schwarzbrauner Farbe, in kochender, koncentrirter Kalilauge. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht einzuwirken; rauchende Salpetersäure entzündet den Körper.

CS_2 und Natrium. Beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse $C_8S_3Na_2$. Bleibt die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigoblauer Farbe lösliche Masse $C_8S_2Na_2$ ab, während ein Körper $C_{10}S_5Na_2$ gelöst bleibt (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Gieſst man das Einwirkungsprodukt von halbflüssigem Natriumamalgam auf CS_2 in Wasser, fällt das gelöste Quecksilber durch H_2S und gieſst dann die Lösung in verdünnte Salzsäure, so fällt ein rother, flockiger Niederschlag $C_2H_2S_3$ aus (LÖW, *Z.* 1865, 723). Der Körper bildet, nach dem Trocknen, ein glänzendes, violettes Pulver, das bei 100° schmilzt und sich wenig in Alkohol und Aether, aber leicht in CS_2 und Alkalisulfiden löst. Bei längerem Kochen mit Baryt liefert es das schwarze, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz BaC_2S_3. (Andere Salze: LÖW, *Z.* 1866, 174). — Digerirt man den frischgefällten Körper $C_2H_2S_3$ mit koncentrirtem Ammoniak und leitet in die Lösung Chlor ein, so wird **Kohlensesquisulfid** C_2S_3 gefällt. Dasselbe bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in H_2O und Na_2SO_3 und nur wenig in CS_2 löst. Ueber 210° zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von NH_3 wird es kaum angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge liefert es oxalsaures Salz und Schwefelkalium (LÖW, *Z.* 1866, 173).

Verbindung Pt_2CS_2. *B.* Beim Ueberleiten (im Stickstoffstrome) von CS_2 über, auf 400—450° erhitzten, Platinschwamm (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [3] 5, 672). — Schwarzes Pulver. Wird von Königswasser kaum angegriffen.

Pentakohlensulfid C_5S_2. Beim Eintragen von Natrium in CS_2 scheidet sich ein schwarzer Körper ab, der sich leicht mit rother Farbe in Wasser oder Alkohol löst. In die wässerige Lösung dieses Körpers leitet man Chlor ein und säuert dann mit HCl an (RAAB, *Z.* 1870, 666). — Rothbraun, amorph. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in CS_2, Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in Alkalien, NH_3 und Erden. Löslich in KCN und Na_2SO_3.

Ein **Kohlensulfid** C_4S wird als Nebenprodukt der Darstellung von Thiacetsäure erhalten, wenn man Essigsäure mit P_2S_5 auf 140° erhitzt. Es hinterbleibt, nach dem Abdestilliren der Thiacetsäure, ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und Natron wäscht und dann mit CS_2 auf 120° erhitzt. Hierbei geht das Sesquisulfid C_2S_3 in Lösung, während C_4S zurückbleibt (LÖW, *Z.* 1867, 20). — Der Körper zerfällt beim Erhitzen in Schwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. — Aehnliche Körper entstehen auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Chloressigsäure und Oxaläther.

Verbindung $C_5H_6S_7P_6O_{12}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. trocknem PH_4J mit 3—4 Vol. CS_2 auf 120—140° entstehen rothe Nadeln, welche mit Wasser in HJ, H_2S, H_3PO_3 und den Körper $C_5H_6S_7P_6O_{12}$ zerfallen. Derselbe ist farblos und sehr leicht zersetzbar. Beim Behandeln mit Wasser im Rohr liefert er H_2S, CO_2, Phosphor und phosphorige Säure (JAHN, *B.* 13, 132). $C_5H_6S_7P_6O_{12} + 10H_2O = 5CO_2 + 7H_2S + 4H_3PO_3 + 2P$.

Monothiokohlensäure CH_2SO_2. Von der Monothiokohlensäure leiten sich zwei Reihen von isomeren Estern ab:

$CS(OR)_2$	RO.CO.SR
Thiocarbonsäureester	Carbonylthiosäureester.

1. ***Thiocarbonsäure (Thionkohlensäure)*** $CS(OH)_2$.

Diäthylester $C_5H_{10}SO_2 = CS(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben xanthogensaurem Ester, bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat (DEBUS, *A.* 75, 136). $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = CS(OC_2H_5)_2 + C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CO + CS_2 + S_3$. Aus $CSCl_2$ und Kaliumäthylat (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 441). Aus $CSCl_2$ und Natriumäthylat (verdünnt mit Aether) entsteht das Salz $C_2H_5O.CS.ONa$ (KLASON, *B.* 20, 2384). — Angenehm ätherartig riechende

Flüssigkeit. Siedep.: 161—162°; spec. Gew. = 1,032 bei 1° (D.). Unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Rhodanammonium und Alkohol (SALOMON). $CS(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = NH_4.SCN + 2C_2H_6O$. Mit alkoholischem Kali entstehen Weingeist und thiolkohlensaures Salz (D.). $CS(OC_2H_5)_2 + H_2O = COS + 2C_2H_5(OH)$ und $COS + C_2H_5(OH) + KOH = (C_2H_5O).CO.SK + H_2O$. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung: $CS(OC_2H_5)_2 + KHS = C_2H_5(SH) + (C_2H_5O).CO.SK$.

Chloride $C_2H_5O.CSCl$ s. S. 874.

2. ***Carbonylthiosäure (Thiolkohlensäure)*** HO.CO.SH. Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf Natriummercaptide. $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5SNa = C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NaCl$. Sie zerfallen, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, in Mercaptane und Carbaminsäureester. $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + C_2H_5O.CO.NH_2$. Von alkoholischem Kali werden sie in Mercaptane, Alkohol und CO_2 gespalten: $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH) + CO_2$. Es existiren auch Salze der alkylirten Thiolcarbonsäuren RO.CO.SMe. Dieselben entstehen durch Einleiten von COS in Gemische von Alkoholen und Aetzkali. $COS + KOH + C_2H_5(OH) = C_2H_5.O.COSK + H_2O$. Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf xanthogensaure Ester (s. S. 883). Die freien Monoalkylester RO.CO.SH existiren nicht. Beim Versetzen der Salze mit einer Mineralsäure wird sofort Kohlenoxysulfid gebildet. $C_2H_5O.CO.SH = COS + C_2H_5.OH$. Aehnlich wie aus den Salzen der Xanthogensäure (oder unterschwefligen Säure) entstehen auch bei der Einwirkung von Jod auf die Salze der Carbonylthiosäure Kondensationsprodukte. $2C_2H_5O.CO.SK + J_2 = 2KJ + (C_2H_5O.COS)_2$.

Aethylcarbonylthiosäure (Aethylthiolkohlensäure) $C_3H_6SO_2 = C_2H_5O.CO.SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von xanthogensaurem Aethylester oder von Thionkohlensäureester $CS(OC_2H_5)_2$ mit alkoholischem Kali (DEBUS, *A.* 75, 130). Beim Einleiten von CO_2 in Kaliummercaptid (CHANCEL, *J.* 1851, 513). Beim Einleiten von COS in alkoholische Kalilauge (BENDER, *A.* 148, 137). — *D.* Man leitet COS in sehr kalt gehaltene, koncentrirte, alkoholische Kalilösung und krystallisirt das gefällte Salz aus 50—60° warmem Alkohol um (BENDER). — Lange, dünne Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das trockne Salz zerfällt bei 170° nach der Gleichung: $2C_2H_5.CO_2.SK = (C_2H_5)_2S + COS + K_2CO_3$. Beim Kochen des Salzes mit Wasser tritt völlige Zerlegung in Alkohol, H_2S u. s. w. ein: $2C_2H_5.CO_2.SK + 2H_2O = H_2S + K_2CO_3 + 2C_2H_5.OH + COS$. Auch beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt COS auf (BENDER).

$(C_2H_5O.COS)_2Zn$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (DEBUS). — $(C_2H_5O.COS)_2.Pb$. Krystallinischer, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.). — Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes anfangs einen weißen (milchigen) Niederschlag, der bald gelb und harzig wird. Aether entzieht dem gelben Niederschlage ein Oel ($[C_2H_5O.COS]_2$?) und hinterlässt das Salz $3(C_2H_5.CO_2S)_2Cu + Cu_2S$ als gelbes, unkrystallinisches Pulver. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol (DEBUS). — $C_2H_5.CO_2.SAg$. Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (DEBUS). — Verhalten des Kaliumsalzes gegen $HgCl_2$: SALOMON, *J. pr.* (2) 5, 477.

Aethylester $C_5H_{10}SO_2 = C_2H_5.CO_2.SC_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Natriummercaptid; aus dem Kaliumsalz $C_2H_5O.COSK$ mit Aethylbromid und Alkohol (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 438). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156°; spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 160°, in Mercaptan, CO_2 und Alkohol. Beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge, im Rohr, entstehen CO_2, $C_2H_5.OH$, $C_2H_5.SH$ und Aethylsulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1232).

Isobutylester $C_7H_{14}SO_2 = C_2H_5O.COS.C_4H_9$. Siedep.: 190—193°; spec. Gew. = 0,9938 bei 10° (MYLIUS, *B.* 6, 313). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylmercaptan und Urethan $C_2H_5O.CO.NH_2$. Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Isobutylmercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO.SC_4H_9 + 2KHS + 2H_2O = C_4H_9.SH + C_2H_5.OH + K_2CO_3 + 2H_2S$.

Aethylenester $C_8H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen des Salzes $C_2H_5O.COSK$ mit Aethylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 52). — Dickes, hellgelbes Oel von unangenehmem Geruche. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in $C_2H_4(SH)_2$ und $C_2H_5O.CONH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt, in der Kälte, äthylkohlensaures Salz und Dithioglykol. $(C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CO_2K + C_2H_4(SH)_2$.

Aethylcarbonsulfid $C_6H_{10}S_2O_4 = C_2H_5O.COS.S.CO.OC_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Salzes $C_2H_5O.COSK$ (DEBUS, *A.* 75, 142).

— Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in $C_2H_5O.COSK$, Schwefelkalium und Schwefel. Leitet man NH_3 in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisirt Allophansäureester, gelöst bleibt Aethylsulfid (DEBUS, *A.* 82, 255). $2(C_2H_5O.COS)_2 + 4NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S_2$.

Isobutylcarbonylthiosäure (Isobutylthiolkohlensäure) $C_5H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2O.CO.SH$. Der **Aethylester** $C_4H_9O.CO.SC_2H_5$ dieser Säure entsteht aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptid (MYLIUS, *B.* 6, 312). — Flüssig. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,9939 bei 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Isobutylurethan $C_4H_9O.CO.NH_2$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali werden $C_2H_5.SH$, CO_2 und Isobutylalkohol gebildet.

Thioisamylcarbonylchlorid (Chlorcarbonylsulfamyl) $C_6H_{11}ClSO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2S.COCl$. *B.* Man sättigt Isoamylmercaptan mit $COCl_2$, lässt einige Tage stehen und fraktionnirt das Produkt (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 243). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 193°; spec. Gew. = 1,078 bei 17,5°. Wird von Ammoniakgas in NH_4Cl und den Ester $NH_2.CO.S.C_5H_{11}$ zerlegt. Mit Natriumalkoholat entsteht $C_2H_5O.CO.S.C_5H_{11}$.

Dicarbothionsäure $S(CO_2H)_2$. **Aethylester** $C_6H_{10}SO_4 = S(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Schwefelnatrium (V. MEYER, *B.* 2, 298). — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180°. Zerfällt durch Barytwasser oder alkoholische Kalilösung in Aethylsulfid und kohlensaures Salz. $S(CO_2.C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2S + 2CO_2$. — Eine analoge Sauerstoffverbindung $O(CO_2.C_2H_5)_2$ existirt nicht. Wenigstens entsteht eine solche nicht bei der Wechselwirkung von Silberoxyd und Chlorameisenester. Aethylkohlensaures Natrium und Chlorameisenester reagiren nach der Gleichung: $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CO_2Na = CO_3(C_2H_5)_2 + NaCl + CO_2$ (WYSS, *B.* 9, 847).

Dithiokohlensäure CH_2S_2O. Es sind weder Metallsalze dieser Säure, noch die freie Säure selbst bekannt. Dafür existiren aber Ester R_2CS_2O und Estersäuren $R.CS_2.OH$. Die Ester R_2CS_2O sind in zwei isomeren Formen bekannt, je nachdem ein oder beide Schwefelatome an Alkyle gebunden sind. Ester der ersteren Art heifsen Dithiocarbonsäureester (Thionthiolkohlensäureester), Ester der zweiten Art Carbonyldithiosäureester (Dithiolkohlensäureester).

$C_2H_5S.CS.OC_2H_5$	$CO(SC_2H_5)_2$
Dithiocarbonsäureester.	Carbonyldithiosäureester.

Von den Estersäuren kennt man nur die den Dithiocarbonsäuren entsprechende Form:

$C_2H_5O.CS.SH$
Xanthogensäure.

3. ***Dithiocarbonsäure-Monoalkylester (Xanthogensäuren, Thionthiolkohlensäureester)*** $RO.CS.SH$. Die xanthogensauren Salze entstehen leicht durch Addition von CS_2 an Metallalkoholate. Schon bei Anwendung alkoholischer Kalilauge tritt Addition von CS_2 ein, und man erhält das Kaliumsalz $C_2H_5O.CS.SK$. Wegen der Eigenschaft dieses Salzes, in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag hervorzurufen, hat die Säure ihren Namen erhalten. Aus den Salzen scheiden Mineralsäuren die freien Xanthogensäuren aus, die, obwohl unbeständig, doch im freien Zustande existiren.

Durch Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodiden erhält man die Dialkylester der Dithiocarbonsäure. Diese Ester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche durch Ammoniak in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) gespalten werden (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 120). $RO.CS.SR_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1.SH$. Alkalialkoholate erzeugen aus Xanthogensäureestern Carbonylthiosäureester, neben Mercaptan, und zwar entsteht dabei jedesmal ein Derivat desjenigen Alkohols, der in der Form von Alkali und Alkoholat benutzt wurde (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 121).

$$C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CH_3O.K + H_2O = CH_3O.CO.SK + C_2H_5.OH + C_2H_5.SH.$$

Die Reaktion erklärt sich in der Weise, dass zunächst eine Spaltung des Xanthogenesters in Alkohol, Mercaptan und COS eintritt, und dass hierauf das Kohlenoxysulfid mit dem Alkalialkoholat in Verbindung tritt (SALOMON, *B.* 8, 1507):

$$\text{I.}\quad C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + H_2O = COS + C_2H_5.OH + C_2H_5.SH.$$
$$\text{II.}\quad COS + CH_3.OK = CH_3O.CO.SK.$$

WALLACH (*B.* 13, 530) erklärt den Vorgang in anderer Weise:

$$C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CH_3.OK = \frac{C_2H_5O}{KS}\!>C<\!\frac{OCH_3}{SC_2H_5} \text{ und}$$

$$\frac{C_2H_5O}{KS}\!>C<\!\frac{OCH_3}{SC_2H_5} + H_2O = CH_3O.CO.SK + C_2H_6O + C_2H_6S.$$

Methylxanthogensäure $C_2H_4S_2O = CH_3O.CS_2H$. Das Kaliumsalz $CH_3O.CS_2K$ entsteht durch Zusammenbringen von CS_2 mit einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist (CLARKE, *B.* 11, 1505). — Spec. Gew. = 1,6878 bei 15,2°.

Methylester $C_3H_6S_2O = CH_3O.CS_2.CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz $CH_3O.CS_2K$ und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 117). — Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 1,176 bei 18°.

Methyldioxysulfocarbonat $C_4H_6S_4O_2 = \frac{CH_3O.CS.S}{CH_3O.CS.S}$. *B.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und Jod (DESAINS, *J.* 1847/48, 674). — Oel.

Methylxanthogensäureäthylester $C_4H_8S_2O = CH_3O.CS_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Salz $CH_3O.CS_2K$ und Aethyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,12 bei 18°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $CH_3O.CS.NH_2$ und $C_2H_5.SH$.

Aethylxanthogensäure $C_3H_6S_2O = C_2H_5O.CS_2H$. Die freie Säure wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter H_2SO_4, bei 0°, gewonnen (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 3, 83; 16, 302). Sie bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich. Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und CS_2.

Salze: ZEISE; COUERBE, *Berz. Jahresb.* 17, 332; HLASIWETZ, *A.* 122, 87; PHIPSON, *J.* 1877, 675. — Trockne Destillation der Xanthogenate: FLEISCHER, HANKÒ, *B.* 10, 1293.

$NH_4.C_3H_5S_2O$. Krystallisirt, beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung, in harnstoffähnlichen Krystallen (DEBUS, *A.* 72, 9). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.\bar{A}$. *D.* Aus Natriumalkoholat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (HLASIWETZ). — $K.\bar{A}$. *D.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit überschüssigem CS_2, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aether, presst ab und trocknet sie über Schwefelsäure (SACC, *A.* 51, 346). — Farblose oder gelbliche, seideglänzende Nadeln. Spec. Gew. = 1,5576 bei 21,5° (CLARKE, *B.* 11, 1505). Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in 5—6 Thln. absolutem Alkohol, kaum löslich in Aether. Das trockne Salz entwickelt bei der Destillation COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$. Das wasserhaltige Salz liefert hierbei CS_2, Alkohol, Mercaptan, $(C_2H_5)_2S$, $(C_2H_5)_2S_2$, CO_2 und H_2S. Die wässerige Lösung des Salzes entwickelt, beim Kochen, CS_2, H_2S, Alkohol.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. *D.* Aus BaO, Alkohol und CS_2. — Krystalle. Sehr unbeständig (Z.). — $Zn.\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Z.); leicht löslich in NH_3 (PH.). — $Hg.\bar{A}_2$. Wird, in Gegenwart von CS_2, als schuppigkrystallinischer Niederschlag erhalten (H.). — $Sn.\bar{A}_2$. Kleine gelbe, trikline Krystalle (H.). — Ein Zinnoxydsalz existirt nicht (H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Ziemlich löslich in heißem Alkohol (Z.; COUERBE; LIEBIG, PELOUZE, *A.* 19, 260; DEBUS, *A.* 72, 2). Giebt bei der trockenen Destillation: COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$ (F., H.). — $As(C_3H_5S_2O)_3$. *B.* Aus $AsCl_3$, Natriumxanthogenat und viel CS_2 (HLASIWETZ). — Dicke, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in CS_2. — $Sb(C_3H_5S_2O)_3$. Citronengelbe, trikline Krystalle (H.). — $Bi(C_3H_5S_2O)_3$. Goldgelbe Blättchen und Tafeln (H.). — $Cr.\bar{A}_3$. Dunkelblaue Krystalle (aus CS_2) (H.). — $Fe.\bar{A}_3$. Braunschwarze, monokline Krystalle (aus CS_2) (H.). — $Co.\bar{A}_3$. Schwarze Krystalle (H.). Unlöslich in NH_3 (PHIPSON). — $Ni.\bar{A}_2$. Schwarze, monokline Krystalle (aus CS_2). Löslich in Aether. Die Lösung in CS_2 ist intensiv grüngelb gefärbt (H.). Löslich in NH_3 (PHIPSON). — $Cu_2(C_3H_5S_2O)_2$. Xanthogensaure Alkalien geben mit Kupferoxydlösung einen schwarzbraunen Niederschlag (von Oxydsalz?), der rasch in den gelben flockigen Niederschlag des Oxydulsalzes übergeht (Z.). — Unlöslich in Wasser und in NH_3, löslich in CS_2 (PHIPSON).

Methylester $C_4H_8S_2O = C_2H_5O.CS_2.CH_3$. *B.* Aus xanthogensaurem Kalium und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1850, 470; 1851, 513). — Siedet ganz wie der isomere Ester $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ bei 184°; spec. Gew. = 1,129 bei 18° (S.). Spec. Gew. = 1,11892 bei 25°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 65,67 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $C_2H_5O.CS.NH_2$ und $CH_3.SH$. Mit Kaliumalkoholat entstehen Methylmercaptan und $C_2H_5O.COSK$.

Aethylester $C_5H_{10}S_2O = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat $(C_2H_5O.CS.S)_2$ (ZEISE). Aus xanthogensaurem Alkali und Aethylchlorid (DEBUS, *A.* 75, 125) oder besser Aethylbromid (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 445). — Siedep.: 200°; spec. Gew. = 1,085 bei 19° (S.). Spec. Gew. = 1,07400 bei 26,8°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 71,96 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Riecht nach Knoblauch. Zerfällt mit

alkoholischem Ammoniak in $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Mercaptan. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 120—140° entstehen Alkohol, Mercaptan und Rhodanammonium (SALOMON). Alkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Mercaptan und das Salz $C_2H_5O.CO.SK$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat werden Mercaptan und xanthogensaures Salz gebildet (DEBUS). $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + KHS = C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5.SH$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 160° entstehen CO_2, H_2S, Alkohol und Mercaptan (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 168).

Aethylenester $C_8H_{14}S_4O_2 = (C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4$. *B.* Aus xanthogensaurem Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 55). — Lange Nadeln oder rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in $C_2H_5O.CS.NH_2$ und $C_2H_4(SH)_2$. Wird von alkoholischem Kali in Xanthogensäure und Aethylenoxyd (?) gespalten. $(C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CS_2K + C_2H_4.O + H_2O$.

Xanthogenessigsäurediäthylester $C_7H_{12}S_2O_3 = C_2H_5O.CS_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäureäthylester (CECH, STEINER, *B.* 8, 902). — Gelbliches, übelriechendes Oel. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Schwerer als Wasser.

Disulfodicarbothionsäureäthylester $C_6H_{10}S_3O_2 = S(CS.OC_2H_5)_2$. *B.* Man übergiefst (3 Thle.) in absol. Alkohol vertheiltes Kaliumxanthogenat allmählich mit (2 Thln.) Chlorameisensäureäthylester (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 45). $3(C_2H_5O.CS_2K) + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2S(CS.OC_2H_5)_2 + 2KCl + C_2H_5O.CO_2K$. — Goldgelbe Nadeln oder hexagonale Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Schwefelammonium. $S(CS.OC_2H_5)_2 + 4NH_3 = 2C_2H_5O.CS.NH_2 + (NH_4)_2S$. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen das Salz $C_2H_5O.COSK$ und Kaliumxanthogenat. $S(C_2H_5O.CS)_2 + 2KOH = C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5O.COSK + H_2O$.

Aethyldioxysulfocarbonat $C_6H_{10}S_4O_2 = \frac{C_2H_5O.CS.S}{C_2H_5O.CS.S}$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kalium (DESAINS, *J.* 1847/48, 690) oder auf xanthogensaures Blei (DEBUS, *A.* 72, 4). — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.: 28° (D.). Spec. Gew. = 1,26043 bei 24,8°/4°; Molekular-Brechungsvermögen = 118,28 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Xanthogensäureester, Thiokohlensäureester, CO, CS_2 und freien Schwefel. $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CS(OC_2H_5)_2 + CO + CS_2 + S_3$. Verbindet sich direkt mit Kalium oder Natrium zu Xanthogenat (DRECHSEL, *Z.* 1865, 583). Mit alkoholischem Ammoniak entstehen xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5.O.CS_2.NH_4 + S + C_2H_5O.CS.NH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt xanthogensaures Salz, CO_2 und Schwefel (DEBUS, *A.* 75, 122). $2(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3KOH = 3C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5.OH + CO_2 + S_2 + H_2O$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entweicht H_2S, es fällt Schwefel nieder, und gelöst bleibt Kaliumxanthogenat (DEBUS). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2KHS = 2C_2H_5O.CS_2K + H_2S + S$. Anilin erzeugt Phenylthiourethan und Thiocarbanilid (HOFMANN, *B.* 3, 773). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5.OH + H_2S + S$.

Propylxanthogensäure $C_4H_8S_2O = C_3H_7.O.CS.SH$. *B.* Aus Propylalkohol, CS_2 und KOH (SCALA, *G.* 17, 79). — Oel. Unlöslich in Wasser. — Das Kaliumsalz bildet seideglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol und Aether lösen.

Methylester $C_5H_{10}S_2O = C_3H_7O.CS_2.CH_3$. Unangenehm, knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.: 202,1—203,6° (i. D.) bei 748,93 mm (von 0°) (SCALA). Spec. Gew. = 1,08409 bei 24,8°/4°; Molek.-Brechungsvermögen = 73,34 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76).

Aethylester $C_6H_{12}S_2O = C_3H_7O.CS_2.C_2H_5$. Knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.: 215,6—217,6° (i. D.) bei 748,93 mm (von 0°) (SCALA). Spec. Gew. = 1,05054 bei 26,1°/4°; Molek.-Brechungsvermögen = 81,39 (NASINI, SCALA).

Propyldioxysulfocarbonat $C_8H_{14}S_4O_2 = \frac{C_3H_7O.CS.S}{C_3H_7O.CS.S}$. *B.* Aus propylxanthogensaurem Kalium und Jod (SCALA, *G.* 17, 80). — Flüssig. Zersetzt sich gegen 150°. Spec. Gew. = 1,19661 bei 26,2°/4°; Molek.-Brechungsvermögen = 133,81 (NASINI, SCALA).

Isobutylxanthogensäure $C_5H_{10}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.O.CS_2H$ (MYLIUS, *B.* 5, 974). — $Na.(C_4H_9O.CS_2)$. Gelblichweifse Nadeln. Aufserordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. — $K.C_5H_9S_2O$. Gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Spec. Gew. = 1,3713 bei 15° (CLARKE, *B.* 11, 1505).

Aethylester $C_7H_{14}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_2H_5$. *D.* Aus Isobutylxanthogensaurem Kalium und Aethyljodid (MYLIUS, *B.* 5, 975). — Unangenehm riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 227—228°; spec. Gew. = 1,003 bei 17°.

Isobutylester $C_9H_{18}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_4H_9$. Siedep.: 247—250°; spec. Gew. = 1,009 bei 12° (MYLIUS, *B.* 5, 975).

Isoamylester $C_{10}H_{20}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_5H_{11}$. Siedet nicht unzersetzt bei 265—270° (MYLIUS, *B.* 5, 975).

Isobutyldioxysulfocarbonat $C_{10}H_{18}S_4O_2 = (C_4H_9O.CS_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLIUS, *B.* 5, 976). — Schweres, gelbes Oel. Erstarrt nicht bei —10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $C_4H_9O.CS.NH_2$, isobutylxanthogensaures Ammoniak und Schwefel.

Isoamylxanthogensäure $C_6H_{12}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2O.CS_2H$. *D.* Man erhält das Kaliumsalz $C_6H_{11}S_2O.K$ aus Fuselöl, Aetzkali und CS_2 (BALARD, *A.* 52, 313). — Es bildet blassgelbe Krystalle und scheidet, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, die freie Isoamylxanthogensäure als farblose, übelriechende Flüssigkeit ab (ERDMANN, *A.* 52, 318). — Das Ammoniaksalz krystallisirt in farblosen Prismen. — Bleisalz $(C_5H_{11}O.CS_2)_2Pb$ bildet glänzende Blättchen (JOHNSON, *A.* 84, 340). — Das Kaliumsalz giebt mit Kupfersalzen einen citronengelben, flockigen Niederschlag.

Der **Methylester** $C_5H_{11}O.CS_2.CH_3$ und der **Aethylester** $C_5H_{11}O.CS_2.C_2H_5$ werden durch Destillation des Kaliumsalzes mit $CH_3.SO_4K$ (resp. $C_2H_5SO_4K$) erhalten (JOHNSON): der **Isoamylester** durch Destillation von Isoamyldioxysulfocarbonat.

Isoamyldioxysulfocarbonat $C_{12}H_{22}S_4O_2 = (C_5H_{11}O.CS_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, *A.* 64, 327; JOHNSON, *A.* 84, 336). — Gelbes Oel. Giebt bei der Destillation $C_5H_{11}O.CS_2.C_5H_{11}$ (D.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isoamylxanthogenamid und isoamylxanthogensaures Ammoniak.

Cetylxanthogensaures Kalium $C_{16}H_{33}O.CS_2K$. *B.* Aus Cetylalkohol, Kali und CS_2 (PREVOSTAYE, DESAINS, *A.* 44, 319). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure wird sofort Cetylalkohol abgeschieden.

Glycerinxanthogensäure $C_4H_8S_2O_3 = (OH)_2.C_3H_5O.CS.SH$. *B.* Das Natriumsalz $Na.C_4H_7S_2O_3$ entsteht beim Erhitzen von getrocknetem Natriumglycerinat $(OH)_2.C_3H_5.ONa$ mit CS_2 auf 60°, unter Druck (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 372). Es kann nicht durch Behandeln von Glycerin mit CS_2 und NaOH erhalten werden.

$(OH)_2.C_3H_5O.CS_2Na$. Orangegelbes, glänzendes Harz. Schmilzt unter CS_2 bei 30°, bläht sich, im trocknen Zustande, bei 60° auf. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; spurenweise löslich in CS_2. Löslich in Wasser, die Lösung trübt sich bald. Absoluter Alkohol entfärbt das Salz und scheidet dann einen pulverigen Niederschlag ab. Die Lösung des Salzes in verdünnten Alkalien hält sich einige Tage; verdünnte Essigsäure, rascher verdünnte Mineralsäuren, scheiden Schwefel und Schwefelwasserstoff ab. Beim Verdunsten einer wässerigen Lösung des Salzes über $CaCl_2$ hinterbleibt ein gelber, kautschukartiger, schwefelhaltiger Körper, der sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und verdünnten Säuren, wohl aber in verdünnten Alkalien löst. Gleichzeitig wird Soda gebildet. — Die wässerige Lösung des Salzes $Na.C_4H_7S_2O_3$ giebt mit Bleizucker einen purpurrothen, mit $HgCl_2$ einen lichtgelben Niederschlag u. s. w. Alle diese Niederschläge zersetzen sich nach einiger Zeit.

Verbindung mit Alkohol $Na.C_4H_7S_2O_3 + C_2H_6O$. *D.* Aus der Alkoholverbindung des Natriumglycerinates und CS_2 (L., L.). — Hellgelbe, zähflüssige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser; viel leichter zersetzbar als die alkoholfreie Verbindung.

$Cu_2(C_4H_7S_2O_3)_2$. *D.* Durch Fällen einer wässerigen Lösung des Salzes $Na.C_4H_7S_2O_3$ mit überschüssigem Kupfervitriol. — Braunes, glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Waschen mit Alkohol. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, von koncentrirter Salz- oder Salpetersäure erst in der Wärme angegriffen.

4. ***Carbonyldithiosäureester, Dithiolkohlensäureester*** $CO(SR)_2$. Diese Ester entstehen beim Erwärmen der Alkylrhodanide mit koncentrirter H_2SO_4 (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 166). $2CN.SC_2H_5 + 3H_2O = CO(SC_2H_5)_2 + CO_2 + 2NH_3$. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Natriummercaptide (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 255). $COCl_2 + 2C_2H_5SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2NaCl$. Der Diäthylester entsteht beim Zusammenreiben von Diphenylcarbonat mit Natriummercaptid. $CO_3(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5.SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2C_6H_5ONa$. Die Dithiolkohlensäureester sind unzersetzt siedende, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Von den isomeren Xanthogensäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei sie in Mercaptane und Harnstoff zerfallen. $CO(SC_2H_5)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5.SH + CO(NH_2)_2$. Von alkoholischer Kalilauge werden sie in CO_2 und Mercaptane zerlegt: $CO(SC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2C_2H_5.SH$. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° werden CO_2 und Mercaptane, aber kein Schwefelwasserstoff gebildet.

Dimethylester $C_3H_6S_2O = CO(SCH_3)_2$. Siedep.: 169° (SCHMITT, GLUTZ).

Diäthylester $C_5H_{10}S_2O = CO(SC_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben. Beim Zerreiben von Diphenylcarbonat mit $C_2H_5S.Na$ (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 464). — Siedep.: 196—197°; spec. Gew. = 1,084 bei 23° (SCH., G.).

Methylisoamylester $C_7H_{14}S_2O = SCH_3.CO.S.C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Chlorid $C_5H_{11}S.COCl$ mit Natriummercaptid (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 140°. Wird von alkoholischem Kali in CO_2, $CH_3.SH$ und $C_5H_{11}.SH$ zerlegt. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Harnstoff, $CH_3.SH$ und $C_5H_{11}.SH$.

Diisoamylester $C_{11}H_{22}S_2O = CO(SC_5H_{11})_2$. Siedep.: 281° (SCHM., G.).

Aethylenester (**Ketomethenäthendisulfid**) $C_3H_4S_2O = \begin{matrix} CH_2.S \\ | \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Entsteht bei der Einwirkung mäſsig starker Salpetersäure auf Perthiokohlensäureäthylenester $CS_3.C_2H_4$, in der Kälte (HUSEMANN, *A.* 126, 269). — Zolllange, sehr dünne, orthorhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Kann im Wasserstoffstrome destillirt werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von koncentrirter Salpetersäure in 1, 2-Aethandisulfonsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ übergeführt. Bei der Einwirkung von NH_3 entsteht Diäthylentetrasulfid $(C_2H_4.S_2)_2$ (MIOLATI, *A.* 262, 79).

Trithiokohlensäure $CH_2S_3 = CS(SH)_2$. Schwefelkohlenstoff löst sich bei 30° leicht in Alkalisulfiden (nicht in Sulfhydraten). $K_2S + CS_2 = K_2CS_3$. Aus der (gelben) Lösung dieser Salze wird, durch verdünnte Salzsäure, die freie Trithiokohlensäure gefällt. Dieselbe bildet ein rothbraunes, schweres Oel, das sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure löst und Alkalicarbonate zerlegt, unter Bildung von trithiokohlensauen Salzen (BERZELIUS). — Die Alkalisalze $Mé_2CS_3$ halten sich in koncentrirter wässeriger Lösung. Die verdünnten Lösungen absorbiren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab. $K_2CS_3 + O_3 = K_2CO_3 + S_3$. In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze Niederschläge, welche meist gelb sind.

Das Natriumsalz Na_2CS_3 wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als rothes Oel gefällt, das erst bei starkem Koncentriren fest wird und dann braungelbe Krystalle bildet. Das wasserfreie Salz zerfällt beim Glühen, ohne Luftzutritt, in Natriumtrisulfid und Kohle. $Na_2CS_3 = Na_2S_3 + C$. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung entwickelt, beim Kochen, Schwefelwasserstoff (BERZELIUS; vgl. HUSEMANN, *A.* 123, 67). $Na_2CS_3 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2S$. — Das Kaliumsalz K_2CS_3 ist gelb, sehr zerflieſslich. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol (BERZELIUS). Darstellung des Salzes im Groſsen und spec. Gewicht seiner wässerigen Lösungen: VINCENT, *A. ch.* [5] 22, 544. — $CaCS_3 + 3Ca(OH)_2 + 7H_2O$. *B.* Aus CS_2 und Kalkmilch an der Sonne oder bei 50° (SESTINI, *J.* 1871, 262). — Krystalle. — $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O$. *B.* Aus CS_2 und Kalkmilch in der Kälte (WALKER, *J.* 1874, 235). — Orangefarbene Nadeln. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und CS_2. — Trocknes Calciumsulfid verbindet sich, selbst bei 60°, nicht mit CS_2. In Gegenwart von Wasser entstehen rothe, äuſserst zerflieſsliche **Prismen** $CaCS_3 + Ca(OH)_2 + 7H_2O$. Leitet man mit CS_2 beladenen Wasserstoff in eine Lösung von $Ca(SH)_2$, so scheiden sich gelbe **Krystalle** $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O$ aus (VELEY, *Soc.* 47, 487). $Ca(SH)_2 + H_2O = Ca(OH)(SH) + H_2S$ und $2Ca(OH)(SH) + CS_2 = CaCS_3 + Ca(OH)_2 + H_2S$. Beide Arten von Krystallen werden durch CO_2 rasch zersetzt, unter Bildung von $CaCO_3$.

Eine andere Reihe von Thiocarbonaten (Orthothiocarbonate) entspricht der Formel $Mé_2CS_4$. Diese Salze entstehen bei der Einwirkung von CS_2 auf höhere Sulfide (GÉLIS, *B.* 8, 1351). $CS_2 + Na_2S_2 = Na_2CS_4$; — $CS_2 + Na_2S_3 = Na_2CS_4 + S$. Darstellung des Na- und Mg-Salzes: TAYLOR, *J.* 1882, 254. — Na_2CS_4. *B.* CS_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit Na_2S_2. Dasselbe Salz entsteht auch durch Auflösen von Schwefel in Na_2CS_3. — Es löst sich in Wasser und Alkohol.

Trithiokohlensäureester CS_3R_2. Dieselben entstehen beim Kochen von Alkyljodiden mit einer alkoholischen Lösung der Alkalisalze (K_2CS_3), sowie bei der Einwirkung von $CSCl_2$ auf Natriummercaptide. Es sind destillirbare, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die sich nicht in Wasser lösen. Sie verbinden sich direkt mit Brom. Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren $R.SO_3H$ oxydirt (HUSEMANN, *A.* 126, 297). Mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie bei 100°, im Rohr, in Mercaptane und Rhodanammonium (HUSEMANN, *A.* 123, 68). $R_2CS_3 + 2NH_3 = 2R.SH + CNS.NH_4$. Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Thiocarbanilid (HUSEMANN). $R_2CS_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2R.SH$. Auſser den Estern R_2CS_3 sind auch noch Aether R_4CS_4, $R_6C_2S_6$ und $R_4C_2S_4$ bekannt.

Dimethylester $C_3H_6S_3 = CS_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation koncentrirter Lösungen von K_2CS_3 und $(CH_3SO_4)_2Ca$ (CAHOURS, *Berz. Jahresb.* 27, 548). — Durchdringend riechen-

des, gelbes Oel. Siedep.: 204—205°; spec. Gew. = 1,159 bei 18°. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Bromid $CS_3(CH_3)_2Br_2$. Große orangerothe Krystalle (aus Brom) (BEREND, *A.* 128. 333). Verhält sich ganz wie die homologe Aethylverbindung.

Monoäthylester (**Aethyltrithiokohlensäure**). *B.* Das Kaliumsalz $C_2H_5.CS_3K$ entsteht beim Zusammenbringen von CS_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513). — Das Salz ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium. Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge, Kupfersalze einen carmoisinrothen Niederschlag von Oxydulsalz.

Chlorid $C_2H_5S.CS.Cl$ s. S. 874.

Diäthylester $C_5H_{10}S_3 = CS_3(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben. Aus $CSCl_2$ und $C_2H_5.SNa$ (KLASON, *B.* 20, 2385). Entsteht auch aus einem Gemisch von CS_2, C_2H_5J, Natriumamalgam (LÖWIG, SCHOLZ, *J.* 1860, 397), in Gegenwart von Wasser (NASINI, SCALA, *G.* 17, 238). — Unangenehm riechendes Oel, das bei 240°, unter Zersetzung, siedet (DEBUS. *A.* 75, 147; HUSEMANN, *A.* 123, 67; vgl. SCHWEIZER, *J. pr.* 32, 254). Spec. Gew. = 1,012 bei 15°. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Zerfällt, bei langsamem Erhitzen, theilweise in CS_2 und Aethylsulfid. Giebt mit alkoholischer Sublimatlösung einen Niederschlag $C_5H_{10}S_3.6HgCl_2$ (L., SCH.). Alkoholisches Kali zerlegt den Ester in Mercaptan und Thiosalz (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 446). $CS_3(C_2H_5)_2 + 2KOH = C_2H_5.SH + (C_2H_5)CO_2SK + KHS$.

Bromid $CS_3(C_2H_5)_2.Br_2$. Rothe, sechsseitige Prismen. Zerfällt an der Luft und entwickelt HBr. Löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Krystallisirt am besten aus Brom. Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von HBr. Koncentrirte Kalilauge scheidet das Brom ab und hinterlässt $(C_2H_5)_2CS_3$ (BEREND, *A.* 128, 333).

Orthothiokohlensäureäthyläther $C_9H_{20}S_4 = C(SC_2H_5)_4$. *B.* Man versetzt Natriumalkoholat erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von CCl_4 (CLAESSON. *J. pr.* [2] 15, 212). — Uebelriechendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Spec. Gew. = 1,01. Bei der Destillation wird Aethyldisulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure oxydirt.

Dikohlenhexamercaptid $C_{14}H_{30}S_6 = C_2(SC_2H_5)_6$. *B.* Aus Natriumäthylat, Mercaptan und C_2Cl_6 (CLAESSON). — Uebelriechendes Oel. Schwerer als Wasser.

Dikohlentetramercaptid $C_{10}H_{20}S_4 = C_2(SC_2H_5)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Natriumäthylat mit Mercaptan und Perchloräthylen C_2Cl_4, im Rohr, auf 100° (CLAESSON). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 54°. Schwach riechend.

Trithiokohlensäure-Monoisobutylester (**Isobutyltrithiokohlensäure**) $C_5H_{10}S_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.S.CS.SH$. Das Natriumsalz $C_5H_9S_3Na$ wird aus $C_4H_9.SNa$ und CS_2 erhalten (MYLIUS, *B.* 6, 316). Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Diisobutylester $C_9H_{18}S_3 = CS_3(C_4H_9)_2$. Orangerothes Oel von schwachem Geruch. Siedep.: 285—289° (MYLIUS, *B.* 6, 315). Giebt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium und Isobutylmercaptan.

Diisoamylester $C_{11}H_{22}S_3 = CS_3(C_5H_{11})_2$. Gelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche. Siedep.: 245—248°; spec. Gew. = 0,877 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Diallylester $C_7H_{10}S_3 = CS_3(CH_2:CH.CH_2)_2$. Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—175°; spec. Gew. = 0,943 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Methylenester $C_2H_2S_3 = CS_3.CH_2$. *B.* Aus CH_2J_2 und Na_2CS_3, in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, *A.* 126, 291). — Gelblichweißes, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Zerfällt mit NH_3 in Rhodanammonium und $(CH_2.S)_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht sofort $CH_2(SO_3H)_2$.

Aethylenester $C_3H_4S_3 = CS_3.C_2H_4$. *B.* Aethylenbromid und CS_3Na wirken, bei Gegenwart von absolutem Alkohol, lebhaft auf einander ein. Man fällt das Produkt mit Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel über $CaCl_2$ und löst es in Aether-Alkohol. Die Lösung scheidet, beim Stehen an einem kühlen Orte, Krystalle des Aethylenesters ab (HUSEMANN, *A.* 123, 83). — Große goldgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Spec. Gew. = 1,4768. Löst sich träge in Alkohol, leicht in Aether, ungemein leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 150° in Rhodanammonium und $C_2H_4(HS)_2$ (?). Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4.CS_3 + 2KHS = K_2CS_3 + C_2H_4(HS)_2$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt den Oxythioester $CS_2O.C_2H_4$, während rauchende Salpetersäure Oxydation zu 1. 2-Aethandisulfonsäure bewirkt. Beim Erwärmen mit Hydroxylamin entsteht Oximidomethenäthendisulfid $C_2H_4.S_2:C:N.OH$.

Propylenester $C_4H_6S_3 = CS_3.C_3H_6$. *B.* Aus Propylenbromid und Na_2CS_3 (HUSEMANN, *A.* 126, 295). — Dicke, bräunlichgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kann nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destillirt werden. Spec. Gew. = 1,31 bei 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure erst in den Ester $CS_2O.C_3H_6$ und dann in die Säure $C_3H_6(SO_3H)_2$ übergeführt.

Butylenester $C_5H_8S_3 = CS_3.C_4H_8$. Dunkel-bräunlichgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,26 bei 20° (HUSEMANN, *A.* 126, 296).

Amylenester $C_6H_{10}S_3 = CS_3.C_5H_{10}$. Dunkel-braungelbes Oel. Spec. Gew. = 1,073 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Chlorschwefelkohlenstoff (Thiocarbonylchlorid, Thiophosgen) $CSCl_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Durchleiten eines Gemenges von CCl_4 und H_2S durch eine glühende Röhre (KOLBE, *A.* 45, 43). Durch Eintragen von staubförmigem Silber in Perchlormethylmercaptan (RATHKE, *A.* 167, 204). $CCl_4S + Ag_2 = CCl_2S + 2AgCl$. Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid (JAMES, *Soc.* 51, 270). Man destillirt CCl_4S mit Zinn und konc. HCl (KLASON, *B.* 20, 2380). — *D.* Man erwärmt 20 Thle. CCl_4S mit 27 Thln. Zinnsalz, 10 Thln. starker HCl und 7 Thln. H_2O, im geschlossenen Gefäfs, 12 Stunden lang auf 30—35° (KERP, SANDOZ, *J.* 1887, 2545). — Rothe, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 73,5° (KL.). Siedep.: 72,8° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,5085 bei 15° (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 102). Raucht an der Luft. Geht, beim Stehen am Lichte, in das polymere Perchlorthiomethylformid $C_2Cl_4S_2$ über. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zerlegt in CO_2, HCl und H_2S. Thiophosgen zersetzt sich, beim Erhitzen auf 200°, nur sehr wenig, beim Erhitzen mit trocknem NH_4Cl auf 200° erfolgt aber Spaltung in CS_2 und CCl_4 (BERGREEN, *B.* 21, 339). Zerfällt mit wässeriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit NH_3, nur entsteht daneben noch Rhodanammonium. Neutrales Kaliumsulfit wirkt heftig ein: $CSCl_2 + 2K_2SO_3 + KHSO_3 = C(SO_3K)_3(SH) + 2KCl$. Absorbirt Chlor unter Bildung von CCl_4S. Zersetzt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° nur wenig unter Bildung von CS_2 und CCl_4. Verbindet sich mit Schwefel bei 140° zu CCl_2S_2. Mit Alkohol entsteht COS, neben etwas $CSCl.OC_2H_5$. Natriumäthylat erzeugt $C_2H_5O.CS.ONa$ (KL.); nach BERGREEN entstehen hierbei $CSCl.OC_2H_5$ und $CS(OC_2H_5)_2$. Mit Mercaptan erhält man $C_2H_5S.CS.Cl$, während Natriummercaptan die Verbindung $CS(SC_2H_5)_2$ erzeugt. — Chlorschwefelkohlenstoff ist überhaupt sehr reaktionsfähig. Mit allen primären Alkoholbasen erzeugt er Senföle: $CSCl_2 + NH_2R = CS.NR + 2HCl$.

Thiocarbonyltetrachlorid $CSCl_4$ s. S. 348.

Chlorthiocarbonyl-Schwefelchlorid $CCl_2S_2 = CClS.SCl$. *B.* Aus $CSCl_2$ und Schwefel bei 130—150° (KLASON, *B.* 20, 2381). — Gelbes Oel. Siedet im Vakuum bei 140°. Chlor wirkt schon in der Kälte ein und erzeugt CCl_4S. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° entstehen CS_2 und SCl.

Perchlormethyltrisulfid $C_2Cl_6S_3 = S\left(C\left\langle{Cl_2 \atop SCl}\right.\right)_2$. *B.* Bei der Destillation von Perchlormethylmercaptan CCl_4S (RATHKE, *A.* 167, 209) oder beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefel auf 170° (KLASON, *B.* 20, 2380). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Perchlormethylmercaptan (S. 348). Aus dem Rohprodukt wird das Mercaptan durch Destillation abgeschieden. Sowie der Siedepunkt auf 175° gestiegen ist, unterbricht man die Destillation und schüttelt den Rückstand mit Kaliumsulfit (um beigemengtes CCl_4S zu zerstören). Man bringt nun die Flüssigkeit im Kältegemisch zum Erstarren, saugt die flüssigen Antheile ab und krystallisirt den festen Körper aus Alkohol um. — Glasglänzende, platte Prismen. Schmelzp.: 57,4°. Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 190° (KL.). Beim Kochen an der Luft entstehen $CSCl_2$, ClS, CS_2, CCl_4 und CCl_4S. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird von K_2SO_3, in der Kälte, nicht angegriffen.

Chlorsulfoform $C_2Cl_2S_3 = (CCl)_2S_3$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von C_2Cl_6, C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Bei Abwesenheit von C_2Cl_2 entsteht der Körper nicht (HARTLEY, *Z.* 1867, 127). — Krystallisirt und sublimirt in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, CCl_4. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure, im Rohr auf 120—130°, entstehen Schwefelsäure und Krystallschuppen ($C_2Cl_2SO_2$?).

2. Derivate der Glykolsäure $C_2H_4O_3$.

Thioglykolsäure, Aethanthiolsäure $C_2H_4SO_2 = SH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Sulfochloressigsäurechlorid $SO_2Cl.CHCl.COCl$ mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). Beim Ein-

tragen von Chloressigsäure in eine koncentrirte Lösung von (2 Mol.) KHS (CLAESSON, *A.* 187, 113); gleichzeitig entsteht viel thiodiglykolsaures Salz, weil das Thioglykolat mit dem Chloracetat in Wirkung tritt. $CH_2Cl.CO_2H + 2KHS = CH_2(SH).CO_2K + H_2S + KCl$ und $CH_2(SH).CO_2K + CH_2Cl.CO_2K = S(CH_2.CO_2K)_2 + HCl$. Trägt man daher umgekehrt KHS in Chloressigsäure ein, so wird natürlich noch mehr Thiodiglykolat gebildet. Man koncentrirt die Lösung stark im Wasserbade, filtrirt das KCl ab und fällt die Beimengungen mit viel starkem Alkohol. Thioglykolsäure entsteht ferner, neben Thiodiglykolsäure, beim Behandeln von Glyoxylsäure mit H_2S, in Gegenwart von Ag_2O (BÖTTINGER, *A.* 198, 215). Beim Kochen von Thiohydantoïn mit Barytwasser (ANDREASCH, *B.* 12, 1385). $NH:CS\left\langle{CH_2 \atop NH}\right\rangle CO + H_2O = SH.CH_2.CO_2H + CN.NH_2$. Beim Kochen von Rhodaninsäure mit Barytlösung (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 117). $C_3H_3NS_2O + H_2O = C_2H_4SO_2 + CNSH$.

Die freie Säure ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das sich bei raschem Erhitzen zersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 182. Versetzt man die Lösung der Säure (oder die angesäuerte Lösung eines Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1% Eisen enthaltend) und dann mit NH_3, bis zu alkalischer Reaktion, so entsteht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung, die, beim Schütteln mit Luft, unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reaktion auf Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen). Thiodiglykolsäure zeigt diese Reaktion nicht (ANDREASCH). Oxydirt sich leicht, schon beim Stehen an der Luft, zu Dithioglykolsäure $C_4H_6S_2O_4$. Thioglykolsäure verbindet sich direkt mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren (BONGARTZ, *B.* 19, 1931; 21, 478). Die Vereinigung erfolgt durch den Zusatz von $ZnCl_2$ oder Einleiten von Salzsäuregas. Mit Aldehyden R.CHO entstehen Verbindungen $R.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. Von einer sehr verdünnten Lösung von $KMnO_4$ werden diese Verbindungen in Sulfone $R.CH(SO_2.CH_3)_2$ übergeführt. Mit Ketonen entstehen Verbindungen $R_2.C(S.CH_2.CO_2H)_2$. Mit Brenztraubensäure verbindet sich die Thioglykolsäure direkt zu $C_3H_4O_3.C_2H_4O_2S$, während in Gegenwart von Salzsäuregas die Verbindung $CH_3.C(CO_2H)(S.CH_2.CO_2H)_2$ resultirt. Chinon und Thioglykolsäure wirken aufeinander unter Bildung von Hydrochinon und Dithioglykolsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine, mit Rhodankalium versetzte, Lösung von Thioglykolsäure in absol. Alkohol entsteht Rhodaninsäure $C_3H_3N.S_2O$. Zweibasische Säure. Die sauren Salze der Alkalien oder Erden enthalten das Metall in der CO_2H-Gruppe, jene der schweren Metalle im SH-Rest.

Salze: CLAESSON, *A.* 187, 116. — $CH_2(SH).CO_2K + H_2O$. Kleine Nadeln, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. — $(C_2H_3SO_2)_2Ba$. Gummiähnlich, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_2SO_2.Ba + 3H_2O$ (charakteristisch). *D.* Aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und $BaCl_2$; aus der Säure und $Ba(OH)_2$. — In kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch CO_2 in $BaCO_3$ und $Ba(C_2H_3SO_2)_2$ zerlegt. — $Cd.C_2H_2SO_2$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. Lange Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (CL.; A.). Verbindet sich direkt mit Basen, außer mit Alkalien. — $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Ba + Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. Mikroskopische Krystalle. Entsteht aus dem Quecksilbersalz und $BaCl_2$. — Ebenso $Hg_3(S.CH_2.CO_2)_6H_3.Al$; $Hg_2(S.CH_2.CO_2)_4.H_2Mn$; $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Pb$. — $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Hg$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Pb.C_2H_2SO_2$. Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnter Essigsäure (vgl. LIEBERMANN, LANGE, *B.* 14, 1265). — $Bi(S.CH_2.CO_2H)_3$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 30—35°. — $Cu_2(S.CH_2.CO_2H)_2$. Weifser Niederschlag, löslich in Säuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fällt $BaCl_2$ ein graues, amorphes Salz $Cu_2(C_2H_2SO_2)_2Ba$. — $AgS.CH_2.CO_2.Ag$. Entsteht als weifser, amorpher Niederschlag aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz und $AgNO_3$. — $Ag.SCH_2.CO_2.NH_4 + AgNO_3$. *B.* Beim Erwärmen von Senfölessigsäure mit überschüssigem $AgNO_3$. — Lange, feine Nadeln, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (CLAESSON, *B.* 10, 1354). — $Hg(SCH_2.CO_2Ag)_2$. *D.* Durch Fällen von $Hg(SCH_2.CO_2H)_2$ mit $AgNO_3$. Weifs, amorph.

Aethylester $C_4H_8SO_2 = SH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Thioglykolsäure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen H_2SO_4 (CLAESSON, *A.* 187, 116). — Höchst widerlich riechendes Oel, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Nicht unzersezt flüchtig. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen, in H_2S und Thiodiglykolsäureester $S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. Giebt mit Natriumäthylat einen amorphen Niederschlag $CH_2(SNa).CO_2.C_2H_5$(?), welcher durch C_2H_5J in Aethylthioglykolsäureester übergeht. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit (alkoholischem) Sublimat einen Niederschlag $ClHgS.CH_2.CO_2.C_2H_5$, der sich schwer in kochendem Alkohol löst und daraus in platten Nadeln krystallisirt. Der Niederschlag löst sich leicht in einer warmen alkoholischen Lösung von Thioglykolsäureester und giebt dann dünne, zolllange Krystalle von $Hg(S.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, die sich in kochendem Alkohol in jedem Verhältniss lösen; Schmelzp.: 56.5° (WISLICENUS, *A.* 146, 145).

Nach Heintz (*A.* 136, 241) entsteht Thioglykolsäureester beim Destilliren von Rhodanessigsäureester mit P_2O_5. Derselbe riecht ätherisch, siedet bei 156—158°, löst sich etwas in Wasser und zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol und thioglykolsaures Baryum $Ba(C_2H_3SO_2)_2$.

Methylthioglykolsäureäthylester $C_5H_{10}SO_2 = CH_3S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Methylsulfid auf Jodessigsäureäthylester (Letts, Collie, *J.* 1878, 685). $(CH_3)_2S + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CH_3S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$.

Aethylthioglykolsäure $C_4H_8SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chloressigester und Natriummercaptid entsteht der Ester der Aethylthioglykolsäure. Derselbe wird durch Baryt, im zugeschmolzenen Rohr, verseift (Claesson, *Bl.* 13, 444). — Die freie Säure ist ölig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Wasser. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $K.C_4H_7SO_2$. Zerfliefsliche Krystallkrusten. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen: Schmelzp.: 85°. — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine violette Prismen; Schmelzp.: 90°. — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_6H_{12}SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 187—189°; spec. Gew. = 1,0469 bei 4° (Claesson, *Bl.* 23, 445). Beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 120° erhält man das krystallisirte Jodid $J.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Es giebt mit Ag_2O ein alkalisch reagirendes Produkt.

Isoamylthioglykolsäure $C_7H_{14}SO_2 = C_5H_{11}S.CH_2.CO_2H$ (Claesson, *Bl.* 23, 446). Oel.

Aethylester $C_9H_{18}SO_2 = C_5H_{11}S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oelig. Siedet bei 230°; spec. Gew. = 0,9797 bei 4° (Claesson).

Nitrosothioglykolsäure $C_2H_3NO_3S = HS.CH(NO).CO_2H$ oder $HS.C(N.OH).CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Nitrosothiohydantoïn mit überschüssigem Barytwasser. $CS\langle{NH.CH(NO) \atop NH.CO}$ $+ H_2O = SH.CH(NO).CO_2H + CN.NH_2$ (Maly, Andreasch, *B.* 13, 601). — *D.* Man kocht zehn bis fünfzehn Minuten lang 1 Thl. Nitrosothiohydantoïn mit 6 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 40—80 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag von basisch-nitrosothioglykolsaurem Baryum ist in Wasser sehr schwer löslich, in Barytwasser unlöslich. Er wird bei 0° in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit NH_3 nicht völlig neutralisirt. Es scheidet sich dann das Salz $Ba.C_2HNO_3S$ aus. — Die freie Säure bildet undeutliche Krystalle. Sie löst sich äufserst leicht in Aether und verpufft beim Erhitzen. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine blaue Färbung, in Lösungen der Salze eine dunkelviolette Färbung (empfindliche Reaktion). Nitrosothioglykolsäure ist sehr unbeständig: sie sersetzt sich in wässeriger Lösung, nach 24stündigem Stehen, völlig in CO_2 und Rhodanwasserstoff. $C_2H_3NO_3S = CO_2 + CNHS + H_2O$. Die gleiche Zerlegung erleidet das Baryumsalz bei 120—140°. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 nicht die Reaktion der Nitrosokörper (Andreasch, *M.* 6, 824). Wird von HJ zu Glycin reducirt (Andrasch). — $Ba.C_2HNO_3S + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein voluminöser, gelblichweifser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure und in kochendem Wasser.

Aethylsulfonessigsäure $C_4H_8SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus äthylthioglykolsaurem Baryum und $KMnO_4$ (Claesson, *Bl.* 23, 447). Man versetzt die Lösung mit $ZnSO_4$, verdampft zur Trockne und zieht, aus dem Rückstande, das Zinksalz mit Aether aus. Durch Behandeln mit H_2S erhält man daraus die freie Säure als dicken Syrup. Spaltet sich, beim Erhitzen auf 180—190°, in CO_2 und Methyläthylsulfon $C_2H_5.SO_2.CH_3$ (R. Otto, W. Otto, *B.* 21, 993). Liefert mit (2 Mol.) Brom CO_2 und Dibrommethyläthylsulfon (R. O., W. O.). Wird durch Zn und HCl zu Aethylmercaptan reducirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser. — $Na.C_4H_7SO_4$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus siedendem Alkohol) (R. O., W. O.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol. — $K.C_4H_7SO_4$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, bläuliche Tafeln.

Der **Aethylester** $C_6H_{12}SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und äthylsulfinsaurem Natrium (Claesson, *J. pr.* [2] 15, 223). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

Kondensationsprodukte der Thioglykolsäure.

Brenztrauben-Thioglykolsäure (**Thiobrenztraubenessigsäure**) $C_5H_8SO_5 = CH_3.C(CO_2H.OH).S.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Vermischen von Brenztraubensäure mit Thioglykol-

säure (Bongartz, *B.* 19, 1933; 21, 485). — Krystalle (aus absol. Aether). Schmelzp.: 109 bis 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Erwärmen mit Wasser in Thioglykolsäure und Brenztraubensäure zerlegt. Geht, durch Einleiten von Salzsäuregas, in Dithiobrenztraubenessigsäure über.

Brenztraubendithioglykolsäure (**Dithiobrenztraubenessigsäure**) $C_7H_{10}S_2O_6 = CH_3.C(CO_2H)(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Brenztraubensäure und Thioglykolsäure (Bongartz, *B.* 19, 1934; 21, 484). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 161—162°. Verliert beim Schmelzen CO_2 und CH_3SH. Leicht löslich in Wasser.

Acetessigester-Dithioglykolsäure $C_{10}H_{16}S_2O_6 = C_2H_5O.CO.CH_2.C(CH_3)(SCH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Durchleiten von trocknem Salzsäuregas durch ein Gemisch aus Acetessigester und Thioglykolsäure (Bongartz, *B.* 21, 485). — Krystallpulver. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Wird durch Erwärmen mit Natronlauge total zerlegt.

Lävulinsäurethioglykolsäure $C_9H_{14}S_2O_6 = CO_2H.CH_2.CH_2.C(CH_3)(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas durch ein Gemisch aus Lävulinsäure und Thioglykolsäure (Bongartz, *B.* 21, 485). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°. Beständig gegen Alkalien.

Dithioglykolsäure (**Disulfidglykolsäure**) $C_4H_6S_2O_4 = \begin{matrix} SCH_2.CO_2H \\ \vert \\ SCH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von thioglykolsaurem Kalium mit Jod; beim Durchleiten von Luft durch eine, mit etwas Eisenchlorid versetzte, Lösung von thioglykolsaurem Kalium (Claesson, *B.* 14, 410). Beim Kochen von Rhodaninsäure $SH.CH_2.CO.S.CN$ mit Kalilauge (Ginsburg, Bondzynski, *B.* 19, 114). — Blättchen und Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 188. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von $KMnO_4$ glatt zu Sulfoessigsäure oxydirt. Wird von Zn und H_2SO_4 zu Thioglykolsäure reducirt. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisiren schwer; das Blei- und Silbersalz sind Niederschläge. — $K.C_4H_5S_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $K_2.C_4H_4S_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinisch, in H_2O leicht löslich (G., B.). — $Ba.C_4H_4S_2O_4 + 4H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch wenig Alkohol, amorph niedergeschlagen, wird aber bald krystallinisch (Cl.). — $Ag.C_4H_5S_2O_4$. Niederschlag, erhalten aus der freien Säure mit $AgNO_3$ (G., B.).

Der **Aethylester**, aus der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, ist dickflüssig, von unangenehmem Geruche und siedet bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung (Claesson, *B.* 14, 411). Mit alkoholischem Ammoniak liefert er ein krystallisirtes, bei 155° schmelzendes Amid.

Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4 = S(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von chloressigsaurem Ammoniak in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols mit einer alkoholischen Lösung von $(NH_4)_2S$ (Schulze, *Z.* 1865, 73). Beim Kochen von (2 g) Acetessigestersulfid $C_{12}H_{18}SO_6$ mit einer konc. wässerigen Lösung von (3 g) KOH (Schönbrodt, *A.* 253, 200). — *D.* Man kocht chloressigsaures Calcium acht Stunden lang mit überschüssigem $Ca(SH)_2$ (durch Sättigen von Kalkmilch mit H_2S bereitet), unter Einleiten eines schwachen H_2S-Stromes. Man fällt mit CO_2 und reinigt das Calciumsalz durch Auflösen in heifsem, starkem Alkohol (Schreiber, *J. pr.* [2] 13, 472). Um die Säure zu gewinnen, fällt man das rohe Ammoniaksalz mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Man versetzt eine möglichst koncentrirte wässerige Lösung von chloressigsaurem Natrium mit der entsprechenden Menge frisch bereiteten Natriumsulfids, gelöst in der kleinsten Menge Wasser, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Wendet man das erste Mal nur wenig Aether an, so können zunächst die Verunreinigungen entfernt werden (Lovén, *B.* 17, 2818; vgl. Andreasch, *B.* 12, 1390). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 129°. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 187. Löslich in 2,37 Thln. Wasser bei 18°. Leicht löslich in Alkohol. Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Sulfodiessigsäure $C_4H_6SO_6$, neben etwas Oxalsäure. Wird von HJ, im Rohr, zu Essigsäure reducirt (Schulze, *Z.* 1866, 184).

Salze: Schulze, *Z.* 1865, 77. — Das saure Ammoniaksalz bildet oktaëdrische Krystalle. — Das neutrale Ammoniaksalz bildet zerfliefsliche Prismen, die aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, gefällt werden. — $K.C_4H_5SO_4$. In Wasser viel schwerer löslich, als das neutrale Salz. — $K_2.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Zerfliefsliche Prismen, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_4H_4SO_4$. Krystalle, löslich in 48,6 Thln. Wasser bei 21° (Schreiber). — $Ba.C_4H_4SO_4$. Krusten, ziemlich schwer löslich. — $Ba.C_4H_4SO_4 + 5H_2O$ (Schulze, *Z.* 1866, 184). — $Zn.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in Wasser.

— $Pb.C_4H_4SO_4$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen. — $Pb.C_4H_4SO_4 + PbO$. Krystallinisch. — $Cu.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (S., *Z.* 1866, 184). — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Flockiger, fein krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_{10}SO_4 = C_4H_4SO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* 273, 69). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 135° bei 11 mm.

Diäthylester $C_8H_{14}SO_4 = C_4H_4SO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHULZE). Aus Chloressigester und alkoholischem KHS (WISLICENUS, *A.* 146, 153). — Siedep.: 267—268° (kor.). Es gelang HEINTZ (*A.* 140, 226) nicht, in dem Ester den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen.

Anhydrid $C_4H_4SO_3 = S\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle O$. *B.* Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid (A., B., *A.* 273, 68). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 102°. Siedep.: 158° bei 10 mm. Schwer löslich in warmem Aether und kaltem $CHCl_3$, leicht in warmem $CHCl_3$.

Chlorid $C_4H_4Cl_2SO_2 = S(CH_2.CO.Cl)_2$. *B.* Aus der Säure und (2 Mol.) PCl_5 (A., B., *A.* 273, 69). — Flüssig.

Sulfondiessigsäure $C_4H_6SO_6 = (CO.OH.CH_2)_2.SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure durch $KMnO_4$ (LOVÉN, *B.* 17, 2819). — *D.* Man neutralisirt $^1/_3$ der Thiodiglykolsäure mit Natron und versetzt diesen Theil abwechselnd mit $KMnO_4$ und dem Rest der Thiodiglykolsäure, so dass die Reaktion stets möglichst neutral bleibt. Dann filtrirt man, koncentrirt die Lösung, fällt durch $CaCl_2$ die gebildete Oxalsäure aus und dann durch $BaCl_2$ die Sulfondiessigsäure. Das Baryumsalz wird durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 182°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und in verdünnter H_2SO_4. Zerfällt bei 200° glatt in CO_2 und Dimethylsulfon. Beim Versetzen der Säure (oder ihres Aethylesters) mit Natriumnitrit entstehen CO_2, HCN und Schwefelsäure (LOVÉN, *B.* 18, 3241). $(CO_2H.CH_2)_2.SO_2 + 2HNO_2 = [CO_2H.C.(N.OH)]_2SO_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 2CHN + H_2SO_4 + 2H_2O$. — $Ba.C_4H_4SO_6 + 5H_2O$. Feine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Wandelt sich bald, besonders beim Erwärmen, in das Salz $Ba.C_4H_4SO_6 + H_2O$ um, das Krystallkrusten bildet und in Wasser sehr wenig löslich ist. Zerfällt von 150° an in CO_2, $BaCO_3$ und Dimethylsulfon.

Diäthylester $C_8H_{14}SO_6 = C_4H_4SO_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen der Säure mit Alkohol und Vitriolöl (LOVÉN, *B.* 17, 2821). — Dickes Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Die alkoholische Lösung giebt mit Natriumäthylat und Aether einen amorphen Niederschlag des Salzes $C_8H_{12}SO_6.Na_2$.

3. Derivate der Säuren $C_3H_6O_3$.

1. ***α-Thiomilchsäure, 2-Propanthiolsäure*** $C_3H_6SO_2 = CH_3.CH(SH).CO_2H$. *B.* Aus α-chlorpropionsaurem Natrium und KHS bei 100° (SCHACHT, *A.* 129, 1). Bei längerem Stehen einer mit H_2S übersättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber (BÖTTINGER, *A.* 188, 320). $CH_3.CO.CO_2H + 2H_2S = H_2O + S + CH_3.CH(SH).CO_2H$. Das Additionsprodukt der Thiobrenztraubensäure $C_3H_4SO_2.C_3H_4O_3$ zerfällt, beim Kochen mit HJ, in Brenztraubensäure und Thiomilchsäure (BÖTTINGER). Verhalten der Milchsäure gegen P_2S_5: BÖTTINGER, *B.* 11, 1353. Wurde zuerst von LOVÉN (*J. pr.* [2] 29, 367) rein dargestellt. — *D.* Man sättigt wässerige Brenztraubensäure, in gelinder Wärme, mit H_2S, setzt konc. HCl hinzu und dann Zink. Sobald die Flüssigkeit sich, beim Abkühlen, nicht mehr trübt, wird sie mit Aether ausgeschüttelt (LOVÉN). — Man giefst überschüssiges Ammoniumsulfhydrat in eine Röhre, stellt eine mit Brenztraubensäure gefüllte Röhre hinein, schmilzt zu und erhitzt zwei Stunden lang auf 110° (BÖTTINGER, *B.* 18, 486). — Unangenehm riechendes Oel. Lässt sich im Vakuum destilliren. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Färbt sich durch Eisenchlorid vorübergehend blau. Wird durch mehr Eisenchlorid oder durch Jod zu Dithiodilaktylsäure $C_6H_{10}S_2O_4$ oxydirt. Diese Oxydation erfolgt auch an der Luft, besonders in Gegenwart einer Spur eines Eisen- oder Kupfersalzes. Giebt mit überschüssigem Kupfervitriol eine tief violette Lösung.

Salze: LOVÉN. — $Ba(C_3H_5O_2S)_2$ (bei 130°). Gummiartig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2Hg$. Wird durch Sättigen der Säure mit HgO dargestellt. — Kleine, glänzende Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Reagirt sauer. Giebt mit $FeCl_3$ oder $CuSO_4$ keine Färbungen. — $(CO_2K.C_2H_4.S)_2Hg + xH_2O$. Feine, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(CO_2.C_2H_4.S)_2Hg + 2^1/_2H_2O$. Kleine, schwer lösliche Krystalle. — $C_3H_4O_2S.Pb$. Voluminöser, gelber, dann grauweifs werdender Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_3Bi$. Niederschlag. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2.Cu_2$. Kupfersalze ($CuSO_4$) geben mit überschüssiger Thiomilchsäure eine farblose Lösung, die Dithiodilaktylsäure enthält,

und aus welcher das Salz $(C_3H_5O_2S)_2Cu_2$ sich als ein gelber, krystallinischer Niederschlag absetzt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und verdünnter H_2SO_4, löst sich aber, unter Zersetzung, in verdünnter HCl. Löslich in Alkalien. — $CO_2H.C_2H_4.SAg$. Die freie Säure giebt mit $AgNO_3$ einen gelben, weichen Niederschlag, der beim Auswaschen hart wird. Unlöslich in Wasser und verdünnter HNO_3. Löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien, unter Bildung von gelben, amorphen, leicht löslichen Doppelsalzen, aus welchen verdünnte HNO_3 wieder das Salz $C_3H_5O_2S.Ag$ ausfällt. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2Pt$. Grünlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $PtCl_4$. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Natron und Soda.

Aethylester $C_5H_{10}O_2S = SH.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Erwärmen der Säure mit Alkohol und wenig H_2SO_4 (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 372). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser. — $(S.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)_2Cu_2$. Gelbliches Pulver, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupfervitriollösung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; leicht löslich in heifsem Alkohol.

α-**Dithiodilaktylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 = \begin{matrix} S.CH(CH_3).CO_2H \\ \vdots \\ S.CH(CH_3).CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von *α*-Thiomilchsäure durch Jod, Eisenchlorid oder Kupferoxydsalze (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 372). Wurde von SCHACHT und BÖTTINGER bei der Darstellung von *α*-Thiomilchsäure erhalten und für diese Säure gehalten (s. *α*-Thiomilchsäure). — *D.* Man kocht 1 Thl. *α*-Chlorpropionsäureäthylester zwei Tage lang mit 2 Thln. KHS am Kühler, neutralisirt mit Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann mit Bleizucker und NH_3. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure in Aether aufgenommen und abermals in das Bleisalz übergeführt (BÖTTINGER, *A.* 196, 103; vgl. SCHACHT). — Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Sulfopropionsäure oxydirt (SCH.); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp. H_2SO_4), CO_2 und Essigsäure (B.). Wird durch Zn + HCl oder durch Natriumamalgam glatt in *α*-Thiomilchsäure übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung, in CO_2, H_2S und Essigsäure (BÖTTINGER, *B.* 16, 1047).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 196, 105. — $(NH_4)_2.C_6H_8S_2O_4$. Rhomboëdrische Krystalle (LOVÉN). — $K_2.C_6H_8S_2O_4 + 2H_2O$. Vierseitige, verwachsene Krystalle. — Ba.Ā (bei 125°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (S.). — Zn.Ā (bei 115°). Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_6H_8S_2O_4.PbO$ (?). Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8S_2O_4$. Amorpher Niederschlag (S.).

α-**Thiodilaktylsäure** $C_6H_{10}O_4S = \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ S \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben *α*-Thiomilchsäure, beim Kochen von *α*-chlorpropionsauren Alkalien mit KHS (SCHACHT, *A.* 129, 4; BÖTTINGER, *A.* 196, 106). Bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von brenztraubensaurem Kalium (BÖTTINGER, *B.* 12, 1425). Bei der Einwirkung von *α*-chlorpropionsaurem Kalium auf basisch-*α*-thiomilchsaures Kalium (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 373). — *D.* Man behandelt eine mit Kali neutralisirte Lösung von *α*-Chlorpropionsäure mit KHS, fällt mit $BaCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2SO_4 (L.). — Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 125° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert. Wird von verdünnter Salpetersäure in *α*-Sulfodipropionsäure $C_6H_{10}SO_6$ übergeführt. Beim andauernden Behandeln des Blei- oder Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht *α*-Thiomilchsäure (BÖTTINGER).

$K.C_6H_9O_4S$. Krystallisirt schwer. Zerfliefslich (S.). Thiomilchsaures Kalium ist nicht zerfliefslich (BÖTTINGER). — $Ba(C_6H_9O_4S)_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich (S.). Wird aus der Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Erhält man die Lösung einige Zeit im Sieden, so fällt das Salz als ein körnig-krystallinisches Pulver nieder und löst sich dann erst in 1000 Thln. Wasser (L.) — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag, etwas löslich in Wasser. Verwandelt sich bald in glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser ganz unlöslich sind (L.). — Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich (B.).

α-**Aethylsulfonpropionsäure** $C_5H_{10}SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von *α*-Chlorpropionsäureäthylester mit äthylsulfinsaurem Natrium und Alkohol (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 994). — Dickes Oel. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 200° in CO_2 und Diäthylsulfon $SO_2(C_2H_5)_2$.

Aethylester $C_7H_{14}SO_4 = C_4H_9SO_2.CO_2.C_2H_5$. Erstarrt nicht bei —10° (R. O., W. O.). Mischbar mit Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-**Sulfondipropionsäure** $C_6H_{10}SO_6 = SO_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Bei der Oxydation von *α*-Thiodilaktylsäure mit $KMnO_4$ (LOVÉN, *B.* 17, 2822). Der Diäthylester entsteht aus

dem Diäthylester der Sulfodiessigsäure mit Natriumäthylat und Methyljodid (LOVÉN, *B.* 17, 2822). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 155—156°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, bei der trocknen Destillation. Diäthylsulfon. — Das Baryumsalz ist amorph und leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}SO_6 = C_6H_8SO_6(C_2H_5)_2$. Flüssig (LOVÉN).

Cystin $C_6H_{12}N_2S_2O_4 = [S.C(CH_3)(NH_2).CO_2H]_2$. *V.* Als Harnstein oder Harnsediment (Harngries) (WOLLASTON, *A. ch.* [1] 76, 22). Bei einer Nierenentzündung fand sich Cystin dauernd im Harn, meist aufgelöst und beim Stehen als Bodensatz sich abscheidend (TÖL, *A.* 96, 247). In der Rindsniere (CLOËTTA, *A.* 99, 299). In typhoser Leber (SCHERER, *J.* 1857, 561). — *D.* Man löst Cystinharnsteine in Ammoniak (Unterschied von Harnsäure-Harnsteinen) und verdunstet an der Luft, oder man löst in Kalilauge und fällt die Lösung mit Essigsäure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 23, 328). — Abscheidung und Bestimmung des Cystins: NIEMANN, *A.* 187, 101. Um gelöstes Cystin abzuscheiden, fällt man es (durch Benzoylchlorid und Natronlauge) als Benzoylderivat (BAUMANN, *H.* 12, 254; *B.* 21, 2750). — Sechsseitige Blättchen oder rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in starken Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren, aber nicht durch Mineralsäuren fällbar. Stark linksdrehend (KÜLZ, *B.* 15, 1401). Für die Lösung in HCl von 11,2% ist $[\alpha]_D = -205,9^0$ (MAUTHNER, *H.* 7, 225). Entwickelt beim Kochen mit Baryt, nur Ammoniak (HOPPE, *H.* 5, 330). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Barytwasser, in NH_3, H_2S und Brenztraubensäure (resp. CO_2, Oxalsäure und Uvitinsäure) (BAUMANN, *B.* 15, 1734). $C_6H_{12}N_2S_2O_4 + 2H_2O = 2C_3H_4O_3 + 2NH_3 + H_2S + S$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Brenztraubensäure (DEWAR, GAMGEE, *H.* 5, 329). Auch beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht Brenztraubensäure (?). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schwefelsäure. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Cysteïn $C_3H_7NSO_2$. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150°, NH_3, CO_2, H_2S und eine stickstoffhaltige Säure (MAUTHNER, *B.* 17, 293; 18, 451). Wird von konc. HJ erst bei 135° theilweise angegriffen, unter Bildung von Cysteïn; oberhalb 140° wird aller Stickstoff als NH_3 abgeschieden (BAUMANN, *H.* 8, 305). Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* 1870, 814). Liefert mit KCNO das Harnstoffderivat $C_8H_{10}N_4S_2O_4$. — Cystin bildet mit Mineralsäuren und Basen krystallisirte Verbindungen.

Cysteïn $C_3H_7NSO_2 = CH_3.C(NH_2)(SH).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Zinn in eine salzsaure Lösung von Cystin (BAUMANN, *H.* 8, 300). Die durch H_2S entzinnte Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit NH_3 gefällt. — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure. Die wässerige Lösung oxydirt sich, schon an der Luft, zu Cystin. Dieselbe wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt: diese Färbung verschwindet aber rasch, indem das Cysteïn in Cystin übergeht. Viel schwächer linksdrehend als Cystin. — Das Hydrochlorid krystallisirt und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $2C_3H_7NSO_2 + 3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus salzsaurem Cysteïn und $HgCl_2$ (BRENZINGER, *H.* 16, 557).

Aethylcysteïn $C_5H_{11}NSO_2 = C_3H_6NO_2.S.C_2H_5$. *B.* Aus dem Quecksilberchloridsalze des Cysteïns mit C_2H_5J (und Alkohol) (BRENZINGER, *H.* 16, 563). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—228°. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D = -28^0 18'$. Verbindet sich mit HCl. Beim Kochen mit Natronlauge entweichen NH_3 und Aethylmerkaptan.

2. ***β-Thiomilchsäure, 3-Propanthiolsäure*** $C_3H_6O_2S = HS.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Jodpropionsäure und KHS. Wird leichter rein erhalten durch Behandeln von β-Dithiodilaktylsäure mit Zn + HCl (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 376). Beim Kochen von Imidocarbamin-β-Thiomilchsäure mit Barytwasser (ANDREASCH, *M.* 6, 835). $NH:C(NH_2)S.CH_2.CH_2.CO_2H = C_3H_6SO_2 + CN.NH_2$. Aus dem Chlorid der β-Sulfochlorpropionsäure $SO_2Cl.C_2H_3Cl.COCl$ mit Sn + HCl (ROSENTHAL, *A.* 233, 32). — Unangenehm (aber anders als α-Thiomilchsäure) riechende Flüssigkeit. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft, in Gegenwart von Kupferoxydsalzen, viel leichter zu Dithiodilaktylsäure als α-Thiomilchsäure. Wird durch Eisenchlorid gebläut. Mit viel $CuSO_4$ entsteht ein lichtvioletter Niederschlag, der bald schmutzig grün wird. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2Hg$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2.Cu_2$. Kupfervitriol und freie β-Thiomilchsäure (im Ueberschuss) geben einen gelben, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen weifs und krystallinisch wird. Unlöslich in Wasser, löslich in Natron und Soda.

β-Aethylsulfonpropionsäure $C_5H_{10}SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von β-Jodpropionsäure und äthylsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 995). Nach dreistündigem Erhitzen wird der Alkohol verjagt,

der Rückstand mit HCl übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Glasglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-**Dithiodilaktylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 + \begin{matrix} S.CH_2.CH_2.CO_2H \\ S.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von *β*-Thiomilchsäure mit Eisenchlorid (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 377). — Dünne, silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154—155° (ANDREASCH, *M.* 6, 836). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

4. Derivate der Säuren $C_4H_8O_3$.

1. ***α-Thiooxybuttersäure, 2-Butanthiolsäure*** $C_4H_8O_2S = CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$. *B.* Aus *α*-Brombuttersäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *Bl.* 30, 507). — Widerlich riechende, zähe Masse. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser wenig löslich und unlöslich in Alkohol.

α-**Thiodibuttersäure** $C_8H_{14}SO_4 = S[CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von *α*-Brombuttersäureäthylester in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. K_2S und 1 Mol. KHS (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 102). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol, fällt mit $BaCl_2$ und zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 105°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in schwefelsäurehaltigem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Sulfodibuttersäure $C_8H_{14}SO_6$ oxydirt. — $Ba.C_8H_{12}SO_4$. Fast unlösliche Krystallkörner.

Sulfondibuttersäure $C_8H_{14}SO_6 = SO_2[CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus dem Diäthylester der Sulfondiessigsäure $[(CO_2.C_2H_5).CH_2]SO_2$, Natriumäthylat und Aethyljodid bei 120—130° (LOVÉN, *B.* 17, 2824). Man verseift den Diäthylester durch Barytwasser, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Thiodibuttersäure $C_8H_{16}SO_4$ mit $KMnO_4$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 104). — Oktaëder. Schmelzp.: 152°.

2. ***4-Butanthiolsäure*** $C_4H_8O_2S = HS.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$.

4-(*γ*-)**Thiodibuttersäure** $C_8H_{14}SO_4 = S(CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils $S(C_3H_6.CN)_2$ mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 23, 2493). — Flache Krystalle (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 99°.

γ-**Dithiodibuttersäure** $C_8H_{14}S_2O_4 = [-S.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen des Amids $[-S.C_3H_6.CO.NH_2]_2$ mit konc. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 23, 2490). — Flache Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 108—109°.

4-Sulfondibuttersäure $C_8H_{14}SO_6 = SO_2(CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Versetzen von 4-thiodibuttersaurem Natrium mit einer fünfprocentigen Chamäleonlösung (BLANK, *B.* 25, 3041). — Große, atlasglänzende Blätter aus verd. HCl). — $Ag_2.C_8H_{12}SO_6$. Gallerte; wird beim Kochen krystallinisch.

3. ***Thiooxyisobuttersäure, Methyl-2-Propanthiolsäure*** $C_4H_8O_2S = (CH_3)_2.C(SH).CO_2H$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben dem Ester der Thiodiisobuttersäure, aus Bromisobuttersäureäthylester und alkoholischem Schwefelkalium (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 109). Man verseift das Produkt mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht der Ester der Thiooxyisobuttersäure in Lösung, während die Thiodiisobuttersäure, als Kaliumsalz, in der wässerigen Lösung verbleibt. — Unangenehm riechendes Oel. Die wässerige Lösung wird durch wenig (säurefreies) Eisenchlorid tief purpurroth gefärbt und wird dann nach einiger Zeit farblos. Setzt man nun Alkali hinzu, so wird die Lösung allmählich roth.

Aethylester $C_6H_{12}O_2S = C_4H_7O_2S.C_2H_5$. — $(C_6H_{11}O_2S)_2Cu_2$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Aethylesters mit wässeriger Kupfervitriollösung (LOVÉN). Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; fast unlöslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Thiodiisobuttersäure $C_8H_{14}O_4S + H_2O = S[C(CH_3)_2.CO_2H]_2 + H_2O$. *B.* Siehe Thiooxyisobuttersäure. Die Lösung des Kaliumsalzes wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, die in den Aether übergegangene Säure an Baryt gebunden und das auskrystallisirte Baryumsalz durch H_2SO_4 zerlegt (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 106). — Ziemlich große Tafeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Nicht besonders leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, unlöslich in Schwefelsäure von 20%. Wird von $KMnO_4$ zu Sulfodiisobuttersäure oxydirt. — $Ba.C_8H_{12}O_4S + 2H_2O$. Gypsähnliche Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser.

Dithiodiisobuttersäure $C_8H_{14}S_2O_4 = S_2[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Thiooxyisobuttersäureäthylester mit

einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 110). $4SH.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5 + 2CuSO_4 = [S.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5]_2Cu_2 + C_8H_{12}S_2O_4(C_2H_5)_2 + 2H_2SO_4$. Man verdunstet die ätherische Lösung, verseift den Rückstand durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol und säuert die Lösung an. — Silberglänzende, dünne Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Natriumamalgam zu Thiooxyisobuttersäure reducirt.

α-Sulfondiisobuttersäure $C_8H_{14}SO_6 = SO_2[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von α-Sulfondipropionsäureester $SO_2[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]$ mit Natriumäthylat und Methyljodid (LOVÉN, *B.* 17, 2824). Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Thiodiisobuttersäure $C_8H_{14}SO_4$ mit $KMnO_4$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 108). — Glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 182—186°. — $C_8H_{12}SO_6.Ba + 3H_2O$. Feine, glasglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

5. Derivate der Säuren $C_5H_{10}O_3$.

α-Thiooxyisovaleriansäure, 2-Methyl-3-Butanthiolsäure (4) $C_5H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(SH).CO_2H$. *B.* Aus α-Bromisovaleriansäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *Bl.* 30, 507). — Gleicht ganz der α-Thiooxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$.

Thiodiisovaleriansäure $C_{10}H_{18}SO_4 = S[CH(CO_2H).CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Bromisovaleriansäureäthylester mit alkoholischem Schwefelkalium (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 113). — Glänzende Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schmilzt in heifsem. Fast unlöslich in schwefelsäurehaltigem Wasser.

Sulfondiisovaleriansäure $C_{10}H_{18}SO_6 = SO_2[CH(CO_2H).CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Thiodiisovaleriansäure mit $KMnO_4$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 114). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Natriumäthylat mit (1 Mol.) Sulfondiessigester $SO_2(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ und sofort mit (2 Mol.) Isopropyljodid und Erhitzen des Gemenges auf 120° entsteht der Diäthylester der Sulfondiisovaleriansäure (LOVÉN). — Flüssig. — $Ba.C_{10}H_{16}SO_6 + 7H_2O$. Seideglänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

3. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Thiobrenztraubensäure $C_3H_4O_2S.C_3H_4O_3$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in Brenztraubensäure fällt ein Pulver $C_6H_8O_5S$ heraus (BÖTTINGER, *A.* 188, 325). — Schmilzt unter Zersetzung bei 87°. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von H_2S und Brenztraubensäure. Beim Kochen mit HJ wird Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$ gebildet.

2. Säure $C_4H_6SO_2$.

Aethylderivate $C_6H_{10}SO_2$. a. ***β-Thioäthylcrotonsäure*** $\begin{matrix} C_2H_5.S.C.CH_3 \\ H.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der β-Chlorcrotonsäure (Schmelzp.: 94,5°) mit C_2H_5SNa und absol. Alkohol (AUTENRIETH, *A.* 254, 235). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in CO_2 und $C_3H_5.S.C_2H_5$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl wird Merkaptan abgespalten. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

b. ***Thioäthylisocrotonsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C.S.C_2H_5 \\ H.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der β-Chlorisocrotonsäure mit $C_2H_5.SNa$ und absol. Alkohol (AUTENRIETH, *A.* 254, 234). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 91—92°, dabei in CO_2 und $C_2H_5.S.C_3H_5$ zerfallend. Unlöslich in Wasser, löslich in 5 Thln. Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl wird Merkaptan abgespalten. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet, beim Kochen mit Wasser, Ag_2S ab.

β-Aethylsulfonisocrotonsäure $C_6H_{10}SO_4 = \begin{matrix} CH_3.C.SO_2.C_2H_5 \\ H\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus (1 Mol.) β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester mit (2½—3 Mol.) konc. Natronlauge, in der Kälte (AUTENRIETH, *A.* 259, 352). $(C_2H_5.SO_2)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_6H_9SO_4.K + H_2O + C_2H_5.SO_2.K + C_2H_5.OH$. Aus β-chlorisocrotonsaurem und äthylsulfinsaurem Natrium, gelöst in

Wasser, bei 140—150° (A.). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Wasser). Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei längerem Erhitzen mit Natron wird Aethylsulfinsäure abgespalten. Vereinigt sich nicht mit Brom. — $Ag.C_6H_9SO_4$. Grofse Tafeln.

Aethylester $C_8H_{14}SO_4 = C_6H_9SO_4.C_2H_5$. *B.* Beim Abdampfen einer Lösung von β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem NH_3 (Autenrieth). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

4. Thioderivat der Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

1. Thioglyoxylsäure $C_4H_4O_5S$. *B.* Eine koncentrirte Lösung von Calciumglyoxylat wird mit H_2S gesättigt und nach einigem Stehen mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist $Ca.C_4H_2O_5S + 3H_2O$. Er ist amorph, in Wasser reichlich löslich und zersetzt sich beim Kochen damit (Debus, *A.* 126. 143). — H_2S in Glyoxylsäure geleitet, scheidet, nach längerem Stehen, den Körper $C_4H_4O_5S$ in Nadeln aus. Derselbe schmilzt bei 78—82° und löst sich äufserst leicht in kaltem Wasser (Böttinger, *A.* 198, 212). Leitet man H_2S, bei Gegenwart von Silberoxyd, in Glyoxylsäure, so scheidet sich beim Verdampfen der, mit Wasser erschöpften und vom Schwefelsilber filtrirten, Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, das allmählich harzig erstarrt. Der in NH_3 unlösliche Theil dieses Harzes entspricht der Formel $(C_2H_3S_2O)_x$ (?); er ist unlöslich in CS_2, Aether, Benzol. In dem wässerigen Filtrat vom gelben Oel befinden sich hauptsächlich Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und daneben Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$ (Böttinger, *A.* 198, 211).

2. Diäthylthiopropionsäure $C_7H_{14}S_2O_2 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Bei ½ stündigem Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Mol. Brenztraubensäure und 2 Mol. Merkaptan (Brenzinger, *H.* 16, 585). — Uebelriechendes Oel. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Ammoniakalische Silberlösung scheidet aber, beim Erwärmen, Merkaptan ab.

3. Säure $C_5H_{10}S_2O_2 = CH_3.C(SH)_2.CH(CH_3).CO_2H$.

α-**Methyl-β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester** $C_{11}H_{22}S_2O_6 = (C_2H_5SO_2)_2.C(CH_3)CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von Dithioäthylbuttersäureäthylester (dargestellt aus Methylacetessigester und $C_2H_5.SH$) mit angesäuertem $KMnO_4$ (Autenrieth, *A.* 259, 370). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Natron wirkt in der Kälte nicht ein.

4. Säure $C_6H_{12}S_2O_2 = CH_3.C(SH)_2.CH(C_2H_5).CO_2H$.

α-**Aethyl-β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester** $C_{12}H_{24}S_2O_6 = CH_3.C(C_2H_5.SO_2)_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von α-Aethyl-β-Dithioäthylbuttersäureäthylester (dargestellt aus Aethylacetessigester und Aethylmerkaptan) mit angesäuertem $KMnO_4$ (Autenrieth, *A.* 259, 368). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von kalter konc. Kalilauge nicht verändert.

5. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Thiooxalsäure $C_2H_2SO_3$.

Diäthylester $C_6H_{10}SO_3 = C_2H_5S.C_2O_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Aethyloxalsäurechlorid und Merkaptan bei 0° (Morley, Saint, *Soc.* 43, 400). Man erhitzt das Gemenge am Kühler und fraktionnirt hierauf. — Flüssig. Siedep.: 217° (kor.). Spec. Gew. = 1,1446 bei 0°. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in Oxalsäure, Alkohol und Merkaptan. Mit 1 Mol. alkoholischen Kalis entstehen Merkaptan und Oxalsäuremonoäthylester. Trockenes Ammoniak bewirkt Spaltung in Merkaptan und Oxaminsäureester.

2. Derivate der Säuren $C_4H_6O_4$.

1. **Dithiobernsteinsäure** $C_4H_6S_2O_2 = C_2H_4(CO.SH)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Bernsteinsäurediphenylester mit einer Lösung von krystallisirtem Kaliumsulfhydrat in absolutem Alkohol (Weselsky, *B.* 2, 520). — Das Kaliumsalz $K_2.C_4H_4O_2S_2$

bildet mikroskopische Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen. Die freie Thiobernsteinsäure existirt nicht. Versetzt man das Kaliumsalz mit HCl, so entweicht H_2S, und die Flüssigkeit enthält **Thiobernsteinsäureanhydrid** (**Sulfosuccinyl**) $C_4H_4O_2S = \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!S$, das durch Aether ausgezogen werden kann. **Sulfosuccinyl** wird leichter erhalten durch Destillation eines innigen Gemisches von 1 Thl. Bernsteinsäure mit 1 Thl. P_2S_5 (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 333). Man fraktionnirt das (filtrirte) Destillat im Vakuum. — **Sulfosuccinyl** bildet grofsblätterige Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 31°. Siedep.: 130° bei 20 mm. Giebt mit Kupfervitriol sofort einen Niederschlag von CuS. Wird von Natriumamalgam zu $CHS.C_2H_4.CO_2H$ (?) reducirt. Liefert mit Anilin Succinanilid $C_4H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$ (ZANETTI, *G.* 19, 118). Mit Phenylhydrazin entstehen die Derivate $C_{10}H_{12}N_2SO_2$ und $C_{10}H_{10}N_2O_2$.

Diäthylester $C_8H_{14}S_2O_2 = C_4H_4S_2O_2(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von 42 g Diphenylsuccinat $C_4H_4O_4(C_6H_5)_2$ mit 30 g $C_2H_5.SNa$ und absolutem Aether (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 469). Man versetzt mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab, wäscht dieselbe mit Wasser, trocknet und destillirt sie. — Lauchartig riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 269—271°.

2. **Säure** $HS.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$. **Thiacetsäure-Acetessigester** $C_8H_{12}SO_4 = CH_3.CO.S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Thiacetamidacetessigsäureäthylester-Hydrobromid (dargestellt aus γ-Bromacetessigsäureester und Thiacetamid) mit (6 Thln.) Wasser (STEUDE, *A.* 261, 42). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 155° bei 15 mm. Vitriolöl spaltet in Essigsäure und einen Körper $C_6H_8SO_2$ (s. u.).

Körper $C_6H_8SO_2$ oder $C_{12}H_{16}S_2O_4$. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen von Thiacetsäureacetessigsäureäthylester (s. o.) mit dem gleichen Vol. Vitriolöl (STEUDE, *A.* 261, 43). $C_8H_{12}SO_4 = CH_3.CO_2H + C_6H_8SO_2$. Man presst den, nach einiger Zeit gebildeten, Niederschlag auf Thon ab, krystallisirt ihn aus Alkohol um und löst ihn in Aether. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Natron aus und verdunstet sie dann. Entsteht auch aus Bromacetessigester und einer wässerigen Lösung von NaHS (ST.). — Sehr feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol und Aether.

Acetessigestersulfid (**Thiacetessigester**) $C_{12}H_{18}SO_6 = S\left(CH\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right)_2 = S[O.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) SCl in ein Gemisch aus (2 Mol.) trockenem Natriumacetessigster und Benzol (BUCHKA, *B.* 18, 2092). $2CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2ClS = C_{12}H_{18}SO_6 + NaCl + S$. Entsteht auch aus (2 Mol.) Acetessigsäureäthylester (vermischt mit demselben Volumen $CHCl_3$) und (1 Mol.) Cl_2S (DELISLE, *B.* 22, 306). Beim Kochen von (25 g) Kupferacetessigester mit (2,5 g) Schwefel und Benzol (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 197). Aus Acetessigester und Thionylchlorid (MICHAELIS, PHILIPS, *B.* 23, 559). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen, bei 75—78° (SPRAGUE, *Soc.* 59, 331). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Thiodiglykolsäure $CO_2H.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. Liefert mit Phenylhydrazin Thiomethylphenylpyrazolon, Bisphenylmethylpyrazolon, einen Körper $C_{10}H_9N_2SO$ und Methylphenylpyrazolonketophenylhydrazon $C_6H_5.N\begin{matrix}CO.C:N_2H.C_6H_5\\N:\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. — $Na_2.C_{12}H_{16}SO_6$. Pulver, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Acetessigestersulfid (B., SPR.).

3. Thiocarbacetessigsäureäthylester $C_7H_8SO_3 = C_2H_3O.C(CS).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit CS_2 und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und Auskochen des Produktes mit Alkohol (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 703). $C_6H_{10}O_3 + CS_2 + PbO = C_7H_8SO_3 + PbS + H_2O$. Aus Natriumacetessigsäureester und $CSCl_2$ (gelöst in Aether) (BERGREEN, *B.* 21, 347). — Kleine, strohgelbe Nadeln. Wird bei 152° weich und schmilzt bei 156—162°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn. Liefert mit NH_3O und Phenylhydrazin keine Derivate.

6. Thioderivate der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.

1. Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$. *B.* Aus Brombernsteinsäure und (2 Mol.) KHS, in ziemlich koncentrirter Lösung, bei 110° (CARIUS, *A.* 129, 6). — Undeutlich-krystallinische Masse. Zerfliefslich, bräunt sich bei 100°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Sulfobernstein-

säure oxydirt. — $Ba.C_4H_4SO_4$ (bei 80°). Flockiger Niederschlag. — Das Bleisalz wird aus neutralen Lösungen gefällt. Es löst sich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Voluminöser Niederschlag. Schwärzt sich leicht.

2. Thiocarbonylmalonsäure $C_4H_2SO_4 = CS.C(CO_2H)_2$. B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und $CSCl_2$ (gelöst in Aether) (BERGREEN, *B.* 21, 349). Man verseift den Ester durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, auf dem Wasserbade. — Krystallinisch. Zersetzt sich, beim Lösen in Wasser, unter Abspaltung von H_2S. — $Ag_2.C_4SO_4$. Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Diäthylester $C_8H_{10}O_4S = C_4SO_4(C_2H_5)_2$. Kleine, fleischfarbige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178° (BERGREEN).

3. Thiohydrokrokonsäure $C_5H_2SO_4$. *B.* Beim Behandeln von Krokonsäure $C_5H_2O_5$ mit Schwefelwasserstoff (LERCH, *A.* 124, 39). — *D.* Man leitet anhaltend H_2S in eine ziemlich koncentrirte, mit 2 Mol. HCl versetzte Lösung von krokonsaurem Kalium, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kali und fällt mit Alkohol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 299). — Rothgelbes Gummi, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind roth und zersetzen sich schon beim Umkrystallisiren. Das Silbersalz scheidet bald Schwefelsilber ab. In Gegenwart von Alkalien entsteht schnell Krokonsäure. — $K_2.C_5SO_4$. Lange, granatrothe Nadeln, mit grünlichem Reflex (N., B.). — $Ba(C_5SHO_4)_2$. Orangefarbener Niederschlag (L.). — $Ba.C_5SO_4 + 2H_2O$ (bei 100°). Braungelbe Flocken, die sich allmählich in rothbraune, violett schimmernde Krystalle umwandeln (N., B.). — $Pb.C_5SO_4$. Rother, unlöslicher Niederschlag.

7. Thioderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

1. Trithiocitronensäure $C_6H_8S_3O_4 = SH.CO.CH_2.C(OH.COSH).CH_2.CO.SH$.

Triäthylester $C_{12}H_{20}S_3O_4 = C_6H_5S_3O_4(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Zusammenreiben von Triphenylcitrat $C_6H_5O_7(C_6H_5)_3$ mit 3 Mol. $C_2H_5.SNa$ und absolutem Aether (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 470). — Merkaptanartig riechendes Oel. Zersetzt sich beim Destilliren, selbst im Vakuum.

2. Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4 = CH_3.CO.C\begin{cases}CS_2H\\CS.OC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{cases}$. *B.* Man erhält das Natriumsalz $C_{10}H_{13}NaS_3O_4$ beim Uebergiefsen von rohem (natriumäthylathaltigem) Natriumacetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CS_2 = C_2H_3O.CH(CS_2Na).CO_2.C_2H_5$, und dieses verbindet sich mit xanthogensaurem Natrium zu Thiorufinsäuresalz. $C_2H_3O.CH(CS_2Na).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CS_2Na = C_{10}H_{13}S_3O_4.Na + NaHS$. — Die freie Säure (aus dem Natriumsalz mit HCl gefällt) bildet dunkelorangerothe Schuppen. In Wasser kaum löslich, sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure. Letztere Lösungen zersetzen lich beim Kochen. — $Na.C_{10}H_{13}S_3O_4$. Ziegelfarbene Nadeln; beim Kochen mit Natron entweicht Alkohol, und man erhält das Natriumsalz einer orangerothen, in Wasser sehr leicht löslichen Säure.

B. Sulfonsäuren.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit organischen Säuren zu zweibasischen Sulfonsäuren, die sehr beständig sind, und deren Salze sich gröfstentheils sehr leicht in Wasser lösen. Das Schwefelsäureanhydrid lagert sich dabei meist an das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom an (HEMILIAN, *A.* 176, 1), wirkt also dem Chlor oder Brom analog. Statt Schwefelsäureanhydrid kann man bequemer das erste Chlorid der Schwefelsäure SO_3HCl anwenden, oder man erwärmt Säureanhydride mit Vitriolöl (FRANCHIMONT, *B.* 7, 26). $(C_2H_3O)_2O + H_2SO_4 = C_2H_4SO_5 + C_2H_4O_2$. Die Sulfonsäuren entstehen ferner bei der Oxydation der Thiosäuren mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 43): $CH_2(SH).CO_2H + O_3 = (SO_2.OH).CH_2.CO_2H$ und beim Kochen der substituirten Säuren mit Alkalisulfit (STRECKER, *A.* 148, 90). $CH_2Cl.CO_2H + K_2SO_3 = CH_2(SO_3K).CO_2H + KCl$. Beim Behandeln der Sulfonsäuren mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid wird CO_2 abgeschieden und eine zweibasische Sulfonsäure gebildet (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 144). $(SO_3H).CH_2.CO_2H + SO_3 = SO_3H.CH_2.SO_3H + CO_2$.

I. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Das erste Glied der Reihe — Sulfoameisensäure $(SO_3H).CO_2H$ — ist nicht bekannt.

1. Sulfoessigsäure $C_2H_4SO_5 + 1^1/_2 H_2O = SO_3H.CH_2.CO_2H + 1^1/_2 H_2O$.

B. Aus Eisessig und SO_3 (MELSENS, *A.* 52, 276). Aus Acetylchlorid und Ag_2SO_4 bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 165). Bei der Oxydation von Isäthionsäure $SO_3H.CH_2.CH_2.OH$ mit CrO_3 (CARL, *B.* 14, 64). Durch Vermischen von (2 Mol.) Essigsäureanhydrid mit 1 Mol. Vitriolöl (FRANCHIMONT, *J.* 1881, 859; vgl. dagegen BAUMSTARK, *A.* 140, 83). — *D.* Eisessig wird mit SO_3HCl auf 140° erhitzt (BAUMSTARK, *A.* 140, 81). — Chloressigsäure wird mit Kaliumsulfitlösung am Kühler gekocht, die Lösung eingedampft und mit Alkohol das rohe Sulfosalz ausgezogen. Es wird mit Alkohol und H_2SO_4 zerlegt (COLLMANN, *A.* 148, 109). Zweckmäfsiger wendet man Ammoniumsulfit an und entfernt den gebildeten Salmiak durch Kochen mit Bleioxyd (HEMILIAN, *A.* 168, 145). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten in der Kälte, in zerfliefslichen Krystallen $C_2H_4SO_5 + 1^1/_2 H_2O$; bleibt aber auch oft lange syrupartig. Hält $1 H_2O$ (FR.). Schmelzp.: 68—72° (CARL). Schmilzt gegen 75° (FRANCHIMONT, *R.* 7, 28); bei 230° entweichen CO_2 und Essigsäure. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entsteht das Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). $C_2H_2Na_2SO_5 + 3PCl_5 = CHCl(SO_2Cl).CO.Cl + PCl_3 + 2POCl_3 + 2NaCl + HCl$ (?). Beim Erhitzen des Baryumsalzes mit (1 Mol.) Brom und etwas H_2O auf 120° entsteht Dibrommethansulfonsäure.

Salze: MELSENS. — $K.C_2H_3SO_5$. Dicke, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDREASCH, *B.* 13, 1425). — $K_2.C_2H_2SO_5 + H_2O$. Nadeln und kurze Prismen. — $Ca.\bar{A} + H_2O$ (bei 240°). Krystallisirt schwer (FRANCHIMONT). — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Monokline Blättchen (HAUSHOFER, *J.* 1881, 859). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,2668 Thle. Salz (CARL). — $Pb.\bar{A}$. Krystallwarzen. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Dünne Tafeln, oder Prismen. — $2Ag.C_2H_3SO_5 + C_2H_4SO_5 + H_2O$ (FRANCHIMONT).

Monoäthylester $C_4H_8SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl durch das, in absolutem Alkohol suspendirte, Silbersalz der Sulfoessigsäure (MELSENS). — Syrup. Löslich in Wasser. — Das Silbersalz $C_2H_2O_2(C_2H_5)SO_3.Ag$ krystallisirt in Blättchen, ist zerfliefslich, schmilzt bei 100° und löst sich in absolutem Alkohol.

Diäthylester $C_6H_{12}SO_5 = C_2H_2SO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem wasserfreien Silbersalz und C_2H_5J (FRANCHIMONT, *R.* 7, 31; MANZELIUS, *B.* 21, 1550). — Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt.

Sulfochloressigsäure $C_2H_3ClSO_5 = SO_3H.CHCl.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfit erhält man das Kaliumsalz dieser Säure (RATHKE, *A.* 161, 166). Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit etwas über 1 Mol. SO_3HCl auf 140—150° (ANDREASCH, *M.* 7, 159). Bei der Oxydation von Thiohydantoïn mit $KClO_3$ und HCl (ANDREASCH). — Nadeln. Wird von NH_3 bei 100° nicht angegriffen; bei 140—150° entstehen NH_4Cl und sulfoessigsaures Ammoniak. Wird von Natriumamalgam in Sulfoessigsäure umgewandelt. Beim Erhitzen des Baryumsalzes mit (1 Mol.) Brom und etwas Wasser auf 120° entsteht Chlorbrommethansulfonsäure.

Salze: ANDREASCH. — $(NH_4)_2.C_2HClSO_5$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_2HClSO_5 + 1^1/_2 H_2O$ (RATHKE). Quadratoktaëder, in Wasser aufserordentlich löslich; zersetzt sich nicht beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver. 1 Thl. Salz löst sich bei 17,5° in 40,97 Thln. und bei 100° in 19,704 Thln. H_2O. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich nicht bei 240°. — $Ag_2.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Kleine Prismen.

Chlorid der Sulfochloressigsäure $C_2HCl_3SO_3 = (SO_2.Cl).CHCl.CO.Cl$. *B.* Aus PCl_5 und sulfoessigsaurem Natrium (SIEMENS, *B.* 6, 659). — Flüssig, Siedep.: 130—135° bei 150 mm. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglykolsäure reducirt. Zerfällt mit Wasser in Sulfoessigsäure, CO_2, HCl und $CCl_3.SO_2Cl$. Diese auffallende Reaktion kann zwar durch die Gleichung $3C_2HCl_3SO_3 + 5H_2O = 2C_2H_4SO_5 + CCl_4SO_2 + CO_2 + 5HCl$ veranschaulicht werden, es ist aber wahrscheinlicher, dass das sogenannte Chlorid der Sulfochloressigsäure ein Gemenge verschiedener Körper ist.

Disulfoessigsäure $C_2H_4S_2O_8 = (SO_3H)_2.CH.CO_2H$. Giefst man in eine 80° warme, koncentrirte Lösung von Kaliumsulfit allmählich eine koncentrirte Lösung von Chloralhydrat, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von Disulfoessigsäurealdehyd, und aus dem Filtrat erhält man, beim weiteren Abdampfen, ein Doppelsalz der Mono- und Disulfochloressigsäurealdehyde (RATHKE, *A.* 161, 154).

a. Doppelsalz des Disulfoessigsäurealdehyds $(SO_3K)_2.CH.COH + HKSO_3 + H_2O$. Krystallisirt in schwerlöslichen, sehr kleinen Krystallwarzen oder mit $2H_2O$ in

rhombischen Tafeln. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $C_2HCl_3O + 4K_2SO_3 + H_2O = [(SO_3K)_2.CH.CHO + KHSO_3] + 3KCl + K_2SO_4$. Zerfällt, beim Kochen mit K_2CO_3, in methandisulfonsaures Salz, Formiat und Sulfit: $(SO_3K)_2.CH.CHO.KHSO_3 + K_2CO_3 = CH_2(SO_3K)_2 + K.CHO_2 + K_2SO_3 + CO_2$. Beim Behandeln mit Brom oder durch Kochen mit Salzsäure wird das Kaliumsulfit zerstört, und man erhält das freie Salz: $(SO_3K)_2.CH.CHO + H_2O$, kleine Prismen, in Wasser schwer löslich. — $(S_2O_6Ba).CH.CHO + 2H_2O$. Aus dem sulfitfreien Kaliumsalz und $BaCl_2$. — Feine Nadeln.

b. Doppelsalz des Mono- und Disulfochloressigaldehyds $C_6H_{22}Cl_3K_7S_7O_{31} = [(SO_3K)_2.CCl.COH + KHSO_3] + 2[(SO_3K).CHCl.CHO + KHSO_3] + 7H_2O$. — Grofse trikline Krystalle.

Kaliumsalz des Disulfobromessigaldehyds $(SO_3K)_2.CBr.COH$. *B.* Aus dem Salze a. (s. oben) und Brom, in der Wärme (Rathke). — Nadeln. Geht, beim Aufkochen mit Kaliumsulfit, wieder in das Salz a. über. Zerfällt, beim Kochen mit K_2CO_3, in Formiat und $CHBr(SO_3K)_2$.

Acetunterschweflige Säure $C_2H_4S_2O_5 = CO_2H.CH_2.S.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung von $Na_2S_2O_3$ mit der (durch Na_2CO_3 neutralisirten) Lösung von 1 Mol. Chloressigsäure (Purgotti, *G.* 22 [1] 422). Man engt ein und fällt durch $BaCl_2$ das Baryumsalz. — $K_2.C_2H_2S_2O_5$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā. Krusten. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Wird von HCl leicht in H_2SO_4 und Thioglykolsäure zerlegt. — Ag_2.Ā. Niederschlag.

Aethylester. Das Salz $C_2H_5O.CO.CH_2.S.SO_3Na$ entsteht durch Kochen von Chloressigester (gelöst in Alkohol) und $Na_2S_2O_3$ (gelöst in Wasser) (Purgotti). — Monokline (Boeris, *G.* 22 [1] 426) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in SO_2, Na_2SO_4 und $(S.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$.

2. Sulfopropionsäuren $C_3H_6SO_5$. 1. ***α-Säure*** $CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$. *B.* Aus Propionsäure und SO_3HCl oder aus α-Chlorpropionsäure und $(NH_4)_2SO_3$ (Kurbatow, *A.* 173, 5). Beim Erwärmen von 2 Thln. Propionsäureanhydrid mit 1 Thl. Vitriolöl (Franchimont, *R.* 7, 27). — Syrup. — $(NH_4)_2.C_3H_4SO_5 + H_2O$. Spiefsige Prismen (aus verd. Alkohol) (Rosenthal, *A.* 233, 27). — $K_2.C_3H_4SO_5 + H_2O$. Kleine Körner. — $Ca.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$ wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$. Glänzende Schuppen. 100 Thle. H_2O lösen bei 18° 7,45 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol schwer löslich. — $Cd.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$. Körner (Rosenthal). — $Ag_2.C_3H_4SO_5$. Kleine Nadeln (R.).

2. ***β-Säure*** $SO_3H.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) $KClO_3$ in eine 50—60° warme Lösung von Imidocarbamin-β-Thiomilchsäure in starker Salzsäure (Andreasch, *M.* 6, 837). $NH:C(NH_2).S.CH_2.CH_2.CO_2H + Cl_6 + 4H_2O = C_3H_6SO_5 + CO(NH_2)_2 + 6HCl$. Man neutralisirt 30 g β-Jodpropionsäure mit Ammoniumcarbonat, fügt 25 g $(NH_4)_2SO_3$ hinzu und erwärmt (Rosenthal, *A.* 233, 16). Aus akrylsaurem Ammoniak und $(NH_4)HSO_3$ (Rosenthal, *A.* 233, 34). Bei der Oxydation von Akroleïnnatriumdisulfit $C_3H_4O.2NaHSO_3$ durch ammoniakalische Silberlösung (Rosenthal). — Syrup, der allmählich, über H_2SO_4, krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 68—69° (R.). Zerfliefslich. Aeufserst löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, kaum löslich in Aether, unlöslich in CS_2 und $CHCl_3$. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit PCl_5 entsteht das Chlorid $ClSO_2.CH_2.CHCl.COCl$.

Salze: Rosenthal. — $NH_4.C_3H_5SO_5$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich. — $(NH_4)_2.C_3H_4SO_5 + 4H_2O$. Strahlig-krystallinisch. — $Na_2.C_3H_4SO_5 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. — $K.C_3H_5SO_4 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $K_2.C_3H_4SO_5 + H_2O$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.C_3H_4SO_5 + 4H_2O$. Kleine Prismen. — Ca.Ā + H_2O. Kleine Krystalle. Krystallisirt auch mit $2^1/_2 H_2O$. — Sr.Ā + $5H_2O$. Prismen. — $Ba(C_3H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Prismen (A., *M.* 7, 169). — Ba.Ā + $5H_2O$. Blättchen; trimetrische Tafeln (Lüdecke, *A.* 233, 18). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° in 154,3 Thln. Wasser und in 12 Thln. siedenden Wassers (R.); 1 Thl. desselben löst sich bei 16° in 140,88 Thln. und bei 100° in 11,979 Thln. Wasser (Andreasch). Unlöslich in Alkohol. — Zn.Ā + $4H_2O$. Krystallinisch. Aeufserst löslich in Wasser. — Cd.Ā + H_2O. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pb.Ā. Körner. Kaum löslich in kaltem Wasser. — Mn.Ā + $4H_2O$. — Cu.Ā. Kleine, grüne Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5SO_5 + {}^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_3H_4SO_5 + {}^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_7H_{14}SO_5 = C_3H_4SO_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (Rosenthal, *A.* 233, 31). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Sulfochlorpropionsäure $C_3H_5ClSO_5 = SO_3H.CH_2.CHCl.CO_2H$ (?). *B.* Das Chlorid dieser Säure $ClSO_2Cl.C_2H_3Cl.COCl$ entsteht aus β-Sulfopropionsäure und PCl_5 (ROSENTHAL, *A.* 233, 28). — Beim Behandeln des Chlorids mit Sn und HCl entsteht β-Thiomilchsäure $C_3H_6SO_2$.

Diäthylester $C_7H_{13}ClSO_5 = C_3H_3ClSO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (ROSENTHAL). — Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt.

3. Sulfobuttersäuren $C_4H_8SO_5$.

1. ***α-Sulfobuttersäure*** $CH_3.CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$. *B* Aus Buttersäure und SO_3HCl oder aus α-Brombuttersäure und $(NH_4)_2SO_3$ (HEMILIAN, *A.* 176, 1). Beim Erwärmen von Buttersäureanhydrid mit Vitriolöl (FRANCHIMONT, *R.* 7, 27). — Die freie Säure ist ein Syrup. Beim Behandeln des Ba-Salzes mit PCl_5 entsteht das Chlorid der α-Chlorbuttersäure. — $Ca.C_4H_6SO_5 + 2H_2O$ wird aus der gesättigten Lösung in 50 procentigem Alkohol, durch Aether, in langen, feinen Nadeln gefällt (charakteristisch). Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 7,11 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A} + 5H_2O$. Vierseitige Prismen. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Amorph. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$. Amorpher blaugrüner Firniss. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Grofse quadratische Prismen. Unlöslich in Alkohol. Die wässerigen Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieselbe Sulfobuttersäure (?) entsteht beim Erhitzen von Crotonsäure mit $KHSO_3$ oder $NH_4.HSO_3$ auf 130° (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 483). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol.

2. ***β-Sulfobuttersäure*** $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Chlorbuttersäureester und $(NH_4)_2SO_3$ (HEMILIAN). Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in eine 40—50° warme wässerige Lösung von butanoldisulfonsaurem Baryum $CH_3.CH(SO_3Ba).CH_2.CH(OH).SO_3Ba_{\frac{1}{2}}$ (HAUBNER, *M.* 12, 546). — Durchsichtige, zerfliefsliche Gallerte. Das Baryumsalz liefert, beim Schmelzen mit KOH, Essigsäure und H_2SO_4. — $Ba.C_4H_6SO_5 + H_2O$. Firniss. Wird, durch Alkohol, aus der wässerigen Lösung pulverig gefällt. — Auch die Ca-, Pb- und Zn-Salze sind leicht lösliche Firnisse.

3. ***α-Sulfoisobuttersäure*** $(CH_3)_2.C(SO_3H).CO_2H$. *B.* Aus Isobuttersäure und SO_3HCl bei 100° (ANDREASCH, *M.* 8, 413). Beim Behandeln von Imidocarbamin-Thioisobuttersäureanhydrid $NH:C\left\langle\begin{matrix}S\ .\ C(CH_3)_2\\ NH.CO\end{matrix}\right.$ mit $KClO_3 + HCl$ (ANDREASCH). — $Na_2.C_4H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, seidenglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Haarfeine Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 16° in 22,3 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Durch Behandeln von α-Bromisobuttersäure mit $(NH_4)_2SO_3$ entsteht eine ***isomere Sulfoisobuttersäure*** (ANDREASCH, *M.* 8, 414). — $Ba.C_4H_6SO_5 + 2H_2O$. Breite, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4. Säuren $C_5H_{10}SO_5$.

1. ***Sulfoisovaleriansäure.*** *B.* Aus Isovaleriansäure und SO_3HCl bei 100—150° (VARDA, *G.* 18, 91). — Zerfliefsliche, krystallinische Masse. — $Ba.C_5H_8SO_5 + H_2O$. Kleine Tafeln. Zersetzt sich nicht bei 350°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen 0,54 Thle. wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol.

2. ***2-Sulfo-2-Methylbutansäure*** $C_2H_5.C(CH_3, SO_3H).CO_2H$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von (5 g) Tiglinaldehyd und (50 ccm) Wasser bei 0° SO_2 bis zur Sättigung ein, neutralisirt, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit Baryumcarbonat und fügt Brom im Ueberschuss zu (HAYMAN, *M.* 9, 1064). — $Ba.C_7H_8SO_5 + 5H_2O$. Rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5. Sulfomethylpropylessigsäure (2-Sulfo-2-Methylpentansäure) $C_6H_{12}SO_5$

$= C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Hexanoldisulfonsäure $C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CH(OH).SO_3H$ oder von Methylpropylacetaldehydsulfonsäure $C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CHO$ durch Brom (LUDWIG, *M.* 9, 667). — Sehr unbeständig. — $Ca.C_6H_{10}SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Schuppen. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Hexagonale Tafeln. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Blättchen.

2. Derivat der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

α-Stearinschwefelsäure (Sulfooxystearinsäure) $C_{18}H_{36}SO_6 = OH.C_{15}H_{30}.CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) reiner Oelsäure mit (1 Mol.) Vitriolöl (Sabanejew, *Ж.* 18, 90; vgl. Benedikt, Ulzer, *M.* 8. 212; Geitel, *J. pr.* [2] 37, 74). — Man schüttelt das Produkt mit eiskalter gesättigter Glaubersalzlösung, um H_2SO_4 zu entfernen, löst dann in Aether und schüttelt mit Wasser aus. Die wässerige Lösung wird mit so viel Natron versetzt, dass alle Stearinschwefelsäure, aber nur ein kleiner Theil der Oelsäure (deren Gesammtmenge man durch Bestimmen der Jodzahl ermittelt) neutralisirt wird. Man schüttelt mit Aether aus, fällt dann die wässerige Lösung durch genügend NaCl, übersättigt das Filtrat mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus (Geitel). — Flüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in verd. Säuren und Salzlösungen. Beim Schmelzen mit KHO entsteht K_2SO_4, aber nicht K_2SO_3. — Nimmt direkt kein Jod auf. Zersetzt sich sehr langsam beim Erwärmen mit Wasser, schneller beim Erhitzen mit Salzsäure, in H_2SO_4, α-Oxystearinsäure und deren Anhydrid. — $Na_2.\bar{A}$. Seife, die langsam feine Nädelchen abscheidet (Geitel). — $K_2.\bar{A}$. Schmierige Seife, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba(C_{18}H_{35}SO_6)_2$. Zähe Masse, erhalten durch Kochen des neutralen Salzes mit verd. Essigsäure (G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. — $Ba.C_{18}H_{34}SO_6$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (G.). — $Cu.\bar{A}$. Grüner, wasserhaltiger Syrup, erhalten durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ (G.). — $2Cu.C_{18}H_{34}SO_6 + Cu(OH)_2 + 3H_2O$. Hellblauer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Kupferacetat. Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Alkohol und Aether (Sabanejew).

Glycerinester $C_{57}H_{108}SO_{11} = \left.\begin{array}{l} C_{15}H_{31}.CH{:}CH.COO \\ C_{15}H_{31}.CH_2.CH(SO_4H).COO \\ C_{15}H_{31}.CH_2.CH(OH).COO \end{array}\right\rangle C_3H_5$. *B.* In (1 Mol.) auf 5° gekühltes Olivenöl werden (3 Mol.) H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,836), unter Kühlen, langsam eingetragen und das Gemisch, nach einigen Tagen, mit Wasser versetzt (Geitel, *J. pr.* [2] 37, 86). Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Na_2SO_4 gefällt. — Gelbliches Oel. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark sauer. Zerfällt, durch Kochen mit Kalilauge, in Glycerin, Oelsäure, α-Oxystearinsäure und α-Stearinschwefelsäure. — $Ba(C_{57}H_{107}SO_{11})_2$. Sehr zähes Oel, erhalten durch Fällung. Unlöslich in Alkohol. — $OH.Cu.C_{57}H_{107}SO_{11}$. Grünes Oel.

3. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Sulfobernsteinsäure $C_4H_6SO_7 = \begin{array}{c} CH_2.CO_2H \\ (HSO_3).CH.CO_2H \end{array}$. *B.* Aus Bernsteinsäure und SO_3 (Fehling, *A.* 38, 285). Aus schwefelsaurem Silber und Succinylchlorid (Carius, Kämmerer, *A.* 131, 167). Bei der Oxydation von Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$ mit Salpetersäure (Carius, *A.* 129, 9). Beim Kochen von Fumarsäure (Credner, *Z.* 1870, 77) oder Maleïnsäure (Messel, *A.* 157, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfit. — *D.* Man leitet SO_3 über abgekühlte Bernsteinsäure lässt einige Stunden bei 40—50° stehen, verdünnt mit Wasser und setzt so lange $BaCO_3$ zu, bis keine Schwefelsäure mehr in Lösung ist. Dann fällt man mit Bleizucker. Bernsteinsaures Blei bleibt gelöst, das Bleisalz der Sulfonsäure fällt aus (Fehling). — Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleïnsäure mit 110 ccm einer Kaliumsulfitlösung (mit 100 g K_2CO_3 und 400 ccm H_2O bereitet). Beim Verdunsten krystallisirt $K_2.C_4H_4SO_7$ (Messel). — Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Syrup, der im Exsiccator allmählich zu undeutlichen, zerfliefslichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in SO_2 und Fumarsäure. Bei langem Kochen mit sehr koncentrirtem Aetzkali entstehen SO_2, Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure.

Salze: Fehling; Messel. — $(NH_4)_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$ (F.). — $K.C_4H_5SO_7$ (F.). — $K_2.C_4H_4SO_7 + 2H_2O$. — $K_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). Hält $2^1/_2 H_3O$ (F.). — $Ba_3(C_4H_3SO_7)_2$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + PbO$. Wird durch Fällen des sauren Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten (F.). — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2PbO$. Entsteht durch Fällen des neutralen NH_3-Salzes mit Bleizucker (Cr.). — Unlöslich. — $Ag_3.C_4H_3SO_7$. Weifser Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salpetersäure und daraus durch Ammoniak nicht fällbar (M.).

2. Sulfobrenzweinsäure $C_5H_8SO_7 = SO_3H.C_3H_5(CO_2H)_2$. *B.* Ita-, Citra- und Mesakonsäure verbinden sich, bei mehrstündigem Kochen, direkt mit neutralem Kaliumsulfit und liefern, wie es scheint, eine und dieselbe Sulfobrenzweinsäure (WIELAND, *A.* 157, 34). — Die freie Säure krystallisirt schwer und löst sich sehr leicht in Wasser. Giebt, beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali, eine Säure $C_5H_8O_5$ (Itamalsäure?). — $Ca_3(C_5H_5SO_7)_2 + 7H_2O$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol. H_2O zurück, das bei 180° entweicht.

3. Sulfopimelinsäure (?) $C_7H_{12}SO_7$. *B.* Aus Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (KACHLER, *A.* 169, 181). — Krystalle, sehr löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7H_9SO_7)_2$ (bei 130°). Amorph, gummiartig.

4. Sulfoderivate der Säure $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Sulfofumarsäure $C_4H_4SO_7$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes der δ-Brenzschleim-β-Sulfonsäure oder Dibromfuransulfonsäure mit überschüssigem Brom (HILL, PALMER, *Am.* 10, 414). — Amorph. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ba_3(C_4HSO_7)_2 + 7H_2O$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Hält bei 130° $3H_2O$ und bei 200° $1H_2O$ zurück. — $Ag_3.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag.

2. Sulfocamphylsäure (Sulfocamphersäure) $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäure mit koncentrirter Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] 9, 177). $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O$. — *D.* Man löst Camphersäureanhydrid in überschüssiger koncentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf 65° und verdünnt mit Wasser, sobald die Entwickelung von CO nachgelassen hat. Die saure (filtrirte) Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus, wodurch Camphersäure und Mesocamphersäure entfernt werden. Dann wird durch Blei die Schwefelsäure ausgefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat im Vakuum verdunstet (KACHLER, *A.* 169, 179). — Sechsseitige, trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642) Prismen. Schmelzp.: 160—165°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu $C_7H_{12}SO_7$ (Sulfopimelinsäure?) oxydirt. Beim Destilliren des Ammoniaksalzes mit NH_4Cl entstehen ein Kohlenwasserstoff und ein bei 195° siedendes Keton $C_9H_{14}O$ (?). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH entsteh eine Verbindung $C_9H_{12}O_2$ (s. u.). — Verhalten: KACHLER, l. c.

$(NH_4)_2.C_9H_{14}SO_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_{14}SO_6$. — $Ca.C_9H_{14}SO_6$. — $Ba.C_9H_{14}SO_6$. Gummi, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Pb(C_9H_{15}SO_6)_2 + 4H_2O$. Rhombische (ZEPHAROVICH) Prismen (K.), löslich in Wasser. — $Pb.C_9H_{14}SO_6$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_9H_{14}SO_6 + Ba.C_9H_{14}SO_6$. — $Ag_2.C_9H_{14}SO_6$. Krystallkrusten. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. *B.* Beim Schmelzen von sulfocamphersaurem Kalium mit (2 Thln.) Aetzkali (KACHLER, *A.* 169, 183). $C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + SO_2 + 2H_2O$. Man säuert die Schmelze mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus und destillirt den ätherischen Auszug. — Monokline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Reagirt nicht mit Acetylchlorid. Verbindet sich direkt mit Brom (?).

5. Sulfoderivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_{13}$.

Hamathionsäure $C_{12}H_{18}SO_{16}$. *B.* Entsteht, neben Euxanthon, beim Auflösen von Euxanthinsäure in kaltem Vitriolöl (ERDMANN, *A.* 60, 240). — Syrup. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Die Alkalisalze sind gummiartig. — $Pb_3.C_{12}H_{12}SO_{16}$. Wird durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleiessig als gelber Niederschlag erhalten.

XXVI. Selenderivate der Säuren.

1. Selenkohlenstoff CSe_2. Selen verbindet sich nicht direkt mit Kohlenstoff. Auch beim Ueberleiten von SeO_2 über glühende Kohlen wird kein Selenkohlenstoff gebildet. Sehr geringe Mengen dieses Körpers entstehen, wenn ein Gemenge von CCl_4 und H_2Se

durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (RATHKE, *A.* 152, 199). — Aeußerst stechend und unangenehm riechende Flüssigkeit von hellgrünlich-gelber Farbe.

Selenxanthogensaures Kalium $C_3H_5Se_2O.K = C_2H_5O.CSe_2K$ wird beim Vermischen des rohen Selenkohlenstoffes mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol erhalten. Es krystallisirt in gelben Nädelchen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Sehr leicht zersetzbar (RATHKE).

2. Selendiglykolsäure $C_4H_6SeO_4 = Se(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht aus chloressigsaurem Ammoniak und $(NH_4)_2Se$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, ULRICH, *B.* 8, 773). — Die freie Säure krystallisirt in grofsen, monoklinen Tafeln (ARZRUNI, J. 1877, 694). Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol unlöslich; das Kupfersalz ist ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Das **Amid** wird aus Chloracetamid und alkoholischem $(NH_4)_2Se$ erhalten. — Glänzende Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (SCH., U.).

XXVII. Aldehyde.

Alle primären Alkohole verlieren, bei der Oxydation, zunächst zwei Atome Wasserstoff und gehen in Aldehyde (*al*cohol *dehyd*rogenatum) über. $CH_3.CH_2.OH + O = CH_3.CHO + H_2O$. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels erzeugt Säuren. $CH_3.CHO + O = CH_3.CO_2H$. Die Aldehyde sind Uebergangsprodukte zwischen Alkoholen und Säuren. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole und werden durch Natriumamalgam (bei Gegenwart von Wasser) wieder zu Alkoholen reducirt (WÜRTZ, *A.* 123, 140). (Die Reduktion der Aldehyde zu Alkoholen erfolgt ausgiebiger durch Behandeln derselben mit Zinkstaub und Eisessig (siehe S. 214). Die Aldehyde enthalten demnach den Rest CHO. Sie oxydiren sich sehr leicht, schon an der Luft, zu Säuren und reduciren daher die Lösungen der edlen Metalle und auch FEHLING'sche Lösung. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Aldehyde zu ammoniakalischer Silberlösung: beim Erwärmen wird das Silber unter Spiegelbildung reducirt. Die Reduktion gelingt besonders leicht in Gegenwart von etwas fixem Alkali (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Man verwendet am besten ein Gemisch von 3 g $AgNO_3$ gelöst in 30 g Ammoniak (spec. Gew. = 0,923) und 3 g NaOH gelöst in 30 ccm Wasser und operirt in der Kälte (TOLLENS, *B.* 15, 1635).

Die Bildung der Aldehyde aus den primären Alkoholen kann in der Weise erklärt werden, dafs zunächst ein Glykol entsteht, der aber, weil er zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, sehr unbeständig ist. $CH_3.CH_2.OH + O = CH_3.CH(OH)_2 = CH_3.CHO + H_2O$. Auch ungesättigte Alkohole, welche das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, wandeln sich, im Moment der Bildung, in isomere Aldehyde um (vgl. übrigens Alkohole $C_nH_{2n}O$, S. 249). $CH_2:CH.OH = CH_3.CHO$. Daher entstehen auch bei der Einwirkung von Wasser auf manche Haloïdderivate von Kohlenwasserstoffen (z. B. Bromäthylen) Aldehyde. $CH_2:CHBr + H_2O = CH_2:CH.OH + HBr = CH_3.CHO + HBr$.

Die Darstellung der Aldehyde erfolgt am besten durch Oxydation primärer Alkohole mit einer wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid (PFEIFFER, *B.* 5, 699). Das Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wirkt zu heftig ein und bildet Säuren, sowie Säureester. Darstellung der Aldehyde aus Säuren (s. u.).

Die Säuren lassen sich zu Aldehyden reduciren, indem man ihre Kalksalze mit Calciumformiat (LIMPRICHT, *A.* 97, 368; PIRIA, *A.* 100, 104) oder mit einem Gemenge von Calciumoxalat und Kalkhydrat (BOGUSCH, *Ж.* 7, 47) glüht. $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(CHO_2)_2 = 2C_2H_4O + 2CaCO_3$. — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2CaC_2O_4 + Ca(HO)_2 = 2C_2H_4O + 4CaCO_3$. Hierbei wird gleichzeitig der korrespondirende Alkohol gebildet. $(CH_3.CO_2)_2Ca + 3(HCO_2)_2Ca = 2C_2H_5.OH + 4CaCO_3 + 2CO$ (PAGLIANI, *B.* 10, 2055). Für die Darstellung von Aldehyden aus Säuren ist es zweckmäfsiger, ein inniges Gemisch des Baryumsalzes der Säure und Baryumformiat bei 8—15 mm Druck und behutsam gesteigerter Erhitzung zu destilliren (KRAFFT, *B.* 16, 1717).

Aldehyde entstehen auch bei der Einwirkung von trockener Oxalsäure und Natriumamalgam auf Säurechloride (BAEYER, *B.* 2, 98).

α-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerfallen, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 130°, in Ameisensäure und Aldehyde. $CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_2O_2 + CH_3.CHO$. Ebenso verhalten sich die Alkalisalze der β-halogenirten α-Oxysäuren, beim Kochen mit Wasser. $CH_3.CHCl.CH(OH).CO_2Na = CH_3.CH_2.CHO + NaCl + CO_2$.

Die Aldehyde zeichnen sich durch eine ungemeine Beweglichkeit des Moleküls aus. Keine Reihe organischer Körper ist mehr geeignet, in die verschiedenartigsten Reaktionen einzugehen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen erklärt sich aus dem Bestreben des Sauerstoffes, in der Aldehydgruppe R.CHO, aus der doppelten Bindung in die einfache überzugehen.

Man kann die Aldehyde betrachten als Anhydride zweiatomiger Alkohole C_nH_{2n+1}.$CH(OH)_2$, die im freien Zustande nicht existiren. 1. Diese Alkohole wären isomer mit den Glykolen, und ihre Anhydride, d. h. die Aldehyde sind isomer mit den Alkoholoxyden, z. B. Aethylenoxyd $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!\!>\!O$ — Aldehyd $CH_3.CHO$. Und wirklich verbinden sich die Aldehyde mit zwei Molekülen eines Alkohols oder einer Säure zu Verbindungen, die natürlich isomer sind mit den analogen Derivaten der Glykole, sich aber von diesen Derivaten durch einen niedrigeren Siedepunkt unterscheiden und, beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, wieder Aldehyd abscheiden. (Beim Anfangsgliede — Ameisensäurealdehyd — fallen beide isomere Reihen von Derivaten zusammen.)

Das Chloral (Trichloracetaldehyd) bildet ein beständiges Hydrat $C_2HCl_3O.H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$; ebenso Bromal $C_2HBr_3O.H_2O$ und Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O.H_2O$. Dies wären also die Glykole, deren Anhydride die Aldehyde sind. Es sind aber zunächst nur Substitutionsprodukte der Aldehyde, welche dergleichen Hydrate leicht bilden. Unter Annahme von solchen (höchst unbeständigen) Hydraten auch bei den nicht substituirten Aldehyden erklären sich die Additionsprodukte (mit NH_3, HCN u. s. w.) und ebenfalls die Kondensationsprodukte der Aldehyde sehr leicht. So z. B. die Bildung von Aldol $C_4H_8O_2$ und Crotonaldehyd C_4H_6O aus Acetaldehyd C_2H_4O (Böttinger, *A.* 208, 123). $CH_3.CHO + H_2O = CH_3.CH(OH)_2$ und $CH_3.CH(OH)_2 + HCH_2.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO + H_2O$. Ferner: $CH_3.CH(OH)_2 + H_2CH.CHO = CH_3.CH:CH.CHO + 2H_2O$.

Die Aldehyde sind sehr geeignet, Kondensationen einzugehen. Schon unter dem Einflusse geringfügiger Ursachen (Gegenwart von K_2CO_3, kleiner Mengen von $ZnCl_2$) polymerisiren sie sich. Wasserentziehende Mittel ($ZnCl_2$ oder sogar eine wässerige Lösung von Natriumacetat) erzeugen aus den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$. $2C_2H_4O = C_4H_6O$ (Crotonaldehyd) + H_2O. Beim Erhitzen von Aldehyden mit Natriumacetat (und Essigsäureanhydrid) enstehen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (s. d.). Beim Erhitzen der Aldehyde mit bernsteinsaurem (oder brenzweinsaurem) Natrium (und Essigsäureanhydrid) resultiren Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$. $C_6H_{13}.CHO + CO_2Na.CH_2.CH_2.CO_2Na = C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$.

Chlor und Brom wirken auf Aldehyd substituirend. PCl_5 tauscht den Sauerstoff in den Aldehyden gegen Chlor aus. $CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3$.

Phosphortrichlorid verbindet sich mit Aldehyden direkt. Uebergießt man das Produkt mit Wasser, so entweicht heftig Salzsäuregas, und es resultiren Phosphinsäuren $C_nH_{2n+3}PO_4 = C_nH_{2n}O + H_3PO_3$ (s. Phosphine).

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Haloïdsäuren verbinden sich die Aldehyde mit Phosphorwasserstoff, z. B. $(C_2H_4O)_4.PH_3.HCl$. Die Verbindungen sind kaum löslich in Aether und werden von Wasser zersetzt.

Die Aldehyde verbinden sich sehr lebhaft mit Phosphoniumjodid PH_4J, wobei sie aber zugleich vorher eine Polymerisation erleiden. Meist lagern sich 4 Mol. Aldehyd (auch 3?) an (1 Mol.) PH_4J an. (Mit Chloral und Butyrchloral entstehen hierbei nur Verbindungen von PH_3 mit 2 Mol. des Aldehyds). Die Verbindungen krystallisiren, zersetzen sich beim Aufbewahren und gehen, durch (1 Mol.) koncentrirte Kalilauge, in die entsprechende Oxydhydrate $(C_nH_{2n}O)_4.P.OH$ und Phosphine $(C_nH_{2n}O)_3.P(C_nH_{2n-1}O)$ über, wobei aber auch zuweilen 1 Mol. Aldehyd abgespalten wird. Die Phosphine reduciren ammoniakalische Silberlösung und entwickeln mit Kali Wasserstoff und die freien Aldehyde, unter Bildung von unterphosphoriger Säure (A. Girard, *A. ch.* [6] 2, 1).

Die Aldehyde verbinden sich mit ½ und mit 1 Mol. unterphosphoriger Säure (s. Phosphorverbindungen).

Alkoholisches Kali wirkt auf Aldehyde reducirend ein und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und zweiatomige Alkohole. So entsteht aus Isobutyraldehyd $(CH_3)_2CH.CHO$ Diisopropyläthylenglykol $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$, neben Isobuttersäure. Wendet man Gemenge von Aldehyden an, so entstehen entsprechende Glykole. Aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd erhält man Methylisopropyläthylenglykol $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. Das alkoholische Kali kann bei diesen Reaktionen durch Natriumamalgam ersetzt werden.

Die Aldehyde verbinden sich mit Alkalidisulfiten zu Additionsprodukten (Bertagnini, *A.* 85, 179 u. 268), die, beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten, wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden. In gleicher Weise verbinden sich die Aldehyde mit den Disulfiten von primären organischen Basen und von Amidosäuren.

Die Aldehyde verbinden sich direkt mit 2 Mol. Alkoholen, unter Wasseraustritt, zu Acetalen. Diese Körper entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aldehyden (durch Oxydation von Alkoholen), indem diese sich, im Momente des Freiwerdens, mit den Alkoholen vereinigen. $C_2H_4O + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$. — Die Verbindung der Aldehyde mit Alkoholen wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch Eisessig hinzufügt (GEUTHER, *A.* 126, 65). Acetale entstehen auch aus Aldehydäthylchlorid $CH_3.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumalkoholaten.

Gemischte Acetale, d. h. Verbindungen von Aldehyden mit zwei verschiedenen Alkoholen sind nicht mit Sicherheit bekannt (s. Aethylidenmethyläthyläther). Die von BACHMANN beschriebenen, gemischten Acetale, sind nach RÜBENCAMP (*A.* 225, 271) nur Gemische, der Aethylidenmethylisoamyläther $C_2H_4(OCH_3)(OC_2H_5)$, also ein Gemisch von $C_2H_4(OCH_3)_2$ und $C_2H_4(OC_5H_{11})_2$ u. s. w.

Die Acetale sind flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten von großer Beständigkeit. Sie lösen sich schwer in Wasser und werden daraus durch $CaCl_2$ abgeschieden. Sie werden von wässerigen Alkalien, selbst bei Siedehitze, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen sie in Aldehyde (BEILSTEIN, *A.* 112, 239) und Essigester (WÜRTZ, *A.* 100, 116). Acetale: WÜRTZ, *A. ch.* [3] 48, 370.

Erhitzt man die Acetale mit Alkoholen auf 120°, so erfolgt eine Umsetzung der Alkoholradikale. Dabei verdrängt aber das kohlenstoffärmere Alkyl das kohlenstoffreichere mit Leichtigkeit, während die umgekehrte Einwirkung in ganz geringer Menge erfolgt. Erhitzt man z. B. Diäthylacetal mit Propylalkohol, so entstehen nur ganz geringe Mengen Aethylpropylacetal (?) und Dipropylacetal. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + C_3H_7.OH = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_3H_7 + C_2H_6O$ und $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 2C_3H_7.OH = CH_3.CH(OC_3H_7)_2 + 2C_2H_6O$. Erhitzt man aber Diäthylacetal mit Holzgeist, so verläuft die Reaktion fast vollständig nach der Gleichung: $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 2CH_3.OH = CH_3.CH(OCH_3)_2 + 2C_2H_6O$.

PCl_5 (1 Mol.) zerlegt die Acetale in Alkylchloride und gechlorte Aether $(C_nH_{2n+1})O.C_nH_{2n}Cl$ (BACHMANN, *A.* 218, 39). $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + PCl_5 = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + C_2H_5Cl + PCl_3O$.

Die Acetale entstehen durch Vereinigung der Aldehyde mit zwei Molekülen Alkohol. Es existiren aber auch Verbindungen aus gleichen Molekülen Aldehyd und Alkohol. Trichloraldehyd (Chloral) verbindet sich überhaupt nur mit einem Molekül Alkohol, Merkaptan u. s. w. Die diesen Verbindungen entsprechenden Anhydride $C_nH_{2n+2}O_3$ erhält man, neben Acetalen, bei der Einwirkung von Aethylidenoxychlorid auf eine Lösung von Natrium in überschüssigem Alkohol (LAATSCH, *A.* 218, 25). $(CH_3.CHCl)_2O + 2CH_3.ONa = \begin{matrix} CH_3.CH(OCH_3) \\ CH_3.CH(OCH_3) \end{matrix}\!\!>O + 2NaCl$. Die gebildeten Anhydride sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser, die, schon in der Kälte, langsam aber vollständig in Aldehyd und Acetale zerfallen. $[CH_3.CH(OCH_3)]_2O = CH_3.CHO + CH_3.CH(OCH_3)_2$. Lässt man die Anhydride einige Wochen lang mit Alkoholen (und Eisessig) kalt stehen, so werden zwei Moleküle Acetale gebildet (LAATSCH). $[CH_3.CH(OCH_3)]_2O + 2C_5H_{11}.OH = CH_3.CH(OCH_3)_2 + CH_3.CH(OC_5H_{11})_2 + H_2O$.

Die Aldehyde verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit bi-primären Glykolen. $CH_3.CHO + OH.CH_2.CH_2.OH = CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} O.CH_2 \\ O.CH_2 \end{matrix} + H_2O$. Primär-tertiäre Glykole $OH.CR_2.CH_2.OH$ und bi-tertiäre Glykole (Pinakone) $OH.CR_2.CR_2.OH$ verbinden sich nicht mit Aldehyden (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 77). Aldehyd verbindet sich mit Glycerin, aber nicht mit Erythrit oder Mannit (LOCHERT).

Schwefelwasserstoff, in die wässerige Lösung eines Aldehyds geleitet, bewirkt einen Austausch von O gegen S, unter gleichzeitiger Addition von Schwefelwasserstoff (BAUMANN, *B.* 23, 60, 1869). $CH_2O + 2H_2S = CH_2(SH)_2 + H_2O$. — $CH_3.CHO + H_2S = CH_3.CH(OH).SH$. Die erhaltenen Produkte sind sehr unbeständig, verlieren leicht H_2O oder H_2S, namentlich in Gegenwart von HCl, und liefern Trithioderivate, z. B. $(CH_3.CHS)_3$. Diese Trithioderivate existiren in zwei Modifikationen, von denen die α-Form niedriger schmilzt und löslicher ist als die β-Form. Beide Modifikationen krystallisiren. Durch Jod, Aethyljodid u. s. w. wird die α-Modifikation in die β-Modifikation umgewandelt. Trithioformaldehyd $(H.CHS)_3$ existirt nur in einer Form (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1419). Durch Oxydation (mit $KMnO_4$) nehmen die Thioderivate 2 Atome Sauerstoff für jedes Atom Schwefel auf. Aus $(C_2H_4S)_3$ entstehen die Sulfone $C_6H_{12}S_3O_2$, $C_6H_{12}S_3O_4$, $C_6H_{12}S_3O_6$. Das Trisulfon $(CH_3.CHSO_2)_3$ verhält sich wie eine Säure; die Lösung in (alkoholischem) Natron giebt mit CH_3J das Ketonderivat $(CH_3.C[CH_3]SO_2)_3$.

Die Aldehyde verbinden sich mit Merkaptanen, unter Wasseraustritt, zu geschwefelten Acetalen (Merkaptale). Man erhält diese Verbindungen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Merkaptan

(BAUMANN, *B.* 18, 884). Die Merkaptale sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

Die Aldehyde verbinden sich sehr leicht mit 2 Mol. Thioglykolsäure, unter Wasserausstritt (s. S. 890).

Die Aldehyde verbinden sich mit Alkylchloriden zu gechlorten Aethern. Man erhält diese Verbindungen durch Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemenge von Aldehyd und Alkohol. $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + H_2O$. Diese gechlorten Aether liefern mit Natriumalkoholat Acetale. $CH_3.CHCl.OC_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + NaCl$.

In gleicher Weise verbinden sich die Aldehyde mit Säurechloriden zu α-gechlorten Estern. $CH_3.CHO + CH_3.COCl = CH_3.CHCl.O.CO.CH_3$. Aus diesen Körpern lassen sich, durch Behandeln mit Salzen, gemischte Ester darstellen.

$$CH_3.CHCl.O.C_2H_3O + Ag.C_4H_7O_2 = CH_3.CH(OC_4H_7O)(OC_2H_3O) + AgCl.$$

Die Substitutionsprodukte der Aldehyde (Chloral, Bromal) verbinden sich weit leichter mit Alkoholen (1 Mol.), Merkaptanen, Säuren, Säurechloriden u. s. w. als die Stammsubstanzen. Hier lassen sich auch Verbindungen mit Estern darstellen. So liefert z. B. Chloral-Alkoholat mit Acetylchlorid Chloralessigester.

$$CCl_3.CH(OH).OC_2H_5 + C_2H_3O.Cl = CCl_3.CH(OC_2H_3O)(OC_2H_5) + HCl.$$

Mit Chlorwasserstoff verbindet sich Acetaldehyd $CH_3.CHO$ zu Dichloräther $(CH_3.CHCl)_2O$.

Die Verbindungen der Aldehyde mit organischen (einbasischen) Säuren erhält man durch Erhitzen der Komponenten oder leichter durch Erhitzen mit den Anhydriden der Säuren. Die gebildeten Ester sieden niedriger als die isomeren Glykolester.

$CH_3.CH(OCH_3O)_2$ Siedep.: 169°. — $CH_2(OC_2H_3O).CH_2(OC_2H_3O)$ Siedep.: 187°.

Ammoniak lagert sich, bei niederer Temperatur, direkt an die Aldehyde an und entweicht aus diesen Verbindungen nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien. $CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH(NH_2).OH$. Man hat es also nicht mit einfachen Additionsprodukten (Ammoniaksalzen) zu thun, sondern mit α-Amidoalkoholen. Wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur auf Aldehyde ein, so tritt Wasser aus, und es entstehen Basen. Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde verbinden sich mit H_2S, CS_2, CNH.

Aldehyde verbinden sich mit 1 und $^1/_2$ Mol. Hydrazin. 1. $R.CHO + N_2H_4 = R.CH:N.NH_2 + H_2O$. — II. $2R.CHO + N_2H_4 = R.CH:N.N:CH.R + 2H_2O$.

Hydroxylamin verbindet sich mit Aldehyden zu Aldoximen. $C_6H_{13}.CHO + NH_3O = C_6H_{13}.CH:N.OH + H_2O$. Essigsäureanhydrid führt die Aldoxime meist in Säurenitrile über. $C_6H_{13}.CH:N.OH = C_6H_{13}.CN + H_2O$.

Primäre und sekundäre Alkoholbasen wirken, selbst in der Kälte, unter Wasserabscheidung auf Aldehyde ein. Aus der Menge des gebildeten Wassers lässt sich ein Schluss auf die Konstitution der Basen ziehen. Man erhält bei dieser Reaktion indifferente Körper, welche, beim Erwärmen mit Mineralsäure, wieder in Aldehyd und Alkoholbasen zerfallen. Erwärmt man Aldehyde mit primären Basen der aromatischen Reihe und konc. HCl, so entstehen Chinaldinbasen $C_nH_{2n-11}N$ (s. d.). Aldehyde verbinden sich mit p-Amidodimethylanilin nach der Gleichung: $R.CHO + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 = R.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (CALM, *B.* 17, 2939).

Die Aldehyde verbinden sich direkt mit Phenylhydrazin zu Kondensationsprodukten (E. FISCHER, *B.* 17, 574). $C_6H_5.N_2H_3 + C_nH_{2n}O = C_6H_5.N_2H.C_nH_{2n} + H_2O$. Dieses Verhalten kann zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde dienen, indem man dieselben mit einer gewogenen Menge salzsauren Phenylhydrazins + Natriumacetat erwärmt und dann das überschüssige Phenylhydrazin, durch Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung, zerstört und den hierbei entweichenden Stickstoff misst (STRACHE, *M.* 12, 528; 13, 301).

Verhalten der Aldehyde gegen Acetessigsäureester (und NH_3) s. S. 593.

Die Säureamide verbinden sich ebenfalls, unter Wasseraustritt, mit Aldehyden zu indifferenten Körpern, welche durch Säuren oder Alkalien wieder gespalten werden können.

Die Aldehyde verbinden sich mit 1 Mol. Blausäure zu Nitrilen von Oxysäuren. $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$. Man erhitzt, zu diesem Zweck, die Aldehyde mit genau 1 Mol. Blausäure, in 20—30procentiger, wässeriger Löung. Die gebildeten Nitrile nehmen sehr leicht Ammoniak auf und wandeln sich in Nitrile von Amidosäuren um. $CH_3.CH(OH).CN + NH_3 = CH_3.CH(NH_2).CN + H_2O$. Man wendet zweckmäſsig alkoholisches Ammoniak an, und zwar wiederum — um Nebenreaktionen zu vermeiden — genau ein Molekül (TIEMANN, *B.* 14, 1965). Die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ verbinden sich lebhaft mit Cyanammonium (auch mit wasserfreiem). Wendet man etwa dreiprocentige Lösung

von $NH_4.CN$ an, lässt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen und kocht dann mit Salzsäure, so werden guten Ausbeute an Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ erhalten (LIUBAWIN, Ж. 13, 506).

Die Aldehyde verbinden sich mit Cyansäure. Sie verbinden sich mit Zinkalkylen zu Verbindungen, welche auf Zusatz von Wasser sekundäre Alkohole abscheiden (s. S. 214).

Die Aldehyde verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Reaktionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. oben). — 2. Verhalten gegen Alkalidisulfite. — 3. Eine für Aldehyde charakteristische Reaktion besteht darin, dass eine durch überschüssige SO_2 entfärbte Fuchsinlösung beim Schütteln mit Aldehyden, in der Kälte, sich rothviolett färbt (SCHIFF, *Z.* 1867, 175; CARO, *B.* 13, 2342). Manche Ketone (Aceton, Acetophenon) rufen ebenfalls Farbenerscheinungen, wenn auch etwas träge, hervor. Andererseits wirken manche Aldehyde (besonders aromatische Oxyaldehyde) ebenso langsam ein wie Ketone (TIEMANN, *B.* 14, 791; vgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1848). — 4. Eine noch empfindlichere Reaktion auf Aldehyde ist die mit p-Diazobenzolsulfonsäure. Man bereitet sich jedesmal eine frische Lösung von 1 Thl. p-Diazobenzolsulfonsäure in 60 Thln. kaltem Wasser und wenig Natronlauge. Zu dieser Lösung fügt man die, mit verdünntem Alkali vermischte, Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam hinzu. Nach 10—20 Minuten nimmt die Lösung eine rothviolette Färbung an. Die Reaktion gelingt mit allen Aldehyden, welche in alkalischer Lösung beständig sind, daher z. B. nicht mit Chloral (PENZOLDT, E. FISCHER, *B.* 16, 657). — 5. Man gießt eine kleine Menge Aldehyd in die Lösung von 1 Thl. Resorcin in 2 Thln. absol. Alkohol, fügt einige Tropfen konc. Salzsäure hinzu, lässt einige Stunden stehen und gießt dann in Wasser. Hierdurch entsteht ein amorpher oder krystallinischer Niederschlag (Unterschied der Aldehyde von den Ketonen) (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 134). — 6. Nachweis von Aldehyden durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung: BITTS, *A.* 267, 372.

Quantitative Bestimmung der Aldehyde (mit Phenylhydrazin) s. S. 909.

Nomenklatur der Aldehyde. Die Aldehyde erhalten den Namen des ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffes, unter Zufügung der Endsilbe „al". Man fängt von demjenigen Kohlenstoffatome zu zählen an, welches das nächste an einer Seitenkette ist, sonst vom CHO an.

$CH_3.CH_2.CH_3$
Propan

$CH_3.CH_2.CHO$
3 2 1
Propanal

$CH_3.CH.CH_2.CH_2.CHO$
1 |2 3 4 5
CH_3
2-Methylpentanal (5)

Der Rest — CHO heißt (in der Seitenkette): Methylal, ebenso $CH_2.CHO$ — Aethylal u. s. w.

$CH_3.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$
1 2 3 4 5 6
CHO
Hexan-3-Methylal

$CH_3.CH.CH.CH_2.CH_2.CH_3$
1 .2 3 4 5 6
OH $CH_2.CHO$
2-Hexanol-3-Aethylal.

Die Verbindungen der Aldehyde mit Alkoholen (Acetale) werden wie die Aether benannt.

$CH_3.CH(OC_2H_5)_2$
Aethan-1-Bisoxyäthan

$CH_3.CH\langle\begin{matrix} O.CH_2\,(3') \\ O.CH_2\,(1') \end{matrix}\rangle CH_2\,(2')$
Aethan-1-Dioxy-1', 3'-Propan.

A. Aldehyde $C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1}.CHO$.

I. Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd, Methanal) $CH_2O = H.COH$. *B.* Ein mit Holzgeist beladener Luftstrom wird über eine glühende Platinspirale geleitet (HOFMANN, *A.* 145, 357; *B.* 2, 152). Bei der unvollständigen Verbrennung von Aethylnitrat (PRATESI, *G.* 14, 221). Ameisensaurer Kalk giebt, beim Glühen, Holzgeist (LIEBEN, PATERNÒ, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526) und Formaldehyd (MULDER, *Z.* 1868, 265; *A.* 159, 366). Beim Erhitzen von überschüssigem Aethylen mit Sauerstoff auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei $^1/_2$ bis 1-stündigem Erhitzen von (110 g) Chlormethylacetat $C_2H_3O_2.CH_2Cl$ mit (55 g) Wasser auf 100°, im Rohr (MICHAEL, *Am.* 1, 419). (Darstellung von Ameisensäurealdehyd.) Entsteht, neben viel Ameisensäure, bei der Einwirkung von Ozon auf Leuchtgas oder bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Sumpfgas und Sauerstoff (MAQUENNE, *Bl.* 37, 298). — *D.* Man leitet Luft durch, auf 40 bis 50° erwärmten, Holzgeist und (nach LÖW, *J. pr.* [2] 33, 324) über einen 5 cm langen,

aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellten und mäfsig erhitzten Cylinder. Man fängt das Produkt in einem Kolben auf, der im Wasserbade erhitzt wird und mit einem anderen Kolben verbunden ist, der durch Schnee gekühlt wird (KABLUKOW, Ж. 14, 194; vgl. HOFMANN, *B.* 11, 1686; TOLLENS, *B.* 15, 1629; 19, 2135). Von dem erhaltenen Rohprodukt destillirt man etwa $^4/_5$ ab und verdunstet den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur (TOLLENS, *B.* 16, 917; 19, 2135). — Man übergiefst 1 Vol. Methylal, unter Abkühlen, mit 2 Vol. Vitriolöl und giebt zu dem Gemische allmählich 2 Vol. Wasser (WOHL, *B.* 19, 1841). — *D.*: TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 486.

Quantitative Bestimmung des Formaldehyds (durch Titriren mit NH_3 s. u.): LEGLER, *B.* 16, 1333; LÖSEKANN, *B.* 22, 1565; ESCHWEILER, *B.* 22, 1929; *A.* 258, 97.

Siedep.: -21^0; spec. Gew. = 0,8153 bei -20^0, 0,9172 bei -80^0 (KEKULÉ, *B.* 25, 2435). Der flüssige Formaldehyd geht bei -20^0 rasch in eine feste Modifikation über. Die wässerige Lösung des Formaldehydes riecht stechend, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet, beim Einleiten von H_2S, Krystalle des Körpers $(CH_2S)_3$ ab. Von mäfsig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd, beim Erwärmen, in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Mit konc. Natronlauge und etwas Cu_2O entsteht, unter heftiger Wasserstoffentwickelung, Ameisensäure (LÖW, *B.* 20, 145). Verbindet sich leicht, schon mit verdünntem Ammoniak, zu Hexamethylentetramin. Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung, $6CH_2O + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$, und es kann daher Formaldehyd durch Normallösungen von NH_3 und H_2SO_4 titrimetrisch bestimmt werden (LEGLER, *B.* 16, 1333; LÖW, *J. pr.* [2] 33, 326). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Formaldehyd mit schwefelsaurem Ammoniak entweicht CO_2, und die Lösung hält Trimethylaminsulfat, neben wenig Formodimethylaminsulfat (PLÖCHL, *B.* 21, 2117). Verhalten von Formaldehyd gegen HCl (Bildung von Chlormethylalkohol): LÖSEKANN, *B.* 24 [2] 196. Beim Schütteln einer verd. wässerigen Lösung von Formaldehyd und Kalkhydrat entsteht Formose $(CH_2O)_6$ (s. Zuckerarten); bei anhaltendem Kochen einer solchen Lösung mit Zinn wird Isoformose gebildet. Mit Kalkwasser entsteht α-Akrose $C_6H_{12}O_6$. Kondensationsprodukte des Formaldehyds durch verschiedene Körper: LÖW, *B.* 21, 270.

$CH_2O + NaHSO_3 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen von Trioxymethylen oder einer wässerigen Lösung von Formaldehyd mit $NaHSO_3$ und Weingeist (KRAUL, *A.* 258, 105). — Monokline (BUCHRUCKER, *A.* 258, 108), dünne Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, sehr schwer in Weingeist. Krystallisirt auch mit $^1/_2H_2O$ in langen Nadeln. — $CH_2O + KHSO_3$. Monokline (B., *A.* 258, 107), dünne Tafeln.

Die frisch bereitete, konc., wässerige Lösung von Formaldehyd enthält **Diformaldehyd** $(CH_2O)_2$, der in Wasser leicht löslich ist, und der sich, beim Stehen seiner Lösungen, rasch in gewöhnlichen Formaldehyd umwandelt (TOLLENS, MAYER, *B.* 21, 3506).

Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Trioxymethylen entsteht auch bei der Einwirkung von oxalsaurem Silber oder Silberoxyd auf CH_2J_2; beim Erhitzen von Methylenacetat mit Wasser auf 100^0 (BUTLEROW, *A.* 111, 242); bei der Elektrolyse von, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, Glykol, Glycerin, Mannit und Glykose (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Am zweckmäfsigsten gewinnt man es durch Erhitzen von wasserfreiem Calciumglykolat mit 6—8 Thln. Schwefelsäure auf 170—180° (HEINTZ, *A.* 138, 43). $3C_2H_4O_3 = (CH_2O)_3 + 3H_2O + 3CO$. Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf 200—240° bildet sich wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Beim Behandeln von Chlormethyläther $CH_3O.CH_2Cl$ (FRIEDEL, *J.* 1877, 518) oder Dichlormethyläther $(CHCl_2)_2O$ (BUTLEROW, *Z.* 1865, 619) mit Wasser.

Trioxymethylen ist eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 152^0 schmilzt, aber schon unter 100^0 sublimirt. Das sublimirte Trioxymethylen schmilzt bei 171—172° (TOLLENS, *B.* 16, 919). Wandelt sich, beim Erhitzen mit einer Spur H_2SO_4, in das isomere α-Trioxymethylen um. Es hat (in der Wärme) einen scharfen, reizenden Geruch. Mit Wasser auf 100^0 erhitzt, löst es sich vollständig. Leicht löslich in kalter Natronlauge oder Barytwasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte des Trioxymethylens (= 1,06 HOFMANN) zeigt, dass dieser Körper beim Vergasen in die einfache Form CH_2O übergeht. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4, Methylendiäthyläther $CH_2(OC_2H_5)_2$. PJ_2 wirkt auf Trioxymethylen unter Bildung von CH_2J_2. Mit Kalkmilch entstehen, in der Kälte, Ameisensäure und Formose $C_6H_{12}O_6$. Zerfällt, beim Erhitzen mit MgO und Wasser auf 130—220°, in Holzgeist und Ameisensäure. Silberoxyd oxydirt es, unter Spiegelbildung, zu Ameisensäure (HEINTZ, *A.* 138, 322). Trioxymethylen absorbirt langsam trockenen Chlorwasserstoff und bildet s-Dichlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$; ebenso, und zwar viel leichter, erfolgt die Verbindung mit HBr und HJ. Trockenes Chlor bewirkt, an der Sonne, Zerlegung in $COCl_2$ und HCl (TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 479). Mit trockenem Brom entstehen bei 100^0, im Rohr: CO_2, HBr, neben wenig CO, $CH_3.Br$,

$(CH_2Br)_2O$ und Ameisensäure. Jod erzeugt bei 120—125°: CO, HJ, CH_3J und Ameisensäure (TISCHTSCHENKO). Trioxymethylen zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° in Methylchlorid und Ameisensäure (TISCHTSCHENKO, Ж. 15, 321). $2C_3H_6O_3 + 3HCl = 3CH_3Cl + 3CH_2O_2$. Ebenso entstehen mit HBr, resp. HJ, Methylbromid, resp. Methyljodid. Liefert mit Aethylamin die Verbindung $(CH_2)_3.N_3(C_2H_5)_3$, mit Diäthylamin die Verbindung $(CH_2)N_2(C_2H_5)_4$ und mit Anilin die Verbindung $(CH_2)_2.N_2(C_6H_5)_2$. Verbindet sich nicht mit Triäthylamin.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über erwärmtes Trioxymethylen, so entsteht die einsäurige Base Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$.

α-Trioxymethylen $C_3H_6O_3$. *B.* Beim Erhitzen von trockenem Trioxymethylen mit einer Spur Schwefelsäure, im Rohr, auf 115° (PRATESI, *G.* 14, 140). — *D.* Man erhitzt nur denjenigen Theil der Röhre, in welchem sich das Trioxymethylen befindet. Hierbei sublimirt das α-Trioxymethylen und wird durch Umsublimiren bei 45° (in Röhren von 15—20 cm Länge) gereinigt. — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Sublimirt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Riecht wie Trioxymethylen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in Gegenwart von etwas Kali.

Polymeres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_2$. *B.* Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter Schwefelsäure (10 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4), angesäuertem Glycerin (3 Vol. Glycerin, 2 Vol. verd. H_2SO_4), neben Trioxymethylen u. s. w. (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 311). — Gelbbrauner Syrup. Schwärzt sich bei 80—100° und verbreitet Caramelgeruch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Identisch mit Methylenitan (?). — $4C_6H_{12}O_3.3BaO$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_6H_{12}O_6$ mit Baryt.

Methylendimethyläther (Methylal) $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$ (MALAGUTI, *A.* 32, 55). — *D.* 2 Thle. Braunstein und 2 Thle. Holzgeist werden mit einem Gemisch von 3 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O destillirt (KANE, *A.* 19, 175). Man rektificirt das Destillat und behandelt das unter 60° Siedende mit Aetzkali. — Man leitet den Strom von vier BUNSEN'schen Elementen durch ein Gemisch von 100 Thln. Holzgeist und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 291. Aus $CHCl_2$ und (holzgeistfreiem) $CH_3O.Na$ (ARNHOLD, *A.* 240, 198). — Siedep.: 42°; spec. Gew. = 0,8551 bei 17°; = 0,8604 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 12). Kritische Temperatur: 223,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck und in gasförmigem Zustande = 440,7 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A ch.* [5] 23, 201). Löslich in 3 Vol. Wasser.

Methylendiäthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylenchlorid mit Natriumäthylat (GREENE, *J.* 1879, 491). Bei der Destillation von Trioxymethylen mit überschüssigem Alkohol und etwas Vitriolöl (PRATESI, *G.* 13, 314). Das Destillat wird mit Wasser gefällt, der gebildete Aether durch $CaCl_2$ abgeschieden und mit Kalilauge, im Rohr, auf 100° erhitzt. — Flüssig. Siedep.: 87—88°; spec. Gew. = 0,8404 bei 0° (P.). Siedep.: 89° (kor.); spec. Gew. = 0,851 bei 0° (G.). 1 Vol. löst sich bei 18° in 11 Vol. und bei 30° in 15 Vol. Wasser (P.).

Methylendipropyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_2(OC_3H_7)_2$. a. ***Normalpropylderivat.*** *B.* Aus CH_2Cl_2 und (alkoholfreiem) $C_3H_7O.Na$ (ARNHOLD, *A.* 240, 199). — Flüssig. Siedep.: 137,2° (kor.); spec. Gew. = 0,8345 bei 20°.

b. ***Isopropylderivat.*** Siedep.: 118,5° (kor.); spec. Gew. = 0,831 bei 20° (ARNHOLD).

Methylendiisobutyläther $C_9H_{20}O_2 = CH_2(OC_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 164,3° (kor.); spec. Gew. = 0,825 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 199). Wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure leicht zersetzt (GORBOW, KESSLER, Ж. 19, 455).

Methylendiisoamyläther $C_{11}H_{24}O_2 = CH_2(OC_5H_{11})_2$. Siedep.: 207,3° (kor.); spec. Gew. = 0,835 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 200).

Methylendioktyläther $C_{17}H_{36}O_2 = CH_2(OC_8H_{17})_2$. Flüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°; spec. Gew. = 0,846 bei 20° (ARNHOLD).

Essigsaurer Ameisensäurealdehyd (Methylendiacetat) $C_5H_8O_4 = CH_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus CH_2J_2 und Silberacetat (BUTLEROW, *A.* 107, 111). Aus Essigsäurechlormethylester $C_2H_3O_2.CH_2Cl$ und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 6, 739). — Flüssig. Siedep.: 170°. Zerfällt, mit Wasser bei 100°, in Essigsäure und Trioxymethylen (BUTLEROW, *A.* 111, 245).

Formaldehydmethylacetat $C_4H_8O_3 = CH_3O.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus gechlortem Methyläther $CH_3.OCH_2Cl$ und $K.C_2H_3O_2$ (FRIEDEL, *B.* 10, 492). — Siedep.: 117—118°. Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Holzgeist, Essigsäure und Trioxymethylen.

Dithiotrioxymethylen $(C_3H_6S_2O)_2.H_2O$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von rohem Trioxymethylen (erhalten durch Elektrolyse von, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuertem, Glycerin) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 307). — Amorph, hart, wachsartig. Schmelzp.: 80—82°; Siedep.: 180—185°. Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem,

unlöslich in Alkohol und Aether. — Schwefelwasserstoff, in eine Lösung von Formaldehyd oder Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag des Körpers $C_4H_8S_3O = C_3H_6S_3 + CH_2O$ (?) (BAUMANN, *B.* 23, 65). Dieser Körper schmilzt bei 80—103°; verliert, in der Hitze, Formaldehyd und zerfällt, beim Destilliren mit Wasserdampf, in H_2S und Formaldehyd. Er löst sich in Alkalien und scheidet, beim Kochen mit konc. HCl, **Trimethylensulfid** (**Trithioformaldehyd**) $(CH_2S)_3$ aus (HOFMANN, *A.* 145, 360). Derselbe Körper entsteht beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff (GIRARD, *A.* 100, 306; *Z.* 1870, 314), Rhodankalium oder Allylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 176) mit Zink und Salzsäure und aus CH_2J_2 und K_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 294; vgl. MANSFELD, *B.* 19, 698). Zur Darstellung von Trithioformaldehyd sättigt man ein Gemisch von 1 Vol. wässeriger Formaldehydlösung (mit 40% CH_2O) und 2—3 Vol. konc. Salzsäure mit H_2S, unter gelindem Erwärmen und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Benzol um (BAUMANN, *B.* 23, 67). — Trimethylensulfid krystallisirt aus Benzol (CS_2 oder $CHCl_3$) in geruchlosen quadratischen Prismen. Schmelzp.: 216°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, löslicher in $CHCl_3$ und CS_2, am löslichsten in Benzol. Die alkoholische Lösung scheidet, auf Zusatz von Salzen, Verbindungen aus. Beim Erhitzen von $C_3H_6S_3$ mit Silbersulfat auf 170° entsteht Trioxymethylen (GIRARD, *J.* 1870, 591). Beim Erhitzen mit Quecksilberacetamid entsteht Methylendiacetamid $CH_2(NH.C_2H_3O)_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen das Sulfon $C_3H_6S_3O_6$ und Trimethylendisulfonsulfid $C_3H_6S_3O_4$. — $C_3H_6S_3.HgCl_2$. In Wasser unlösliche Nadeln. — $3C_3H_6S_3.2PtCl_2$ (GIRARD, *Z.* 1870, 314; HOFMANN, *B.* 2, 152; 3, 584). — $2C_3H_6S_3.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_3H_6S_3.AgNO_3 + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in rhomboïdalen Blättern. — $C_3H_6S_3.2AgNO_3$. Nadeln.

Thio-m-Formaldehyd $(CH_2S)_x$. *B.* Bei 10stündigem Einleiten von H_2S in eine siedende, mit NH_3 übersättigte Lösung von Hexamethylenamin (WOHL, *B.* 19, 2345). Der gebildete Niederschlag wird nacheinander mit Wasser und HCl gewaschen, mit Eisessig und Alkohol ausgekocht. — Eigenthümlich riechendes Pulver. Schmelzp.: 175—176°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nicht unzersetzt flüchtig. Verbindet sich nicht mit $HgCl_2$ oder $PbCl_4$.

Trimethylendisulfonsulfid $C_3H_6S_3O_4 = \begin{matrix} CH_2-S-CH_2 \\ SO_2.CH_2.SO_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe Trimethylentrisulfon (s. u.) (CAMPS, *B.* 25, 248). — Feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt nicht bei 340°. Löslich in heifsem Wasser, schwer löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und Benzol. Leicht löslich in Alkalien; beim Kochen mit Alkalien werden SO_2 und SO_3 abgespalten. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entweicht SO_2 und wird Schwefel gefällt.

Dibromtrimethylendisulfonsulfid $C_3H_4Br_2S_3O_4$. *B.* Aus Trimethylendisulfonsulfid, gelöst in heifser Essigsäure (von 90%), und Brom (CAMPS, *B.* 25, 256). — Glasglänzende Prismen. Schmilzt nicht bei 330°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heifsem Eisessig.

Hexabromtrimethylendisulfonsulfid $C_3Br_6S_3O_4$. *B.* Aus einer bei 30—40° gesättigten wässerigen Lösung von Trimethylendisulfonsulfid und überschüssigem Brom (CAMPS, *B.* 25, 257). — Perlmutterglänzende, gelbliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Benzol. Bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht Dibromtrimethylendisulfonsulfid.

Trimethylentrisulfon $C_3H_6S_3O_6 = \begin{matrix} CH_2.SO_2.CH_2 \\ SO_2.CH_2.SO_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Trimethylendisulfonsulfid, beim Schütteln von, mit Schwefelsäure von 5% angeriebenem, Trithioformaldehyd mit überschüssiger Chamäleonlösung (von 5%) (BAUMANN, CAMPS, *B.* 23, 70; *B.* 25, 234). Man operirt zuletzt in der Wärme. Das überschüssige Chamäleon zerstört man durch SO_2, übersättigt die Lösung mit verd. Natronlauge, erwärmt und filtrirt heifs. Das Filtrat säuert man an, löst den gebildeten Niederschlag in heifser Kalilauge (von 10%) und filtrirt. Beim Stehen krystallisirt nur das Kaliumsalz des Trimethylentrisulfons aus. — Krystallpulver. Nadeln (aus Vitriolöl). Schmilzt nicht bei 340°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und verd. Säuren. Löslich in Alkalien und Soda. Wird, beim Kochen, von konc. Salpetersäure nicht angegriffen. Durch Kochen mit Natron + CH_3J können 2, 3 und alle 6 Wasserstoffatome durch CH_3 vertreten werden. — $Li.C_3H_5S_3O_6 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Na.C_3H_5S_3O_6 + H_2O$. Tafeln. — $K.C_3H_5S_3O_6$. Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_3H_5S_3O_6)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5S_3O_6$. Nädelchen (aus Wasser); sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Hexachlortrimethylentrisulfon $C_3Cl_6S_3O_6 = C_3Cl_6(SO_2)_3$. *B.* Beim Durchleiten von Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Trimethylentrisulfon im direkten Sonnenlicht

(CAMPS, *B.* 25, 247). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 252°.

Hexabromtrimethylentrisulfon $C_3Br_6S_3O_6 = C_3Br_6(SO_2)_3$. *B.* Wie bei Hexachlortrimethylentrisulfon (CAMPS, *B.* 25, 246). — Prismen (aus Essigsäure). Glasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Aceton und Benzol.

Trimethylentetrasulfid $C_3H_6S_4 = \begin{matrix} S<^{CH_2.S}_{CH_2} \\ S<CH_2.S \end{matrix}$. *B.* Man sättigt eine neutrale Lösung von Formaldehyd mit H_2S, fügt zur klaren Lösung das gleiche Vol. Salzsäure (von 5% HCl) hinzu und versetzt den gewaschenen Niederschlag mit einer alkoholischen Jodlösung, solange dieselbe noch entfärbt wird (BAUMANN, *B.* 23, 1870). Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus warmem Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Diäthyldimethylentrisulfon $C_6H_{14}S_3O_6$ (?) $= SO_2(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$ (?). *B.* Man behandelt das beim Sättigen von Formaldehyd mit H_2S erhaltene Produkt mit Natronlauge und C_2H_5J und oxydirt das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$, wie bei der Darstellung des Dimethyldimethylentrisulfons (BAUMANN, *B.* 23, 1875). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylthioformaldin $C_4H_9NS_2 = (CH_2)_3S_2.N(CH_3)$. *B.* Man sättigt 100 ccm einer 10procentigen, wässerigen Formaldehydlösung mit H_2S, giebt 200 ccm H_2O hinzu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 20 ccm einer wässerigen Methylaminlösung (von 30%) (WOHL, *B.* 19, 2346). Man lässt 24 Stunden stehen, leitet dann wieder H_2S ein, wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Aether um. — Unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 65°. Siedet bei 185°, dabei gröfstentheils in eine bei 130 bis 140° schmelzende Substanz übergehend. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren, in Alkohol und Eisessig; sehr leicht löslich in Aether. Die alkoholische Lösung wird gefällt durch $HgCl_2$ und $AgNO_3$.

$C_4H_9NS_2.HCl$. Nadeln, erhalten durch Fällen einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Methylthioformaldin mit konc. HCl. Schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Jodmethylat $C_4H_9NS_2.CH_3J$. *B.* Bei 2—3tägigem Stehen von Methylthioformaldin, gelöst in Aether, mit etwas über 1 Mol. CH_3J (WOHL, *B.* 19, 2346). — Feine, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 161—163° zu einer rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge sehr langsam zersetzt. — $(C_4H_9NS_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Hexaoxymethylensuperoxyd $C_6H_{12}O_9 + 3H_2O = (CH_2O)_6O_3 + 3H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Aetherdampf (mit Luft) durch ein glühendes Platinblech (LEGLER, *A.* 217, 382; *B.* 18, 3343). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 51°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab. MnO_2 und PbO_2 entwickeln Sauerstoff und erzeugen Ameisensäure. Aus ammoniakalischer Bleilösung wird durch $C_6H_{12}O_9$ Bleisuperoxyd gefällt. Mit Natronlauge entstehen Ameisensäure und Wasserstoff. $C_6H_{12}O_9 + 3H_2O = 6CH_2O_2 + 6H$. Verpufft im Ammoniakgase; mit wässerigem Ammoniak entstehen Hexamethylenamin $(CH_2)_6N_4$, Ameisensäure, Sauerstoff und der Körper $(CH_2O)_6N_2$. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure werden Formaldehyd und Ameisensäure gebildet.

Hexaoxymethylendiamin $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_2O)_6N_2$. *B.* Aus Hexaoxymethylensuperoxyd und verd. wässerigem Ammoniak, in der Kälte (LEGLER, *B.* 18, 3344). Man wäscht das Rohprodukt mit Wasser und Alkohol. — Prismen oder Würfel. Schwer löslich in Wasser, Alkohol Aether und Alkalien. Verpufft beim Erhitzen unter Abspaltung von Blausäure. Auch mit HNO_3 entsteht Blausäure. Verd. Säuren bewirken Spaltung in NH_3 und Hexaoxymethylensuperoxyd.

2. Acetaldehyd (Essigsäurealdehyd, Aethanal) $C_2H_4O = CH_3.CHO$. *V.* Im Runkelrübenbranntwein (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 253). Im „Vorlauf" des rektificirten (über Kohle filtrirten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 403; 4, 787; KEKULÉ, *B.* 4, 718). Entsteht, in kleiner Menge, bei der Alkoholgährung des Zuckers bei Luftabschluss (SCHÜTZENBERGER, DESTREM, *J.* 1879, 1007; LINOSSIER, ROUX, *Bl.* [3] 4, 704). Im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1921; MABERY, *Am.* 5, 258). — *B.* Bei der Oxydation von Weingeist durch Platinmohr, durch Braunstein und verdünnte H_2SO_4 oder durch Chromsäure (DÖBEREINER, *Gm.* 4, 556, 585, 611; LIEBIG, *A.* 14, 133). Durch Glühen von essigsaurem mit ameisensaurem Calcium (RITTER, *A.* 97, 369). Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$

auf Glykol (WÜRTZ, *A.* 108, 86), und von Weingeist auf stark erhitztes Chlorzink (GREENE, *Bl.* 29, 457). Aus Aethylenbromid und Wasser bei 150—160° (CARIUS, *A.* 131, 172). Aus C_2H_3Br und Quecksilberacetat (SAYTZEW, *Z.* 1867, 675; LINNEMANN, *A.* 143, 347), wobei, neben freiem Aldehyd, eine Verbindung $C_2H_4O.Hg_2Br_2$ entsteht. Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylen und CO_2 auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei der Oxydation von Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 46, 86; KELLER, *A.* 72, 31). Bei der Destillation von Kupferlaktat (ENGELHARDT, *A.* 70, 243) und bei der Elektrolyse von milchsaurem Kali (KOLBE, *A.* 113, 244). Bei der trockenen Destillation des Zuckers (VÖLCKEL, *A.* 87, 303). Bei der Absorption von Acetylen durch Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,35) und Destillation des Produktes mit Wasser (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637). $CH:CH + H_2O = CH_3.CHO$; beim Erwärmen von Acetylen mit Wasser und $HgBr_2$ (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1540). Die α-dialkylirten-β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ spalten, bei der trockenen Destillation, Aldehyd ab. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$. — *D.* Durch Destillation des rektificirten Spiritus, daher käuflich. — Man destillirt ein Gemenge von 4 Thln. Weingeist (80%), 6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 133) oder 100 Thln. Alkohol, 150 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 200 Thln. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde (STÄDELER, *J.* 1859, 329). Vom gut gekühlten Destillat wird ein Theil abdestillirt, dieser mit $CaCl_2$ vermischt und dann am Rückflusskühler bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trockenen Aether, der nachher mit Ammoniakgas gesättigt wird. Zwei Theile des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydammoniak) werden in 3 Thln. H_2O gelöst und mit einem Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O destillirt. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erwärmtes Chlorcalciumrohr.

Volumetrische Bestimmung des Aldehyds (mit CrO_3): BOURCART, *Fr.* 29, 609.

Aetherartig, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 20,8°; spec. Gew. = 0,80092 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 214). Spec. Gew. = 0,79509 bei 10°; = 0,79138 bei 13°; = 0,78761 bei 16° (PERKIN, *Soc.* 45, 475); = 0,81312 bei −5°/4°; 0,80561 bei 0°/4°; 0,80058 bei 4°; 0,78826 bei 13°/4° (PERKIN, *Soc.* 51, 816). Molekularbrechungsvermögen = 18,83 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 275,5 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 199). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 574. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim Kochen von Aldehyd mit Aetzkali entsteht gelbbraunes Aldehydharz (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 153). Versetzt man Aldehyd, mehrere Tage hindurch und unter Abkühlen mit kleinen Mengen alkoholischen Kalis, so entstehen Metaldehyd, Paraldehyd und wenig Crotonaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 88). Beim Behandeln mit wässeriger Salpetersäure, in der Kälte, geht Aldehyd in Paraldehyd über und liefert dann viel Glyoxal (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 496).

Natriumamalgam führt wässerigen Aldehyd in Weingeist über. Gleichzeitig entsteht wenig Butylenglykol $C_4H_{10}O_2$. Chlor wirkt auf trockenen Aldehyd im Sonnenlichte ein und bildet Acetylchlorid und Aldehydacetylchlorid (WÜRTZ, *A.* 102, 93; Z. 1871, 362). Leitet man Chlor in wässerigen Aldehyd, so erhält man Chloral, Butyrchloral (PINNER, *A.* 179, 21) und Dichloraldehyd (WÜRTZ, VOGT, *Bl.* 17, 402). Chlor erzeugt aus Paraldehyd dieselben Produkte. Durch Chloriren von alkoholhaltigem Aldehyd erhielt PINNER (*A.* 179, 35), neben Butyrchloral und anderen Körpern, ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_9Cl_3O$, das sich nicht in Wasser löste und, beim Behandeln mit Natronlauge, eine bei 146—148° siedende Flüssigkeit $C_5H_8Cl_2$ lieferte. Diese verbindet sich mit Brom zu öligem $C_5H_8Cl_2Br_2$, Siedep.: 230—240°. In Essigäther gelöster Paraldehyd (oder Aldehyd) wird durch Brom in Dibromaldehyd und Bromal übergeführt (PINNER, *A.* 179, 67). Phosphorsuperchlorid erzeugt mit Aldehyd Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ (GEUTHER, *A.* 105, 321; BEILSTEIN, *A.* 113, 110). Ebenso liefert PCl_3Br_2 Aethylidenbromid (PATERNÒ, PISATI, *B.* 5, 289). PBr_5 bildet einen unbeständigen bei 135—145° siedenden Körper $C_4H_7BrO_2$, der, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Acetal übergeht und mit Wasser auf 180° erhitzt Aethylenbromid abscheidet (TAWILDAROW, *Ж.* 7, 129; *A.* 176, 17). Aldehyd verbindet sich mit Ammoniakgas zu Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3$ und mit alkoholischem Ammoniak zu Hydracetamid $C_6H_{12}N_2$. Mit Hydroxylamin liefert Aldehyd Aldoxim C_2H_5NO.

Aldehyd oder Paraldehyd liefert mit $COCl_2$ Aethylidenchlorid (ECKENROTH, *B.* 18, 518). $C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_4Cl_2 + CO_2$. — Cyansäuredampf in Aldehyd geleitet, bildet CO_2 und Trigensäure (Aethylidenbiuret). — Zinkäthyl und Aldehyd bilden sekundären Butylalkohol.

Aldehyd verbindet sich mit zwei Molekülen Essigsäure u. s. w. Es existiren aber auch Anhydride der Verbindungen von Aldehyd mit einem Molekül Säure. Solche Ester entstehen auch, bei der Einwirkung von α Dichloräther auf Salze, in der Kälte. $(CH_3.CHCl)_2O + 2C_2H_3O_2.Na = [CH_3.CH(OC_2H_3O)]_2O + 2NaCl$. Die entstehenden Verbin-

dungen sind meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche von Wasser langsam zerlegt werden in Aldehyd und Säure. Die Darstellung gemischter, zweisäuriger Ester aus diesen Anhydriden gelingt nicht. Erhitzt man den Essigester mit Buttersäureanhydrid, so wird blos die Essigsäure verdrängt (GEUTHER, *A.* 226, 223). $[CH_3.CH(OC_2H_3O)]_2O + (C_4H_7O)_2O = [CH_3.CH(OC_4H_7O)]_2O + (C_2H_3O)_2O$.

Durch eine ganze Reihe von Reagenzien geht der Aldehyd Kondensationen ein, unter Bildung neuer Aldehyde. Lässt man auf den Aldehyd wässerige Salzsäure, in der Kälte, einwirken, so entsteht zunächst β-Oxybutyraldehyd $C_4H_8O_2 = 2C_2H_4O$. Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser und etwas $ZnCl_2$, sowie beim Erhitzen von Aldehyd mit wässerigen Lösungen alkalisch reagirender Salze (Kaliumformiat, Kaliumacetat, Seignettesalz K_2HPO_4, Natriumacetat, trockene Potasche, aber nicht mit Natriumformiat, trockener Soda oder neutralreagirenden Salzen wie KCl, K_2SO_4). Wendet man hierbei koncentrirtere Lösungen an oder erhitzt stärker, so wandelt sich der β-Oxybutyraldehyd gleich weiter in Crotonaldehyd um. $C_4H_8O_2 = C_4H_6O + H_2O$.

Beim Einleiten von HCl in kalt gehaltenen Aldehyd entsteht zunächst salzsaurer Aldehyd $C_2H_5ClO = CH_3.CHCl.OH$, eine bei 25—30° bei 10 mm siedende Flüssigkeit, welche, schon beim Stehen, in Wasser und Aethylidenoxychlorid zerfällt (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 220). Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylidenoxychlorid wird der Aldehyd $C_8H_{12}Cl_2O$ erhalten, eine bei 100—105° (bei 40 mm) siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die von Wasser langsam, aber rasch von Kali zersetzt wird und sich beim Aufbewahren sehr bald schwärzt, unter Abscheidung von Wasser (HANRIOT). Bleibt mit HCl gesättigter Aldehyd einige Tage stehen, so bilden sich Crotonaldehyd, Chlorbutyraldehyd und ein Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Bei der Destillation im Dampfstrome bleibt Chlorbutyraldehyd zurück, während Crotonaldehyd und später der Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ übergehen. Letzterer bildet rhombische Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 98°, löst sich nicht in Wasser (KEKULÉ, *A.* 162, 102). Bleibt ein Gemisch von Aldehyd und wässeriger Salzsäure einige Tage stehen, so bildet sich β-Oxybutyraldehyd $C_4H_8O_2$ und später das Anhydrid desselben $(C_4H_7O)_2O$ (WÜRTZ). — Salzsäuregas in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol geleitet, erzeugt Monochloräther $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$.

Erhitzt man Aldehyd mit Zinkspänen auf 100°, so bildet sich Crotonaldehyd, Aldol und eine bei 220° destillirende Flüssigkeit $C_6H_{10}O_2$, die sich mit Alkalidisulfiten verbindet (RIBAN, *J.* 1872, 433). Aldehyd, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von Paraldehyd, Crotonaldehyd, Aethylen, C_3H_6 u. s. w. (GREENE, *Am.* 2, 25).

Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 2 Thln. Aldehyd, 25 Thln. Wasser und 1 Thl. krystallisirtem Aetzbaryt entsteht das Baryumsalz des **Aldehydgummis** $C_{10}H_{18}O_4$ (TOLLENS, *B.* 17, 660). $5C_2H_4O = C_{10}H_{18}O_4 + H_2O$. Das aus dem Baryumsalz, durch H_2SO_4, in Freiheit gesetzte Aldehydgummi bildet einen dicken Syrup, der sich in Wasser und Alkohol löst. Das aus diesem Gummi dargestellte Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{17}O_4)_2$ ist ein Syrup, welcher aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Äther, in Flocken gefällt wird. Bei monatelangem Stehen einer wässerigen Lösung von Acetaldehyd und Formaldehyd mit Kalk entsteht Pentaerythrit $C_5H_8(OH)_4$.

Nachweis von Aldehyd. 1. Verhalten gegen Kalilauge: Bildung von Aldehydharz. — 2. Man stellt Aldehydammoniak dar und erwärmt dieses mit $AgNO_3$ (Spiegelbildung). — Nachweis im Spiritus (mit m-Phenylendiamin): WINDISCH, *Fr.* 27, 514.

Polymere Modifikationen. Spuren fremder Beimengungen ($COCl_2$, $ZnCl_2$, HCl ...) bewirken eine Polymerisation des Aldehydes. Bei niederer Temperatur entsteht meist Metaldehyd, bei mittlerer und höherer Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 162, 125). Beide Formen werden durch Aetzkali nicht gebräunt und geben mit PCl_5 Aethylidenchlorid (GEUTHER, *Z.* 1865, 32; KEKULÉ, ZINCKE). Auch gegen Salzsäure verhalten sie sich wie normaler Acetalaldehyd. Durch Erhitzen für sich geht der Aldehyd nicht in polymere Modifikationen über (GEUTHER, CARTMELL).

Dialdehyd $(C_2H_4O)_2$. *B.* Bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Aldol $C_4H_8O_2$ oder besser von Paraldol auf 170° (WÜRTZ, *J.* 1883, 953). Man destillirt das Produkt und schüttelt das bei 260—270° Uebergehende mit Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt, dann im Vakuum verdunstet und schliefslich destillirt. — Flüssig. Siedep.: 170—175° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,0941—1,0953 bei 0°. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_4H_8O_2$. Wird durch Reduktionsmittel in β-Butylenglykol umgewandelt.

Paraldehyd (Elaldehyd) $(C_2H_4O)_3$. Versetzt man Aldehyd mit wenig HCl, $COCl_2$, SO_2, $ZnCl_2$, so tritt Erhitzung des Aldehyds und eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Dasselbe erfolgt unter explosionsartigem Aufkochen auf Zusatz eines

Tropfens koncentrirter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wird unter 0° abgekühlt, abfiltrirt, gepresst und destillirt. Paraldehyd entsteht, wenn mit SO_2 (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 16) oder mit Cyan (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 114) gesättigter Aldehyd einige Tage in der Kälte stehen bleibt; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Aethyljodid auf 100° (LIEBEN). — Paraldehyd erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 10° (GEUTHER, CARTMELL), 10,5° (KEKULÉ, ZINCKE), 12° (LIEBEN). Siedep.: 124° (i. D.); spec. Gew. = 0,998 bei 15° (KEKULÉ, ZINCKE). Siedep.: 123,2—123,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,9943 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 26). Siedep.: 124,3—124,4° bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,8738 bei 124,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Spec. Gew. = 0,99925 bei 15°; = 0,99003 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 479). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,530 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Molek.-Verbrennungswärme (flüssig) = 813,173 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192). 100 Vol. Wasser lösen 12 Vol. Paraldehyd bei 13°; bei 30° trübt sich die Lösung, und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab (K., Z.). Bei der Destillation geht Paraldehyd zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über; destillirt man mit wenig Schwefelsäure, so ist diese Umwandlung eine totale (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 152). Reiner Paraldehyd bleibt beim Kochen mit Natrium oder koncentrirter Kalilauge unverändert. Beim Erhitzen mit $HgBr_2$ auf 90° wandelt er sich völlig in Aldehyd um (FRANCHIMONT, *R.* 1, 240). Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Acetylchlorid schon in der Kälte. Auch bei jahrelangem Aufbewahren erfolgt theilweise Umwandlung in Acetaldehyd (TRÖGER, *B.* 25, 3316). Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht dieselbe Verbindung wie aus gewöhnlichem Aldehyd (GEUTHER, *Z.* 1865, 32). Nach KOMNENOS (A. 218, 148) erfolgt die Bildung von Aethylidendiacetat erst bei mehrtägigem Erhitzen auf 200—210°. Wässeriges Ammoniak wirkt bei 100° nicht auf Paraldehyd ein. Mit verdünnter Salpetersäure wird viel Glyoxal $(CHO)_2$ gebildet. Wirkt schlafbringend.

KEKULÉ und ZINCKE (*B.* 3, 468) ertheilen dem Paraldehyd die Konstitution: $O\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)O\\CH(CH_3)O\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. Daraus berechnet BRÜHL (*A.* 203, 44) die theoretische Molekularrefraktion M_A = 52,77, welche mit der gefundenen = 52,48 sehr nahe übereinstimmt.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_3$. *D.* Man leitet durch Aldehyd einige Blasen HCl oder SO_2 und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtrirt nach ein bis zwei Stunden den gefällten Metaldehyd ab und destillirt das Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Hierdurch wird der Paraldehyd wieder in Aldehyd übergeführt, und beim Stehen im Kältegemisch entsteht eine neue Menge Metaldehyd u. s. f. (K., Z.). Metaldehyd entsteht auch beim Stehen von reinem Aldehyd mit Stücken Chlorcalcium. — Nadeln oder tetragonale Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362), die bei 112—115°, ohne zu schmelzen, sublimiren. Molek.-Verbrennungswärme = 805 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 612). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. 100 ccm $CHCl_3$ lösen bei 26° 1,034 g und bei Siedehitze 4,235 g; 100 ccm Benzol lösen bei 23° 0,12 g und bei Siedehitze 0,181 g Metaldehyd (HANRIOT, OECONOMIDES, *A. ch.* [5] 25, 227). Dissociirt sich langsam in der Wärme, besonders langsam unter Druck. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120° geht Metaldehyd völlig in Alehyd über. Ebenso beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure. Geht, bei jahrelangem Aufbewahren, theilweise in Paraldehyd über (TRÖGER, *B.* 25, 3316). Sehr beständig. Wird durch Alkalien nicht gebräunt. FEHLING'sche Lösung, $KMnO_4$ und Chromsäuregemisch sind ohne Wirkung. Chlor, in eine Lösung von Metaldehyd in $CHCl_3$ eingeleitet, erzeugt Chloral. Beim Erhitzen von Metaldehyd im Ammoniakstrome entsteht Aldehydammoniak (H., OE.).

Aldehyd und Alkalidisulfite: Verbindung $C_2H_4O(NH_4.HSO_3)$. *B.* SO_2 wird in eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak geleitet (REDTENBACHER, *A.* 65, 40). — Kleine Nadeln, die sich bei 100° zersetzen und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Sie lösen sich in weniger als 1,5 Thln. Wasser von 16°. Verdunstet man eine mit Ammoniumdisulfit versetzte Aldehydlösung über Schwefelsäure, so hinterbleiben kleine Nadeln einer wasserärmeren Verbindung $C_2H_4O + NH_3.SO_2$ (BUNTE, *A.* 170, 311). PETERSEN (*A.* 102, 324) erhielt denselben Körper beim Behandeln von zerflossenem Aldehydammoniak mit SO_2. Derselbe zersetzt sich nicht bei 100°, lässt sich umkrystallisiren und löst sich erst in etwas mehr als 6 Thln. Wasser von 16°. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen beide Verbindungen in Aldehyd, NH_3 und SO_2. Bei der Destillation von $C_2H_4O + NH_4.HSO_3$ für sich, oder mit Kalk, entsteht Dimethylamin. — $C_2H_4O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (BUNTE). — $C_2H_4O.KHSO_3$. Undeutliche Krystalle (BUNTE). — $2C_2H_4O.(HSO_3)_2Ba$. Schuppen, in Wasser leicht löslich.

Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3 = CH_3.CH(OH).NH_2$. *D.* Trockenes Ammoniakgas wird in eine ätherische Lösung von Aldehyd geleitet (LIEBIG, *A.* 14, 133). — Große Rhomboëder, in Wasser leicht löslich, sehr wenig in Aether. Schmelzp.: 70—80°, destillirt unzersetzt bei 100°. Bräunt sich bei Gegenwart von Aldehyd; daher schon an der Luft,

indem die Kohlensäure der Luft Aldehyd frei macht (LIUBAWIN, Ж. 7, 282; *B.* 8, 1684). Entwickelt mit Kalilauge, in der Kälte, kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in seine Komponenten zerlegt. Aldehydammoniak zerfällt beim Erhitzen in Oxytetraldin und Oxypentaldin. Es verbindet sich mit H_2S zu Thialdin, mit CS_2 zu Carbothialdin und liefert mit HCN Hydrocyanaldin. Setzt sich mit Chlorameisenester, in der Kälte, um in HCl und Aethylidenurethan $CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$; erwärmt man das Gemenge, so spaltet der Chlorwasserstoff das Aethylidenurethan in Aldehyd und Urethan (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 24, 124; vgl. WILM, WISCHIN, *A.* 147, 154). Beim Eintragen von Aldehydammoniak in eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigester scheiden sich Nadeln $C_8H_{12}NO_2.Na$ aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 457).

Aethylidenimidsilbernitrat $(C_2H_4.NH)_3.AgNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Man mischt 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol und $^1/_2$ Vol. Ammoniak, unter Abkühlung, und fällt mit Silberlösung und Alkohol (LIEBERMANN, GOLDSCHMIDT, *B.* 10, 2179; 11, 1198). — *D.:* REYCHLER, *B.* 17, 41. — Monokline Krystalle (aus wässerigem Ammoniak). Krystallisirt (wasserfrei) triklin (MIXTER, *J.* 1877, 432). Giebt, beim Kochen mit Wasser, einen Silberspiegel. Hält sich im trockenen Zustande fast unverändert am Licht. Wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Unlöslich in Aether.

$C_2H_4O.NH_2Ag$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (REYCHLER, *B.* 16, 993). — Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von (4 Mol.) Aldehydammoniak mit (1 Mol.) Ag_2SO_4 krystallisiren die Verbindungen: $Ag_2SO_4(C_2H_4.NH)_3 + 3H_2O$ (Tafeln); $Ag_2SO_4(C_2H_4.NH)_4 + 6H_2O$ (Prismen) und $Ag_2SO_4(C_2H_4.NH)_3.NH_3 + 3H_2O$ (MIXTER, *J.* 1879, 402).

Hydracetamid $C_6H_{12}N_2 = (CH_3.CH)_3N_2$. *B.* Bleibt Aldehyd, in überschüssigem alkoholischen Ammoniak gelöst, fünf bis sechs Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hinterbleibt, beim Verdunsten an der Luft, amorphes Hydracetamid (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 1; STRECKER, *A. Spl.* 6, 255). $3C_2H_4O + 2NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3H_2O$. — Graugelbes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren. Hydracetamid, mit Wasser oder Säuren gekocht, zerfällt in Ammoniak und Oxytrialdin. — $C_6H_{12}N_2.2HCl$.

Oxytrialdin $C_6H_{11}NO = \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CH \\ CH_3.CH \end{matrix}\!\!>\!N$ oder $(CH_2:CH)_2N.(CH_3.CH.OH)$ (?). *B.* Beim Kochen von Hydracetamid mit Wasser oder Säuren (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 5). $C_6H_{12}N_2 + H_2O = C_6H_{11}NO + NH_3$. — Oxytrialdin ist ein amorphes, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{11}NO.HCl$. — $(C_6H_{11}NO)_2.H_2SO_4$.

Oxytetraldin $C_8H_{13}NO = (CH_2:CH)_4.N.OH$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf 90—100° (BABO, *J.* 1857, 387; HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1858, 347). $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{13}NO + 3NH_3 + 3H_2O$. Hierbei entsteht zugleich Collidin $C_8H_{11}N$. — *D.* Aldehydammoniak wird mit Weingeist auf 110—120° erhitzt (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 10). — Gelbbraunes Pulver, in Wasser wenig löslich, gar nicht in Aether. Einsäurige Base, amorphe Salze bildend.

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$. *B.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak über 100°, neben Oxytetraldin (BABO, *J.* 1857, 388; SCHIFF, *A. Spl.* 6, 14). $5C_2H_4O.NH_3 = C_{10}H_{15}NO + 4H_2O + 4NH_3$. — Dunkelbraun, amorph, in Wasser kaum löslich. Einsäurige Base.

Die Oxyaldine liefern, beim Glühen mit Natronkalk, Trimethylamin, Pyridin und wahrscheinlich Pikolin (SCHIFF, A. *Spl.* 6, 19).

Paraldimin (Imidoparaldehyd) $C_6H_{13}NO_2 = C_5H_{11}O_2.CH:NH$. *B.* Siehe das Nitrosoderivat dieses Körpers (s. u.) (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 747). Man zerlegt dieses durch Einleiten von feuchtem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung. Das in absol. Aether vertheilte Hydrochlorid zerlegt man durch trockenes Silberoxyd. — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedet, fast unzersetzt, gegen 140°; Siedep.: 73° bei 57 mm; 88° bei 140 mm. Schwer löslich in Wasser. Riecht nach Paraldehyd. Geht beim Aufbewahren in eine glasartige Masse über. Wasser oder verd. Alkohol bewirken rasch Spaltung in Paraldehyd und NH_3. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Kleine Nadeln. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wasser und verd. Alkohol spalten sofort in Paraldehyd und NH_3.

Nitrosoparaldimin $C_6H_{12}N_2O_3 = C_6H_{12}O_2N.NO$. *B.* Man löst (300 g) Aldehydammoniak in wenig Eiswasser, fügt einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) und dann eine eiskalte konc. Lösung von (70 g) $NaNO_2$ hinzu (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 744). Die saure Lösung schüttelt man mit Aether aus und behandelt sie dann wieder mit $NaNO_2$ und H_2SO_4. Die ätherischen Auszüge werden mit Soda gewaschen, der Aether, nach einigem Stehen, verjagt und der Rückstand im Dampfstrom destillirt. — Citronengelbe Flüssigkeit. Siedet, unter Zersetzung, bei 170°; siedet unzersetzt bei 95° bei 35 mm. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser.

Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Die blutrothe Lösung in Vitriolöl wird, nach dem Verdünnen und Versetzen mit Kali, tiefblau. Zinkstaub (und Eisessig) reducirt zu Amidoparaldimin. Wird von Salzsäuregas in Paraldimin und HNO_2 zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in Paraldehyd und $NH_4.NO_2$.

Amidoparaldimin (Paraldylhydrazin) $C_6H_{14}N_2O_2 = C_5H_{11}O_2.CH:N.NH_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von (8 g) Nitrosoparaldimin in (50 g) Aether und (30 g) Eisessig (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 750). — Oel. Riecht intensiv. Destillirt auch im Vakuum nicht unzersetzt. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paraldehyd und Hydrazin gespalten. — $C_6H_{14}N_2O_2.HCl$. Aeufserst hygroskopische Nadeln.

Carbothialdin (dithiocarbaminsaures Diäthyliden) $C_5H_{10}N_2S_2 = NH_2.CS.SN.(CH.CH_3)_2$. *B.* Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet, auf Zusatz von CS_2, Krystalle von Carbothialdin aus, die in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, sich aber in Säuren, nach Art einer Base, lösen (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 65, 43). $2C_2H_4O.NH_3 + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O$. Carbothialdin entsteht auch bei der Einwirkung von Aldehyd auf thiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, *A.* 165, 235). Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Aldehyd, NH_3 und CS_2. Kaliumpermanganat oxydirt zu H_2SO_4, CO_2, HCN und Essigsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Eisenrhodanid; eine mit HCl versetzte Eisenchloridlösung erzeugt aber NH_4Cl, Aldehyd und $NH_2.CS.S_2.CS.NH_2$ (GUARESCHI, *B.* 11, 1383).

Thialdin $C_6H_{13}NS_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ NH \\ CH_3.CH.S \end{matrix} \rangle CH.CH_3$. *D.* Durch eine Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak in 12—16 Thln. H_2O, welche man mit 10—15 Tropfen Ammoniak auf je 30 g Lösung versetzt hat, leitet man vier bis fünf Stunden lang H_2S hindurch (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 61, 2). Die gefällten Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und diese Lösung, nach dem Zusatz von $^1/_3$ Vol. Alkohol, an der Luft verdunstet. $3C_2H_4O.NH_3 + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$. α-Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ verbindet sich mit NH_3 sofort zu Thialdin (MARCKWALD, *B.* 19, 1831). — Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1856, 518), die bei 43° schmelzen und im Dampfstrome unzersetzt destilliren, für sich erhitzt aber zersetzt werden. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Silbernitratlösung, in Aldehyd, Ag_2S und $NH_4.NO_3$. Kaliumpermanganatlösung erzeugt H_2SO_4, Essigsäure und 1,1-äthandisulfonsaures Kalium $C_2H_4(SO_3K)_2$ (GUARESCHI, *B.* 11, 1384, 1692). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4, im Rohr, auf 100°, in NH_3, α-Thioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ und einen leicht flüchtigen Körper $C_6H_{12}S_2O$ (?), der sich leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 u. s. w. löst (ERIKSSON, *Bl.* 38, 129). Aus einer salzsauren Thialdinlösung wird, durch Jod, Diäthylidentetrasulfid $[CH_3.CH.S_2]_2$ gefällt. Thialdin reagirt neutral, bildet aber mit Säuren krystallisirte Salze.

Salze: BRUSEWITZ, CATHANDER, *J. pr.* 98, 315. — $C_6H_{13}NS_2.HCl$. Lange Säulen, in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol (L., W.). — $C_6H_{13}NS_2.HBr$. Gerade, rhombische Prismen. — $C_6H_{13}NS_2.HJ$. Prismen oder Blätter. — $C_6H_{13}NS_2.HNO_3$. Feine Nadeln (L., W.). — $C_6H_{13}NS_2.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle (RAMMELSBERG). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B., C.). — $C_6H_{13}NS_2.H_3PO_4 + H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln. — Rhodanid $C_6H_{13}NS_2.CNSH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Thialdin in (1 Mol.) Salzsäure (von 3%) mit überschüssiger, konc. Rhodankaliumlösung (MARCKWALD, *B.* 19, 1826). — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 132°. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von α-Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ und Dithioaldehydisorhodanwasserstoff $C_5H_9NS_3$ (s. u.).

Thialdin mit einer Lösung von Methyljodid in Aether versetzt, liefert Methylthialdin, gleichzeitig scheinen aber Thialdinhydrojodid und das Jodmethylat des Methylthialdins zu entstehen (MARCKWALD, *B.* 19, 2381; vgl. HOFMANN, *A.* 103, 93).

Methylthialdin $C_7H_{15}NS_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ N(CH_3) \\ CH_3.CH.S \end{matrix} \rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen von rohem Thioacetaldehyd mit einer Lösung von Methylamin (MARCKWALD, *B.* 19, 2378). Entsteht auch, wenn man eine 10-procentige, wässerige Aldehydlösung, unter Abkühlung, mit einem kleinen Ueberschuss koncentrirter Methylaminlösung versetzt und langsam H_2S einleitet (MARCKWALD). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. — Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. Beim Kochen des rhodanwasserstoffsauren Salzes erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von γ-Trithioacetaldehyd und Dithioaldehydisorhodanwasserstoff. — $C_7H_{15}NS_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Zerfliefst an der Luft;

sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_{15}NS_2.CNSH$. Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 120°.

Jodmethylat $C_7H_{15}NS_2.CH_3J$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von Methylthialdin mit CH_3J und Aether (MARCKWALD, *B.* 19, 2381). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Barytlösung wird Methylthialdin abgespalten. Silberoxyd bewirkt totale Zersetzung, unter Abscheidung von Ag_2S.

Dithioaldehydisorhodanwasserstoff $C_5H_9NS_3 = 2(C_2H_4S).CNSH =$ $\frac{CH_3.CH>S\diagdown}{CH_3.CH\geq S\diagup}$ $\begin{matrix}S\\S\end{matrix}$ $>C:NH$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei $^1/_2$-stündigem Kochen einer wässerigen Lösung von rhodanwasserstoffsaurem Thialdin (MARCKWALD, *B.* 19, 1829). Man vertreibt die flüchtigen Beimengungen durch Destilliren mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 138°. Fast geruchlos. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in heifsem NH_3. $HgCl_2$ erzeugt einen amorphen Niederschlag. — $C_5H_9NS_3.AgNO_3$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet, beim Kochen, Ag_2S ab. — Platinchlorid erzeugt, in der alkoholischen Lösung von $C_5H_9NS_3$, einen krystallinischen Niederschlag $2C_5H_9NS_3.PtCl_4$.

Selenaldin $C_6H_{13}NSe_2$. *D.* Wie Thialdin (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 61, 11). — Kleine Krystalle, deren Lösungen sich an der Luft bald zersetzen.

Aldehyd und Blausäure. Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Aldehyd zu Milchsäurenitril $CH_3.CH(OH).CN$ (s. d.). Versetzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30-procentiger Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich, nach einigem Stehen, öliges α-Amidopropionitril $CH_3.CH(NH_2).CN$, aus. Dieses zerfällt bald in NH_3 und nadelförmiges α-Imidopropionitril $C_6H_9N_3$, welches das Hauptprodukt bildet. Nach vier- bis fünfwöchentlichem Stehen ist dem Imidopropionitril Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ beigemengt, und Letzteres geht endlich zum Theil in Parahydrocyanaldin über. Wird dem Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure mehr Salzsäure zugesetzt, so entsteht vorzugsweise Hydrocyanaldin (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 120). Wird ein Gemenge von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure gekocht, so entstehen Salmiak und Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$.

Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4 = N\left(CH\left<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.\right)_3$. *B.* Aus Aldehydammoniak, Blausäure und verdünnter Salzsäure (STRECKER, *A.* 91, 349). $3C_2H_4O.NH_3 + 3CNH + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig erst aus α-Amidopropionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT). $3C_3H_6N_2 = C_9H_{12}N_4 + 2NH_3$.

Kurze Krystalle. Scheidet sich, aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril, in grofsen, monoklinen Prismen ab. Schmelzp.: 115° (E., P.). Sublimirt, beim langsamen Erhitzen, unzersetzt. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,18 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Thle. Hydrocyanaldin. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in CS_2 (E., P.). Silbernitrat erzeugt, erst beim Kochen, einen Niederschlag von AgCN, zugleich treten NH_3 und Aldehyd auf. Auch Kalilauge scheidet, erst beim Erwärmen, Aldehyd und NH_3 ab.

Parahydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$. *B.* Bei mehrmonatlichem Stehen eines, mit HCl bis zur sauren Reaktion versetzten, Gemenges von Aldehydammoniak und Blausäure. Rascher bildet sich der Körper, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle α-Amidopropionitril, Imidopropionitril und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 135). $C_3H_6N_2 + C_6H_9N_3 + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl$. — Rhombische Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 230—232°. Sublimirt, beim langsamen Erhitzen, ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,01 Thl.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,04 Thle. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Aceton. Verhält sich gegen Kali wie Hydrocyanaldin. Beim Erhitzen mit Silberlösung entsteht — weit schwieriger als bei Hydrocyanaldin — ein Niederschlag von Cyansilber.

Aldehydharz. *D.* Man vermischt gleiche Volume reinen absoluten Aldehyd und Alkohol, kühlt im Kältegemisch ab und fügt überschüssiges koncentrirtes alkoholisches Kali hinzu. Nach 24-stündigem Stehen erhitzt man einige Zeit am Kühler, bis aller Geruch verschwunden ist (CIAMICIAN, *M.* 1, 199). — Verhält sich ganz wie die natürlichen Terpenharze und giebt bei allen Reaktionen nur Produkte aus der aromatischen Reihe. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen: Aethylbenzol, m- und p-Aethyltoluol und Methylnaphtalin; mit koncentrirter Salpetersäure wird Isophtalsäure erhalten und beim Schmelzen mit Kali: α-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 283°), m-Homosalicylsäure (Schmelzp.: 173°) und wenig m-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$.

Bleibt Aldehydharz längere Zeit an trockener Luft liegen, so entspricht es erst der Formel $C_{48}H_{64}O_{10}$ und dann $C_{48}H_{64}O_{12}$ (PUCHOT, *A. ch.* [6] 9, 423). Wird Aldehydharz auf 120° erhitzt, so entspricht es der Formel $C_{48}H_{64}O_{10}$, bei 320° der Formel $C_{48}H_{54}O_5$ und bei 350° der Formel $C_{48}H_{18}O$ (PUCHOT).

Tetrahydrooxäthylidenphosphoniumchlorid $C_8H_{20}PO_4Cl = (C_2H_4O)_4.PH_4Cl$. *B.* Beim gleichzeitigen Einleiten von PH_3 und Salzsäuregas in eine ätherische Aldehydlösung (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 329). — Prismen. Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Aether, CS_2 und in kaltem $CHCl_3$. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt. Verhält sich gegen Kalilauge wie das Jodid $C_8H_{20}PO_4J$ (s. u.).

Bromid $C_8H_{20}PO_4Br = (C_2H_4O)_4.PH_4Br$. *B.* Wie beim Chloride $C_8H_{20}PO_4Cl$ (MESSINGER, ENGELS). — Quadratische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

Verbindung $9C_2H_4O + 3HBr + PH_3$. *B.* Entsteht, neben $C_8H_{20}PO_4Br$, aus Acetaldehyd, PH_3 und HBr (MESSINGER, ENGELS). — Flüssig. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Jodid $C_8H_{20}PO_4J = (C_2H_4O)_4PH_4.J = (CH_3.CH.OH)_4.PJ$. *B.* Durch Zusammenbringen von Aldehyd oder besser von (52 g) Paraldehyd mit (49 g) PH_4J (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 11). Nach zweistündigem Stehen schüttelt man das Produkt mit Aether aus, lässt das in Aether Unlösliche in der Kälte stehen und presst die, nach einigen Tagen, ausgeschiedenen Krystalle ab. Dieselben werden mit etwas kaltem Chloroform gewaschen und aus heifsem Chloroform umkrystallisirt. — Kleine Prismen. Schmilzt bei 64—65°, erstarrt aber wieder nur sehr langsam. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von HJ. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und in kaltem Chloroform, etwas löslich in kochendem Chloroform. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Versetzt man das Jodid mit (1 Mol.) Kali, so resultirt ein öliges Gemenge der beiden Verbindungen $(C_2H_5O)_4.P.OH$ und $(C_2H_5O)_3.P[C(OH).CH_3]$. Durch Erhitzen auf 150° lässt sich die letztere Verbindung verflüchtigen, und es hinterbleibt die erstere Verbindung als eine glasige Masse.

Tetrahydroxyäthylidenphosphin $C_8H_{19}PO_4 = (CH_3.CH.OH)_3.P[C(OH).CH_3]$. *B.* Scheidet sich bei längerem Stehen des öligen Gemenges von $C_8H_{21}PO_5$ und $C_8H_{19}PO_4$, über H_2SO_4, krystallinisch aus (GIRARD). — Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Destillirt unter starker Zersetzung und Entwickelung von PH_3. Koncentrirte Kalilauge bewirkt Zersetzung unter Abscheidung von Aldehyd, Wasserstoff, PH_3 und H_3PO_2. Mit feuchtem Silberoxyd entstehen Essigsäure und H_3PO_4.

Verbindungen von Aldehyd mit Alkoholen.

Aethylidenoxymethylalkoholat $C_6H_{14}O_3 = [CH_3.CH(OCH_3)]_2O$. *D.* Man tröpfelt 20 g Aethylidenoxychlorid in eine Lösung von 7 g Natrium in 98 g Holzgeist und destillirt, nach beendeter Reaktion, ab. Das Destillat wird rektificirt und das über 90° Siedende mit koncentrirter Chlorcalciumlösung gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und destillirt (LAATSCH, *A.* 218, 28). Dem abgeschiedenen Chlornatrium ist eine kleine Menge eines Salzes beigemengt, wahrscheinlich der Tetrakylsäure $C_4H_6O_2$. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 126—127°; spec. Gew. = 0,953 bei 12,5°.

Aethylidendimethyläther (Dimethylacetal) $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OCH_3)_2$. *V.* Im rohen Holzgeist (5—10 g im Liter) (DANCER, *A.* 132, 240). — *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Holzgeist und Weingeist mit MnO_2 und H_2SO_4 (WÜRTZ). Beim Einleiten von Salzsäuregas bei 0° in ein Gemisch aus 1 Vol. Aldehyd und 2 Vol. Methylalkohol (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3004). — *D.* 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Holgeist und 1/4 Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). — Siedep.: 64,4°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° = 0,8590 bei 14°, = 0,8476 bei 25° (DANCER); = 0,8655 bei 22° (BACHMANN, *A.* 218, 44). Siedep.: 62,7—63,3° bei 751,6 mm; spec. Gew. = 0,8013 bei 62,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,092$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 74).

Trichloräthylidendimethyläther $C_4H_7Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OCH_3)_2$. *B.* Aus Methyltetrachloräthyläther $CCl_3.CHCl.OCH_3$ und Holzgeist bei 110° (MAGNANIMI, *G.* 16, 332). — Flüssig. Siedep.: 183,2° (kor.); spec. Gew. = 1,40 bei 0°; 1,28 bei 100°.

Aethylidenmethyläthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_2H_5$. Existirt nicht nach RÜBENCAMP (*A.* 225, 267). Der Aethylidenmethyläthyläther (Siedep.: 85°), welchen WÜRTZ (*J.* 1856, 597) durch Destillation eines Gemenges von Holzgeist und Weingeist mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhielt, und BACHMANN (*A.* 218, 52) aus Chloräther $CH_3.CHCl.OC_2H_5$ und Natriummethylat bereitete, lässt sich durch Fraktionniren völlig in Aethylidendimethyläther (Siedep.: 64°) und Acetal (Siedep.: 104°) zerlegen.

Trichloräthylidenmethyläthyläther $C_5H_9Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OCH_3).OC_2H_5$. *B.* Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ und Holzgeist bei 110° (MAGNANIMI, *G.* 16, 331). — Flüssig. Siedep.: 193,4° (kor.); spec. Gew. = 1,32 bei 24°.

Aethylidenoxyäthyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OH).OC_2H_5$. *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5% verdünnter H_2SO_4, neben Aldehyd, Essigäther, Aethylformiat und Acetal (RÉNARD, *B.* 8, 132). — Siedep.: 80—90°. Wird durch Chromsäure zu (2 Mol.) Essigsäure oxydirt.

JACOBSEN (*B.* 4, 215) erhielt einen gleich zusammengesetzten, aber schon unter 50° siedenden, Körper bei der Einwirkung von Wasser auf Monochloräther.

Aethylidenoxyäthylalkoholat $C_8H_{18}O_3 = [CH_3.CH(OC_2H_5)]_2O$. *D.* Wie die homologe Methylverbindung; man verwendet 20 g $C_4H_8Cl_2O$, die man in die auf 0° abgekühlte Lösung von 7 g Na in 84 g Alkohol eintröpfeln lässt (LAATSCH, *A.* 218, 25). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 153°; spec. Gew. = 0,891 bei 14°. Zerfällt, bei vierwöchentlichem Aufbewahren, fast völlig in Aldehyd und Diäthylacetal.

Aethylidendiäthyläther (Acetal) $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. *V.* Im, durch Kohle filtrirten, Rohspiritus (GEUTHER, A. 126, 63). — *B.* Bei der Oxydation des Alkohols (DÖBEREINER, *Gm.* 4, 805; LIEBIG, *A.* 5, 25; 14, 156; STAS, *A. ch.* [3] 19, 146). Aus Monochloräther C_4H_9ClO und Natriumäthylat (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A. ch.* [3] 56, 139). — *D.* Man destillirt 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O, bis 3 Thle. Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat wird rektificirt, mit $CaCl_2$ behandelt und wieder destillirt, bis der gröfsere Theil übergegangen ist. Man scheidet aus dem Destillat das Acetal durch $CaCl_2$ ab und erhitzt es mit koncentrirter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, um Aldehyd und Essigäther zu zerstören (WÜRTZ). — 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und 1/2 Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (GEUTHER). Eine gröfsere Ausbeute wird erzielt, wenn man einige Tage lang nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch ein, auf —21° abgekühltes, Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absoluten Alkohols leitet (ENGEL, GIRARD, *J.* 1880, 694). — Flüssig. Siedep.: 104°; spec. Gew. = 0,821 bei 22,4° (STAS, *A.* 64, 322). Siedep.: 103,7—104,3° bei 744,4 mm; spec. Gew. = 0,8314 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 26). Siedep.: 103,2° bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,7364 bei 103,2°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Siedep.: 21° bei 21,79 mm; 28,8° bei 38,66 mm; 29,6° bei 41,02 mm; 37,1° bei 62 mm; 42,6° bei 82,28 mm; 46,2° bei 98 mm; 50,5° bei 120,82 mm; 102,2° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Kritische Temperatur: 254,4° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,656$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 74). Mol.-Verbrennungswärme = 918,584 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 191). Löslich in 18 Vol. Wasser bei 25°. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Chlorcalcium scheidet es aus der alkoholischen Lösung, erst auf Zusatz von Wasser, ab. Reducirt nicht Silberlösung. CrO_3 oxydirt zu Essigsäure. Liefert mit PCl_5 Aethylchlorid und Monochloräther. Chlor bildet sofort Dichloracetal. — Acetal giebt mit Kalilauge und Jodlösung kein Jodoform; schüttelt man aber das Acetal mit einigen Tropfen Salzsäure, so tritt Spaltung in Aldehyd und Alkohol ein, und die Flüssigkeit liefert nun mit Normalnatronlauge und Normaljodlösung Jodoform (Reaktion auf Acetal) (GRODZKI, *B.* 16, 512).

Monochloracetale $C_6H_{13}ClO_2$. a. ***Chloracetal*** $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in kaltgehaltenen 80-procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114). Aus Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumäthylat (LIEBEN, *A.* 146, 193) oder durch anhaltendes Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 6, 1202). Aus (symmetrischem?) Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ und alkoholischem Natriumäthylat bei 40—50° (KLIEN, *J.* 1876, 336). Beim Erwärmen von Chloracetaldehyd mit Alkohol (NATTERER, *M.* 5, 497). — *D.* Aus Dichloräther und Natriumäthylat (NATTERER, *M.* 3, 444). — Flüssig. Siedep.: 156,8°; spec. Gew. = 1,0418 bei 0°, = 1,026 bei 15° (KLIEN). Zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver in C_2H_5Cl und Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 140—150°, in Aethylglykolacetal $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ über. Natrium erzeugt Vinyläthyläther, wahrscheinlich neben Aethylglykolacetal (WISLICENUS, *A.* 192, 106). Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 4—5 Vol. H_2O), in HCl, Chloraldehyd und das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (S. 295) des Dichloräthers (FRANK, *A.* 206, 342). Mit Chlorkalk entstehen Di- und Trichloracetal, $CHCl_3$ und gechlorter Acetaldehyd (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 107). Beim Erhitzen mit Essigsäure oder Oxalsäure entstehen Chloraldehyd und Essigsäure-, resp. Oxalsäureester. Liefert, beim Erwärmen mit HCl, Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$. Mit konc. NH_3 entstehen bei 130° Amidoacetal $NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ und Imidoacetal $NH[CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130° entsteht Glyoxaldihydrazon $C_2H_2(N_2H.C_6H_5)_2$.

b. ***Isochloracetal*** $C_2H_5O.CH(CH_3).O.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ und trockenem Natriumäthylat (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 223). — Flüssig. Siedep.: 146°. Unlöslich in Wasser. Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt.

Dichloracetal $C_6H_{12}Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80-procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114) oder auf Acetal (PINNER, *B.* 5, 148). Aus Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumäthylat (JACOBSEN, *B.* 4, 217). — *D.* Man mischt 2 Thle. absoluten Alkohol mit 2 Thln. H_2O, 3 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. Braunstein, destillirt $^2/_3$ ab und leitet unter guter Kühlung, zuletzt im Sonnenlichte, Chlor in das Destillat ein, bis zur beginnenden Trübung. Man fällt mit 3—4 Vol. H_2O und fraktionnirt. Daneben entstehen Mono- und Trichloracetal (KREY, *J.* 1876, 474).

Siedep.: 183—184° (PINNER, *A.* 179, 33); spec. Gew. = 1,1383 bei 14°. PCl_5 erzeugt Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$). Zinkäthyl wirkt auf Dichloracetal nach der Gleichung: $2CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + ZnCl_2 + 2ZnO$ (PATERNÒ, *A.* 150, 134). Natriumäthylat erzeugt Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 151). Giebt, beim Destilliren mit 4—6 Vol. konc. H_2SO_4, Dichloraldehyd (PATERNÒ, *A.* 149, 372; JACOBSEN), ebenso beim Erhitzen mit $1^1/_2$ Vol. HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 150° (KREY). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein schön krystallisirter Körper $C_6H_5Cl_5O_3$, der bei 129° schmilzt (GRABOWSKY, *B.* 6, 1071). Nach PINNER (*A.* 179, 34) wird Dichloracetal durch konc. H_2SO_4 total zerstört und giebt mit konc. Salpetersäure nur Essigsäure, nicht Dichloressigsäure. Dies würde auf eine ganz andere Konstitution hinweisen. Wahrscheinlich liegt hier ein Isomeriefall vor.

Trichloracetale $C_6H_{11}Cl_3O_2$. a. ***Verbindung*** $CHCl_2.CCl(OC_2H_5)_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80-procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114). — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in kaffeïnähnlichen, monoklinen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY, *J.* 1876, 475) und siedet nicht unzersetzt bei 230°. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren (PATERNÒ, *A.* 150, 255). Giebt, mit Schwefelsäure erhitzt, Chloral (?).

b. ***Verbindung*** $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Alkohol (von 75%); beim Behandeln von Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ mit Chlor bei 80° (BYASSON, *Bl.* 32, 304). — Flüssig. Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,288. 1 l Wasser löst kaum 5 g. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol, Aether, Glycerin . . . Beim Erhitzen für sich oder mit koncentrirter Schwefelsäure wird wasserfreies Chloral gebildet. Alkalien wirken kaum ein.

Offenbar ist mit diesem Körper identisch das Trichloracetal, welches WÜRTZ und FRAPOLLI (*J.* 1872, 438) bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ mit Alkohol erhielten. Für den auf diese Weise dargestellten flüssigen Körper beobachteten PATERNÒ, PISATI (*J.* 1872, 303) den Siedep.: 204,8° bei 758 mm und das spec. Gew. = 1,2813 bei 0°, = 1,2655 bei 15,2°, = 1,1617 bei 99,9°. Wird selbst bei 150° nicht von gasförmiger Salzsäure angegriffen (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 602).

Pentachloracetal $C_6H_9Cl_5O_2 = CCl_3.CH(OC_2H_5).OC_2H_3Cl_2$ hat FRIEDEL (*B.* 8, 642) in den Rückständen der Chloralbereitung aufgefunden. Es ist eine bei 186—189° siedende Flüssigkeit, welche, mit festem Kali erhitzt, in HCl und ein Oel $C_6H_8Cl_4O_2 = CCl_2:C(OC_2H_5).OC_2H_3Cl_2$ (Siedep.: 153—159°) zerfällt. Schwefelsäure scheidet aus Pentachloracetal Chloral ab.

Monobromacetal $C_6H_{13}BrO_2 = CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetal und Brom (PINNER, *B.* 5, 149). Aus Dibromäther $CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$ und Natriumäthylat (WISLICENUS, *A.* 192, 112). — *D.* Man tröpfelt 136 g Brom zu einem gekühlten Gemenge aus 100 g Acetal und 42 g $CaCO_3$ (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2551). — Nicht unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° entsteht Glykolacetal $CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$, und mit koncentrirter Natriumäthylatlösung bei 160° Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$.

Amidoacetal s. Amidoacetaldehyd.

Dithioacetal (**Aethylmerkaptal, Aethylidendithioäthyl**) $C_6H_{14}S_2 = CH_3.CH(S.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Merkaptan (BAUMANN, *B.* 18, 885). Entsteht leichter aus Aldehyd, Merkaptan und $ZnCl_2$ (FROMM, *A.* 253, 139). — Unangenehm riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 185—187° (FR.). Unlöslich in Wasser. Wird von $KMnO_4$ in das Sulfon $CH_3.CH(SO_2.C_2H_5)_2$ übergeführt. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

Aethylidenoxypropylalkoholat $C_{10}H_{22}O_3 = [CH_3.CH(OC_3H_7)]_2O$. *D.* Aus Aethylidenoxychlorid, Natrium und Propylalkohol (LAATSCH, *A.* 218, 29). — Flüssig. Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,895 bei 14°. Zerfällt schon nach drei Tagen völlig in Aldehyd und Dipropylacetal.

Aethylidenmethylpropyläther $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_3H_7$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidenmethyläthyläther oder von Aethylidendimethyläther mit Propylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 46). — Flüssig. Siedep.: 103—105°.

Aethylidenäthylpropyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_3H_7$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidenmethyläthyläther oder von Acetal mit Propylalkohol (BACHMANN). — Siedep.: 124—126°.

Aethylidendipropyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_3H_7)_2$. *D.* Man leitet anhaltend PH_3 durch ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Aldehyd und 2 Vol. Propylalkohol (GIRARD, *J.* 1880, 695). — Flüssig. Siedep.: 146—148°; spec. Gew. = 0,825 bei 22°. Unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von siedenden, kaustischen Alkalien nicht verändert. Löslich in koncentrirter Salzsäure.

Aethylidenoxyisobutylalkoholat $C_{12}H_{26}O_3 = [CH_3.CH(OC_4H_9)]_2O$. *D.* Aus Aethylidenoxychlorid, Isobutylalkohol und Natrium (LAATSCH, *A.* 218, 30). — Flüssig. Siedep.: 174—176°; spec. Gew. = 0,879 bei 11°.

Aethylidenmethylisobutyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_4H_9$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidendimethyläther mit Isobutylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 47). Entsteht leichter, wenn man in ein Gemisch aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Holzgeist Salzsäuregas einleitet und die gebildete (obere) ätherische Schicht mit Natriumisobutylat behandelt (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3005). — Siedep.: 125—127°.

Aethylidenäthylisobutyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_4H_9$. Siedep.: 155° (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3007).

Aethylidendiisobutyläther $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3.CH(OC_4H_9)_2$. *D.* Aus Aldehyd, Isobutylalkohol und PH_3 (GIRARD). Aus Aldehyd, Isobutylalkohol und Salzsäuregas (CLAUS, TRAINER). — Siedep.: 168—170°; spec. Gew. = 0,816 bei 22°.

Aethylidenoxyisoamylalkoholat $C_{14}H_{30}O_3 = [CH_3.CH(OC_5H_{11})]_2O$. *D.* Aus Aethylidenoxychlorid, Isoamylalkohol und Natrium (LAATSCH, *A.* 218, 30). — Flüssig. Siedep.: 226—227°; spec. Gew. = 0,874 bei 11°.

Aethylidenmethylisoamyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_5H_{11}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidendimethyläther mit Isoamylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 47). — Siedep.: 141—144°.

Aethylidenäthylisoamyläther $C_9H_{20}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_5H_{11}$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Acetal mit Isoamylalkohol (BACHMANN). Man sättigt ein Gemisch aus (1 Mol.) Aldehyd, (1 Mol.) Isoamylalkohol mit Salzsäuregas und behandelt das Produkt mit C_2H_5ONa (CLAUS, TRAINER). — Siedep.: 165—167°.

Aethylidendiisoamylester $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3.CH(OC_5H_{11})_2$. *B.* 1 Vol. Aldehyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit SO_2 gesättigt und dann mit 1 Vol. Eisessig auf 80° erwärmt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). Aus Aldehyd, 2 Mol. Isoamylalkohol und Salzsäuregas (CLAUS, TRAINER). — Siedep.: 210,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8347 bei 15°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH\langle{O.CH_2 \atop O.CH_2}$. *B.* Aus Aldehyd und überschüssigem Glykol bei 100° (WURTZ, *A.* 120, 328). — Flüssig. Siedep.: 82,5° bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,002 bei 0°. Löslich in $1^1/_2$ Vol. Wasser, daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 140° oder mit wässeriger Kalilauge auf 100° in Glykol und Aldehyd zerlegt (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 37). Ebenso wirkt Salzsäure (spec. Gew. = 1,2). PCl_5 erzeugt Aldehyd und Aethylenchlorid. Giebt mit Essigsäure Glykoldiacetat. Absorbirt, in der Kälte, lebhaft 1 Mol. Brom; Wasser zerlegt das Additionsprodukt in HBr und einen Körper $C_4H_7BrO_2$ (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 67). Der **Körper** $C_4H_7BrO_2$ siedet unter Zersetzung bei 145—150°. Er riecht stechend und reizt heftig die Augen. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50%) wird daraus Bromaldehyd abgespalten.

Aether $C_5H_{10}O_2$. a. ***Aethylidenpropylenäther*** $CH_3.CH\langle{O.CH.CH_3 \atop O.CH_2}$. *B.* Aus Aldehyd und Propylenglykol bei 160° (GRAMONT, *Bl.* 41, 361). — Flüssig. Siedep.: 93°.

b. ***Aethylidentrimethylenäther*** $CH_3.CH\langle{OCH_2 \atop OCH_2}\rangle CH_2$. *B.* Bei 6tägigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Acetaldehyd mit (2 Mol.) Trimethylenglykol (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 48). — Flüssig. Siedep.: 110—112°. Spec. Gew. = 0,9911 bei 0°. Löslich in $1^1/_2$ Vol. Wasser. PCl_5 spaltet in Aldehyd und Trimethylenchlorid $C_3H_6.Cl_2$.

Acetoglyceral $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5(OH)O_2.C_2H_4$. *B.* Aldehyd und Glycerin werden 30 Stunden lang auf 170—180° erhitzt (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 126). — Siedep.: 184—188°; spec. Gew. = 1,081 bei 0°. Wenig löslich in Wasser.

Triäthylidenmannit $C_{12}H_{20}O_6 = (OH)_3.C_6H_5O_3(CH.CH_3)_3$. *B.* Man gießt 132 g Paraldehyd in eine Lösung von 182 g Mannit in 364 g Salzsäure (von 22° B.) und wäscht die bald ausfallenden Krystalle mit Wasser (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 415). — Feine Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 174°. Sublimirt schon von 90° an. Siedet nicht unzersetzt bei

285°. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Unlöslich in kaltem Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 95° 1 Thl. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen von Aldehyd mit Säuren.

Aethylidenoxychlorid (**s-Dichloräther**) $C_4H_8Cl_2O = (CH_3.CHCl)_2O$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Aldehyd (LIEBEN, *A.* 106, 336; 178, 43). $2C_2H_4O + 2HCl = C_4H_8Cl_2O + H_2O$. — *D.* Man leitet in gut gekühlten, reinen Aldehyd trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung, hebt die gebildete leichtere Oelschicht sofort ab, erwärmt sie einige Zeit, um den gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen, trocknet sie dann über $CaCl_2$ und destillirt (LAATSCH, *A.* 218, 16). — Flüssig. Siedep.: 116—117°; spec. Gew. = 1,1376 bei 12° (LIEBEN). Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in HCl und Aldehyd. Hält sich, bei völliger Abwesenheit von H_2O und HCl, einige Monate lang unzersetzt. Liefert mit Alkohol sofort Monochloräther $C_2H_5O.C_2H_4Cl$. Mit trockenem Natriumäthylat werden Acetal und Isochloracetal $C_2H_4Cl.O.C_2H_4.OC_2H_5$ (s. S. 922) gebildet. Wendet man ein Natriumalkoholat mit überschüssigem Alkohol an, so erhält man, neben dem Acetal, eine Anhydridverbindung des Acetals (S. 922). I. $2(CH_3.CHCl)_2O + 4CH_3.ONa = 2CH_3.CH(OCH_3)_2 + 4NaCl + 2CH_3.CHO$. — II. $(CH_3.CHCl)_2O + 2CH_3.ONa = [CH_3.CH(OCH_3)]_2O + 2NaCl$. Liefert bei der Einwirkung von Salzen sehr leicht Ester, z. B. mit Natriumacetat den Ester $(CH_3.CH.OC_2H_3O)_2O$ u. s. w. Zinkäthyl und Aethylidenoxychlorid bilden sekundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Mit Brom entstehen bei 100—200° Tetrabrom- $C_4H_6Br_4O$ und Oktobromäther $C_4H_2Br_8O$, neben krystallisirtem $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther $C_4Br_{10}O$ (?). Aehnlich wirkt Jod.

Aldehydsalpeteräther (**Acetoäthylnitrat**) $C_2H_4O.2(C_2H_5.NO_3)$. *B.* Durch trockene Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem Kalium (NADLER, *A.* 116, 173). — Gewürzhaft riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 84—86°; spec. Gew. = 1,0451 bei 19°. Ueber den Siedepunkt erhitzt, explodirt es heftig. Mit Wasser nicht mischbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit Aetzkali, in Aldehyd und Salpeter.

Aethylidenoxyformiat $C_6H_{10}O_5 = [CH_3.CH(O.CHO)]_2O$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und Bleiformiat (GEUTHER, *A.* 226, 226). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175—185°; spec. Gew. = 1,134 bei 21°. Zerfällt beim Erhitzen auf 158° allmählich in CO, Ameisensäure und Aldehyd.

Aethylidenoxyacetat $C_8H_{14}O_5 = [CH_3.CH(O.C_2H_3O)]_2O$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und wasserfreiem Natriumacetat (GEUTHER, *A.* 226, 223). Man lässt acht Tage in der Kälte stehen und zieht dann mit absolutem Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 191 bis 193°; spec. Gew. = 1,071 bei 16°; 1,067 bei 20°. Wird von kaltem Wasser langsam, von heifsem rasch zerlegt in Aldehyd und Essigsäure. Setzt sich, beim Erhitzen mit Buttersäureanhydrid auf 180°, um in Aethylidenoxybutyrat und Essigsäureanhydrid. Liefert mit Ammoniak: Acetamid, Ammoniumacetat, Aldehyd und die Base $C_8H_{13}NO$ (GEUTHER, *A.* 245, 102).

Aethylidendiacetat $C_6H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Man erhitzt Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° (GEUTHER, *A.* 106, 249). Entsteht auch aus Aldehydacetylchlorid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (SCHIFF, *B.* 9, 304; vgl. RÜBENCAMP, *A.* 225, 275). Beim Erhitzen von Aldehyd mit Acetylchlorid auf 100° (FRANCHIMONT, *R.* 1, 248). — Flüssig, siedet bei 168,8° (kor.); spec. Gew. = 1,061 bei 12°. Zerfällt mit Aetzkali in Aldehyd und Essigsäure. Wasser wirkt nur langsam ein.

β-Dichloräthylidendiacetat $C_6H_8Cl_2O_4 = CHCl_2.CH(C_2H_3O_2)_2$. Wurde einmal erhalten bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dichloraldehydhydrat (DELACRE, *Bl.* 48, 715). — Krystalle. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 220—222°.

Aldehydacetylchlorid (**α-Chloräthylacetat**) $C_2H_4O.C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.CHCl.CH_3$. Aldehyd verbindet sich bei 100° mit Acetylchlorid (SIMPSON, *A.* 109, 156); daneben entsteht etwas Aethylidendiacetat. Dieselbe Verbindung erhielt WÜRTZ (*A.* 102, 94) bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 121,5° bei 746 mm; spec. Gew. = 1,114 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 1, 246). Zersetzt sich beim Waschen mit Wasser. Wird durch Kali in Aldehyd, HCl und Essigsäure zersetzt. Chlor wirkt, bei Gegenwart von Jod, bei 120° ein und erzeugt **Essigsäuretrichloräthylester** $C_2H_3O_2.CHCl.CHCl_2$, eine nicht unzersetzt bei 250—280° siedende Flüssigkeit, die, beim Kochen mit Wasser, Essigsäure abscheidet (KESSEL, *B.* 10, 1999). Brom in, auf 100—103° erhitztes, Aldehydacetylchlorid getröpfelt, bildet Bromessigsäure-Bromäthylester.

Aldehydacetylbromid (**α-Bromäthylacetat**) $C_4H_7BrO_2 = CH_3.CHBr.O.C_2H_3O$. Sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei 135—145° nicht ohne Zersetzung siedet (TAWILDAROW, *A.* 176, 21).

Bromäthylbromacetat $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 100—103° erhitztes, Aldehydacetylchlorid (KESSEL, *B.* 10, 1999). —

Siedep.: 130—135° bei 350—370 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,962 bei 17°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem absoluten Alkohol, in Bromessigester, Aethylbromid, Acetal und Crotonaldehyd (KESSEL, *B.* 11, 1916).

Dibromäthylbromacetat $C_4H_5Br_3O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_2Br$ (?). *B.* Aus Bromäthylbromacetat und 1 Mol. Brom bei 120° (KESSEL, *B.* 11, 1920). — Stark rauchendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, unter Abscheidung eines Aldehyds.

Tribromäthylbromacetat $C_4H_4Br_4O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CHBr_2$ (?). *B.* Aus Bromäthylbromacetat und 2 Mol. Brom bei 160° (KESSEL). — Eigenschaften und Verhalten wie beim Dibromäthylbromacetat.

Tetrabromäthylbromacetat $C_4H_3Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CHBr_2$ (?). *B.* Aus Tribromäthylbromacetat und Brom, im Rohr, bei 170° (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 175—177°. Wird von Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch absoluten Alkohol, wobei C_2H_5Br, Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester, aber kein aldehydartiger Körper auftreten.

Pentabromäthylbromacetat $C_4H_2Br_6O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CBr_3$. *B.* Aus Tetrabromäthylbromacetat und 1 Mol. Brom (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 195—198°.

Aethylidenoxypropionat $C_{10}H_{18}O_5 = [CH_3.CH(O.C_3H_5O)]_2O$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumpropionat (GEUTHER, *A.* 226, 225). — Flüssig. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 1,027 bei 26°.

α-Chloräthylpropionat (**Aethylidenpropiochlorhydrin**) $C_5H_9ClO_2 = C_3H_5O.OCHCl.CH_3$. *B.* Aus Aldehyd und Propionylchlorid bei 120° (RÜBENCAMP, *A.* 225, 276). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 135°; spec. Gew. = 1,071 bei 15°.

Aethylidendipropionat $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH(O.C_3H_5O)_2$. *B.* Aus α-Chloräthylpropionat und Silberpropionat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 277). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192,2° (kor.); spec. Gew. = 1,020 bei 15°. Brechungsexponent = 1,407.

Aethylidenacetopropionat $C_7H_{12}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_3O).OC_3H_5O$. *B.* Aus α-Chloräthylacetat und Silberpropionat oder aus α-Chloräthylpropionat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 281). — Flüssig. Siedep.: 178,7°; spec. Gew. = 1,046 bei 15°. Brechungsexponent = 1,402.

α-Chloräthylbutyrat $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_7O_2.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Aldehyd und Butyrylchlorid (RÜBENCAMP, *A.* 225, 278). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 149°; spec. Gew. = 1,038 bei 15°.

Aethylidenoxybutyrat $C_{12}H_{22}O_5 = [CH_3.CH(O.C_4H_7O)]_2O$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumbutyrat (GEUTHER, *A.* 226, 225). — Flüssig. Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,994 bei 20°. Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt. Wird durch Essigsäureanhydrid bei 180° nicht verändert.

Aethylidendibutyrat $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3.CH(OC_4H_7O)_2$. *B.* Aus α-Chloräthylbutyrat und Silberbutyrat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 279). — Flüssig. Siedep.: 215,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9855 bei 15°. Brechungsexponent = 1,411.

Aethylidenacetobutyrat $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_3O).OC_4H_7O$. *B.* Aus α-Chloräthylacetat und Silberbutyrat oder aus α-Chloräthylbutyrat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 284). — Flüssig. Siedep.: 192,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0145 bei 15°. Brechungsexponent = 1,4065.

α-Chloräthylisovalerianat $C_7H_{13}ClO_2 = C_5H_9O_2.CHCl.CH_3$. *B.* Aus Aldehyd und Isovalerylchlorid (RÜBENCAMP, *A.* 225, 279). — Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,997 bei 15°.

Aethylidendiisovalerianat $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3.CH(OC_5H_9O)_2$. *B.* Aus α-Chloräthylisovalerianat und Silberisovalerianat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 280). — Flüssig. Siedep.: 225° (kor.); spec. Gew. = 0,947 bei 15°. Brechungsexponent = 1,414.

Aethylidenacetoisovalerianat $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_3O).OC_5H_9O$. *B.* Aus α-Chloräthylacetat und isovaleriansaurem Silber oder aus α-Chloräthylisovalerianat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 285). — Flüssig. Siedep.: 194—199°; Spec. Gew. = 0,991 bei 15°. Brechungsexponent = 1,408. Zerfällt bei anhaltendem Kochen und vollständig beim Erhitzen, im Rohr, auf 220° in Aethylidendiacetat und Aethylidendiisovalerianat.

Milchsäureäthylidenester $C_5H_8O_3 = CH_3.CH.CO_2.CH.CH_3$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Bei 10 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Acetaldehyd mit 1,5 Thln., vorher auf 150° erhitzter, Milchsäure auf 160° (LEIPEN, *M.* 9, 45). Das Produkt wird fraktionnirt und der zwischen 50 und 200° übergehende Antheil durch K_2CO_3 abgeschieden, mit geglühtem K_2CO_3 entwässert und wiederholt destillirt. — Flüssig. Siedep.: 151—151,5°. Schwerer als Wasser. Schwer

löslich in Wasser. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heifses schnell in Milchsäure und Aldehyd zerlegt.

Aethylidenoxysuccinat $C_8H_{12}O_5 = \frac{CH_3.CH}{CH_3.CH} > O \frac{CO_2.CH_2}{CO_2.CH_2}$. *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumsuccinat (GEUTHER, *A.* 226, 228). — Zähflüssig. Wenig löslich in Wasser, reichlich in Soda.

Substitutionsprodukte des Aldehyds.

Chloracetaldehyd $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O = CH_2Cl.CHO + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Dichloräther $CH_2Cl\,CHCl.OC_2H_5$ und koncentrirter Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 4, 216). Chloräthylen C_2H_3Cl wird unter heftigem Schütteln in ein abgekühltes Gemisch von HClO und HgO geleitet (GLINSKY, *Z.* 1867, 678). Beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystallkrusten der Verbindung $C_2H_3ClO + Hg_2Cl_2$ aus, die bei 96° schmelzen (GLINSKY, *Z.* 1868, 617). Durch H_2S oder Destillation mit HCl gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GLINSKY, *Z.* 1870, 647). Beim Erhitzen von Chloracetal mit Essigsäure, Oxalsäure oder verdünnter H_2SO_4 (NATTERER, *M.* 3, 446). Beim Kochen von dichlormilchsaurem Natrium mit Wasser (REISSE, *A.* 257, 335). $CHCl_2.CH(OH).CO_2Na = C_2H_3ClO + CO_2 + NaCl$. — *D.* Man erhitzt im Paraffinbade, in einem mit CO_2 gefüllten Kolben, ein Gemenge von 1000 g Chloracetal und 590 g entwässerter (roher) Oxalsäure. Die entweichenden Gase lässt man durch einen aufrechtstehenden, stets mit kochendem Wasser gefüllten Kühler streichen und dann durch einen abwärts gekehrten, kalt gehaltenen Kühler. Das Gemisch wird zwei Stunden lang auf 100° und zuletzt bis auf 150° erhitzt. Das Destillat rektificirt man zweimal, kühlt das bei 87—91° Ueberdestillirte durch Kochsalz und Schnee ab und setzt amählich das halbe Volum H_2SO_4 zu. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle des Polychloraldehydes werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und für sich destillirt. Es destillirt wasserfreier Chloraldehyd über, der sich rasch polymerisirt, was man auf einige Tage hinaus verhindern kann, wenn man die Dämpfe des Chloraldehydes über entwässerten und auf 90° erwärmten Kupfervitriol leitet. Oder: man schüttelt das Destillat (Siedep.: 87—91°) mit einer Natriumdisulfitlösung (spec. Gew. = 1,37), saugt die nach einiger Zeit gefällte Doppelverbindung ab und erhitzt 40 g des durch 24stündiges Stehen im Vakuum entwässerten Doppelsalzes mit 42 g $K_2S_2O_7$ (NATTERER).

Das Hydrat des Chloraldehyds krystallisirt (aus Wasser) in monoklinen (LANG, *M.* 3, 450) Tafeln. Verflüssigt sich zwischen 43° und 50°. Siedet konstant bei 85,5° (kor.), doch besteht der Dampf (Dichte = 1,98) aus Chloraldehyd und Wasser. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Riecht schwach obstartig; die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Die wässerige Lösung erzeugt auf der Haut gelbe Flecke; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Hitze, unter Spiegelbildung. Oxydirt sich nicht an der Luft, wird aber von konc. HNO_3 leicht in Chloressigsäure übergeführt. Liefert mit Acetylchlorid die Verbindung $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_3O$. Liefert mit K(CN) ein Oel $C_2H_3ClO.C_2H_3(CN)O$, das durch HCl in Essigsäure und Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, *Z.* 1870, 513; *B.* 6, 1256). Geht, beim Erhitzen für sich oder mit etwas H_2SO_4, in $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd $C_4H_4Cl_2O$ über. Den wasserfreien Chloraldehyd erhält man durch Ueberleiten der Dämpfe des Hydrates über, auf 100° erhitztes, $CaCl_2$. Er ist eine äufserst scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85—85,5° (kor.). Verbindet sich mit Wasser, unter starker Erwärmung, zum Hydrat. Verbindet sich leicht mit Alkohol; leitet man HCl in ein Gemisch aus Chloraldehyd und Alkohol, so entsteht Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$. Wandelt sich schneller oder langsamer (je nachdem Spuren von HCl vorhanden sind ?) in eine polymere, amorphe Modifikation um, die schwach nach Chloraldehyd riecht und sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether oder $CHCl_3$ löst. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieselbe, ohne zu schmelzen, und beim Erhitzen auf 200° geht sie wieder in gewöhnlichen Chloraldehyd über.

$C_2H_3ClO.NaHSO_3 + 2H_2O$. Sechsseitige Tafeln (bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung). Wird im Vakuum wasserfrei. Krystallisirt aus Alkohol mit $\frac{1}{2}H_2O$ als ein Pulver (NATTERER; vgl. GLINSKY, *Z.* 1870, 649). Liefert, beim Kochen mit Soda, keinen Chloraldehyd, sondern ein nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Gummi. — $C_2H_3ClO.Hg_2Cl_2$ s. oben.

Polymerer, krystallisirter Chloraldehyd $(C_2H_3ClO)_3 = CH_2Cl.CH\left\langle\begin{matrix}O.CH(CH_2Cl)\\O.CH(CH_2Cl)\end{matrix}\right\rangle O$ (?) (vgl. oben). *B.* Bei allmählichem Eintragen von $\frac{1}{2}$ Vol. Vitriolöl in, durch Eis und Kochsalz gekühlten, rohen Chloraldehyd (NATTERER, *M.* 3, 461). Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Eiswasser und hierauf mit kleinen Mengen kalten Alkohols gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Trimetrische (LANG, *M.* 3, 462) Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 87 bis

87.5° (kor.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und in heifsem Alkohol. Siedep.: 140° bei 10 mm. Geht bei der Destillation in gewöhnlichen Chloraldehyd über. Dampfdichte = 8,25 (NATTERER, *M.* 6, 521). Sehr beständig. Wird von Eisen und Essigsäure nicht angegriffen; auch nicht von Silberacetat bei 100° oder von alkoholischem Ammoniak bei 100°. Natriumalkoholat wirkt bei 100° langsam ein.

Chloraldehydalkoholat $C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1,2-Dichloräther mit dem siebenfachen Vol. Wasser auf 115—120° (ABELJANZ, *A.* 164, 217). — Siedet bei 93—95° (95—96°, JACOBSON, *B.* 4, 216), geht aber durch wiederholte Destillation in das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (Siedep.: 163—165°) über, welches durch Schwefelsäure in Chloraldehyd und Aethylschwefelsäure gespalten wird (s. S. 295). Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser entstehen aus Chloraldehydalkoholat Chloraldehyd, resp. Glykolaldehyd und Alkohol.

Gechlortes Methyläthylacetal $C_5H_{11}ClO_2 = CH_2Cl.CH(OCH_3).OC_2H_5$. *B.* Aus ωα-Dichloräther und Natriummethylat (LIEBEN, *A.* 146, 202). — Flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,056 bei 13,5°.

Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ s. S. 922.

Chloraldehydessigester $C_6H_{11}ClO_3 = CH_2Cl.CH(OC_2H_5)O.C_2H_3O$. *B.* Aus Dichloräther und Silberacetat (BAUER, *A.* 134, 176). — Siedep.: 170°.

Dichloräthylacetat $C_4H_6Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.CHCl.CH_2Cl$. *D.* Durch Uebergiefsen von Chloraldehydhydrat mit Acetylchlorid (NATTERER, *M.* 3, 453). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 160—165°. Unlöslich in Wasser.

Chloraldehydacetylchlorid (**Dichloräthylacetat**) $C_4H_6Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.CHCl.CH_2Cl$ (?). *B.* Durch Reduktion von Chloralacetylchlorid mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, *B.* 9, 1611). — Flüssig. Siedep.: 146—148°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen HCl, Essigsäure und braune Flocken.

Dichloracetaldehyd $C_2H_2Cl_2O = CHCl_2.CHO$. *B.* Bei der Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure (PATERNÒ, Z. 1868, 667; GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29). Bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Methyldichlorvinyläther $CH_3O.CH:CCl_2$ mit 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) (DENARO, *G.* 14, 119). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von trichlormilchsaurem Natrium (REISSE, *A.* 257, 331). $CCl_3.CH(OH).CO_2Na = C_2H_2Cl_2O + NaCl + CO_2$. (*Darstellung.*) — Flüssig. Siedep.: 88—90°. Bei Gegenwart von etwas Salzsäure verwandelt er sich mit der Zeit in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, die, auf 120° erhitzt, wieder in den flüssigen Dichloraldehyd übergeht. Im Gegensatz zu Monochloraldehyd oxydirt sich der Dichloraldehyd nicht an der Luft, rauchende Salpetersäure führt ihn aber leicht in Dichloressigsäure über. PCl_5 erzeugt Acetylentetrachlorid $CHCl_2.CHCl_2$. Ist der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit PCl_5 den Körper $C_4H_4Cl_6O = 2C_2H_2Cl_2O + PCl_5 - POCl_3$. Derselbe bildet ein bei 250° siedendes Oel, das durch alkoholisches Kali in die Verbindung $C_4H_2Cl_4O$ (Siedep.: 196°) übergeht. Letztere verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $C_4H_2Cl_4Br_4O$ (Schmelzp.: 60°) (PATERNÒ, *Z.* 1869, 393). Dichloraldehyd wird, in ätherischer Lösung, von Zinkäthyl zu α-Dichloräthylalkohol reducirt Liefert mit Hydroxylamin Glyoxim $C_2H_4N_2O_2$.

Hydrat $C_2H_2Cl_2O + H_2O$. Wurde als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Butyrchloral, durch Einleiten von Chlor in Paraldehyd (FRIEDRICH, *A.* 206, 251). — Monokline (?) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 43° (FR.): 56—57° (DENARO, *G.* 14, 120). Siedep.: 118—121° (D.). Leicht löslich in Wasser und Aether, löslich in CS_2. Wird von HNO_3 zu Dichloressigsäure oxydirt. Mit Vitriolöl entsteht Dichloraldehyd, der aber sehr bald in eine amorphe, paraffinähnliche Masse übergeht, die nicht bei 200° schmilzt, unlöslich in Wasser ist, sich etwas in Aether und wenig in heifsem Alkohol löst.

Paradichloraldehyd $(C_2H_2Cl_2O)_n$ bildet sich, wenn der gewöhnliche Dichloraldehyd mit koncentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt. Er entsteht daher sofort aus Dichloracetal, wenn das Gemenge desselben mit Schwefelsäure, in der Kälte, stehen bleibt. Man wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um (JACOBSEN, *B.* 8, 87; vgl. KREY, *J.* 1876, 475). — Hexagonale Pyramiden. Schmelzp.: 129—130°; spec. Gew. = 1,69. Sublimirt bei 210—220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloraldehyd. Die totale Umwandlung in diesen erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240—245°, oder mit koncentrirter H_2SO_4 auf 120—130°. Leicht löslich in heifsem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

Dichloräthylidendiacetat $C_6H_8Cl_2O_4 = CHCl_2.CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus (2 Mol.) $CH_3.COCl$ und (1 Mol.) Dichloracetaldehydhydrat (DELACRE, *Bl.* 48, 715). — Krystalle. Schmelzp.: 52°. Siedep.: 220—222°.

Trichloracetaldehyd (Chloral) $C_2HCl_3O = CCl_3.CHO$. *B.* Beim anhaltenden Chloriren von absolutem Alkohol (LIEBIG, *A.* 1, 189). Bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit Braunstein und Salzsäure (STÄDELER, *A.* 61, 101). Beim Chloriren von wässerigem Aldehyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, *B.* 4, 256; WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf 150° (PATERNÒ, *A.* 150, 256). Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ durch Destilliren mit koncentrirter H_2SO_4 oder Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr (WÜRTZ, VOGT). — *D.* Man leitet Chlorgas durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen, zuletzt bis zum Kochen. Das erhaltene Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ (PERSONNE, *Z.* 1870, 172 u. 351) wird mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und über $CaCO_3$ rektificirt. Durch Zusetzen von Wasser führt man es in Chloralhydrat über, das aus CS_2 (Ligroïn, $CHCl_3$, Terpentinöl, FLÜCKIGER, *b.* 1870, 432) umkrystallisirt wird. — Als Nebenprodukte erhält man bei der Chloral-Zereitung, Chloräthyliden, Aethylenchlorid und gechlortes Aethylenchlorid (Siedep.: 115°) (KRÄMER, *B.* 3, 257), welche sich in den Vorlagen kondensiren. In Gegenwart von Eisenchlorid erfolgt die Chlorirung des Alkohols schneller, und ist die Ausbeute an Chloral größer als beim Operiren mit Chlor allein (PAGE, *A.* 225, 209).

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch eine zunächst oxydirende Wirkung des Chlors auf Alkohol. Der entstehende Aldehyd vereinigt sich, im Momente des Freiwerdens, mit Alkohol zu Acetal, und Letzteres wird dann zu Trichloracetal chlorirt. Die freie Salzsäure spaltet endlich das Trichloracetal in C_2H_5Cl und Chloralalkoholat (LIEBEN, *B.* 3, 910). — I. $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl$. — II. $CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$. — III. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 6Cl = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — IV. $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_5Cl + CCl_3.CH(OH).OC_2H_5$. — Nach WÜRTZ und VOGT bildet der Aldehyd mit Alkohol und HCl zunächst Monochloräther. $CH_3.CHO + HCl + C_2H_5.OH = CH_3.CHCl(OC_2H_5) + H_2O$. Dieser geht durch Chloriren in Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ über, welcher durch Alkohol in Trichloracetal übergeführt wird, mit Wasser aber in Chloral und C_2H_5Cl zerfällt. Vgl. JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601.

Nachweis von Chloral. Man zerlegt dasselbe durch Alkali in Ameisensäure und Chloroform und prüft dann auf $CHCl_3$.

Quantitative Bestimmung des Chlorals. Etwa 5 g Chloralhydrat werden in Wasser gelöst, überschüssiges (etwa 35 ccm) Normalnatron (40 g NaOH im Liter) zugegegeben und der Ueberschuss des freien Natrons mit Normalsäure titrirt (165,5 g Chloralhydrat neutralisiren 1000 ccm Normalnatron: $C_2Cl_3HO + NaHO = CHNaO_2 + CHCl_3$. Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit $CaCO_3$ geschüttelt (V. MEYER, HAFFTER, *B.* 6, 600).

Das freie Chloral ist eine bei 97,7° (kor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,54175 bei 0° (PASSAVANT, *Soc.* 39, 55; vgl. THORPE, *Soc.* 37, 191); = 1,52813 bei 9,4°. Ausdehnungskoëfficient: PASSAVANT; THORPE. Spec. Gew. = 1,5121 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). Siedep.: 97,8—98,1°; spec. Gew. = 1,5292 bei 9°; 1,5197 bei 15°; 1,5060 bei 25°; magnetische Molekularrotation = 6,591 bei 16,3° (PERKIN, *Soc.* 51, 808). Leicht löslich in Wasser.

Koncentrirte wässerige Alkalien spalten das Chloral, schon in der Kälte, in Chloroform und ameisensaures Alkali (Darstellung von reinem Chloroform). Geschwindigkeit der Zersetzung von Chloral durch Alkalien: REICHER, *R.* 4, 347. Alkoholisches Kali bildet $CHCl_3$ und Ameisensäureester (KEKULÉ, *A.* 119, 188). Durch Zink und Salzsäure wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, *A.* 157, 113). Beim Erwärmen einer wässerigen Chlorallösung mit fein zertheiltem Zink oder Eisenpulver entsteht Sumpfgas, neben CH_3Cl und CH_2Cl_2 (COTTON, *Bl.* 42, 622). Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Trichloressigsäure. Chloral fällt nicht die Silberlösung; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber mit Spiegelbildung reducirt (STÄDELER, *A.* 106, 253). Wasserfreies Chloral wird von Chlor, an der Sonne, leicht zerlegt nach der Gleichung: $C_2HCl_3O + Cl_4 = CCl_4 + COCl_2 + HCl$ (H. GAUTIER, *Bl.* 45, 87). Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entstehen $CCl_3.COBr$, CCl_3Br, CO und HBr (OGLIALORO, *B.* 7, 1461). PCl_5 erzeugt C_2HCl_5; PCl_3Br_2 bildet $C_2HCl_3Br_2$. P_2S_5 erzeugt C_2HCl_3. Rauchende Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Chloral; beim Erwärmen entsteht Chloralid. Jodkalium wirkt auf Chloral, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Jod und Chloroform ein. Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf 100° entstehen CO_2, $CHCl_3$, JCl_3 und Jod (AMATO, *J.* 1875, 473). Chloral verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Zinkmethyl; behandelt man das Produkt mit Wasser, so entsteht Trichlorisopropylalkohol. Bei Anwendung überschüssigen Zinkmethyls erhält man Dimethylisopropylcarbinol. Erwärmt man Chloral mit $AlCl_3$, und zerlegt man das Produkt mit Wasser, so resultiren Polychloral und C_2Cl_4. Aus Chloral, Benzol und $AlCl_3$ entstehen $C_6H_5.CCl_2.CHO$, $CHCl_2$.

$CH(C_6H_5)_2$, $CHCl(C_6H_5).CH(C_6H_5)_2$ und $CH_2(C_6H_5)_2.CH_2(C_6H_5)_2$. Aus Chloral, Zinkäthyl (und Wasser) entsteht Trichloräthylalkohol. Chloral verbindet sich, wie Aldehyd, mit NH_3, HCN, Schwefelsäure, Säureamiden u. s. w.; mit Hydroxylamin entsteht Chlorglyoxim $C_2H_3ClN_2O_2$; doch verbindet sich Chloral auch direkt mit Hydroxylamin. Chloral liefert mit Blausäure die Verbindungen $C_2HCl_3O.CNH$ und $3C_2HCl_3O.CNH$ (s. Milchsäurenitril). Chloralacetylcyanid s. Nitril der Trichlormilchsäure. Verhalten (Verbrennung) des Chlorals durch HgO, $KMnO_4$, CrO_3: COTTON, *Bl.* 43, 421.

Polychloral. *B.* Man erhitzt Chloral mit $AlCl_3$ auf 60–70°, fällt dann mit Wasser und destillirt das gefällte Oel (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 267). — Flüssig. Siedep.: 239,5 bis 240°. Riecht nach Chloral. Wird, durch Erhitzen mit Kalilauge, in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Geht durch Reduktion in Aethylalkohol und durch Oxydation in Trichloressigsäure über.

Metachloral. Bei spurenweiser Gegenwart von Beimengungen geht das Chloral allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Diese Umwandlung wird besonders durch Schwefelsäure bewirkt. Entfernt man diese durch Schütteln des Chlorals mit 1% Barythydrat und destillirt, so bleibt das Chloral jahrelang flüssig (BYASSON, *J.* 1880, 696). Spuren von Salzsäure bewirken, selbst nach zehn Monaten, nur eine geringe Trübung. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Stehenlassen mit 6 Thln. Vitriolöl. Dasselbe verhält sich gegen Alkalien und koncentrirte Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es völlig in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, *A.* 54, 183). Wasserfreies Trimethylamin wirkt lebhaft polymerisirend auf Chloral ein. Es entstehen offenbar mehrere polymere, feste Chlorale. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Aetheralkohol liefert das Produkt gewöhnliches Chloralalkoholat (MEYER, DULK, *A.* 171, 76).

Verbindung mit Natriumacetat $C_2HCl_3O.NaC_2H_3O_2$. Mikrokrystallinisch (REBUFFAT, *G.* 17, 406). Unlöslich in Chloral. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Alkohol bewirkt Spaltung unter Bildung von Chloralalkoholat. — Aus Chloral, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht bei 110—130° Chloralacetat.

Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$. Chloral verbindet sich, unter Wärmeentwickelung, mit Wasser. Das Hydrat bildet monokline (GROTH, *B.* 5, 676) Tafeln. Schmelzp.: 57° (MEYER, DULK, *A.* 171, 75); Siedep.: 97,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,5745 bei 66°/4° (JUNGFLEISCH u. a.; *Z.* 1870, 352); = 1,901 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,818 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Spec. Gew. = 1,6415 bei 49,9°; 1,6274 bei 58,4°; 1,6136 bei 66,9°; magnetische Molekularrotation = 7,151 bei 54,6° (PERKIN, *Soc.* 51, 809). Die Differenz zwischen der magnetischen Molekularrotation von Chloralhydrat und Chloral beträgt 7,151—6,591 = 0,56 und beweist, dass das Wasser im Chloralhydrat chemisch gebunden ist. Dampfdichte = 2,76, entsprechend 4 Vol., d. h. es tritt völlige Spaltung in Chloral und Wasser ein. Schmelz- und Lösungswärme u. s. w.: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 12, 536; 20, 521. Molekularbrechungsvermögen = 49,02 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in 45 Thln. CS_2 bei 15—18° und in 4—5 Thln. siedendem CS_2 (FLÜCKIGER). Durch Schütteln mit koncentrirter H_2SO_4 geht es sofort in wasserfreies Chloral über.

Bei raschem Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Chloral in Eisessig über Schwefelsäure entsteht ein isomeres Chloralhydrat, das bei 80° schmilzt, sich dem gewöhnlichen sehr ähnlich verhält und offenbar in Letzteres überzugehen vermag. Beim langsamen Verdunsten der essigsauren Lösung krystallisirt gewöhnliches Chloralhydrat aus (MEYER, DULK, *A.* 171, 74).

Chloralhydrat verhält sich den Reagenzien gegenüber wie wasserfreies Chloral. Beim Erhitzen mit 5 Thln. koncentrirtem Glycerin destilliren $CHCl_3$, Ameisensäure und Allylformiat (BYASSON, *J.* 1872, 441). Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, entsteht Dichloressigsäure (MAUMENÉ, *Z.* 1866, 96). $C_2HCl_3O + H_2O = HCl + C_2H_2Cl_2O_2$. Ebenso wirkt Cyankaliumlösung. Trockenes Kaliumchlorat wirkt, beim Erwärmen, lebhaft auf Chloral ein und erzeugt saures trichloressigsaures Kalium, CO_2, Chlor, $COCl_2$ und $CHCl_3$ (SEUBERT, *B.* 18, 3337). Während wasserfreies Chloral mit Fuchsin und SO_2 die Aldehydreaktion zeigt, bleibt diese beim Chloralhydrat aus; im Chloralhydrat ist daher das Wasser nicht als Krystallwasser enthalten (CARO, V. MEYER, *B.* 13, 2343). Beim Schmelzen von Chloralhydrat mit Rhodanammonium entsteht der Körper $C_5H_6Cl_3NS$ (s. Thioharnstoff). Verhalten (Nachweis) des Chloralhydrates gegen gelbes Schwefelammonium: OGSTON, *Fr.* 21, 124.

Chloralhydrat, in Dosen von 1,5—5 g innerlich eingenommen, bewirkt Schlaf und Anästhesie (LIEBREICH, *B.* 2, 269); es tritt hierbei im Harn Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$ auf. Ein Theil des Chlorals zersetzt sich im Blute in Chloroform und ameisensaures Alkali, und die anästhesirende Wirkung des Chlorals kommt diesem Chloroform zu (ARLOING, *J.* 1879, 996). — Chloralhydrat besitzt antiseptische Eigenschaften (JACOBSEN, *J.*

1872, 441), indem Chloralhydrat mit den Albuminaten nicht faulende Verbindungen eingeht (PERSONNE, *J.* 1874, 507).

Chloralsulfhydrat $2C_2HCl_3O + H_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, *B.* 5, 154), oder in eine wässerige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, *B.* 7, 211). — Merkaptanartig riechende Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwerer in Chloroform, daraus in Rhomboëdern krystallisirend. Schmilzt bei 127—128° unter Zersetzung (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 80). PCl_5 erzeugt C_2HCl_5. Acetylchlorid wirkt substituirend: man erhält das Acetylderivat $C_4H_2Cl_6(C_2H_3O)_2SO_2$, welches (aus Alkohol) in Prismen krystallisirt und bei 78° schmilzt (WYSS). — Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 3—4 Thln. Wasser mit einer ungenügenden Menge Kaliumsulfhydratlösung wird Schwefel gefällt, und aus dem Filtrat krystallisirt, nach einigem Stehen, der Körper $C_4H_7Cl_3O_2S = CCl_3.CH(OH).S.CH(OH).CH_3$. Derselbe krystallisirt aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in Rhomboëdern; Schmelzp.: 96—97°. Löst sich in Wasser unter Zersetzung (MICHAEL, *B.* 9, 1267; vgl. dagegen NICOL, *J.* 1881, 588).

Chloral verbindet sich leicht mit **Alkalidisulfiten** (STÄDELER, *A.* 106, 253). Die in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_2HCl_3O.KHSO_3$ entsteht sogar bei Anwendung von neutralem Kaliumsulfit (RATHKE, *A.* 161, 154). Erwärmt man aber Chloralhydrat mit Kaliumsulfitlösung auf 80°, so krystallisirt zunächst das Salz $CH(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3 + H_2O$, und aus der Mutterlauge erhält man $C_6H_{22}Cl_3S_7O_{31}K_7 = [CCl(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3] + 2[CHCl(SO_3K).COH + KHSO_3] + 7H_2O$.

Schwefelsäurechloral. Choral verbindet sich, in der Kälte, mit rauchender Schwefelsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 225). Mischt man 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thln. rauchender Schwefelsäure, so bildet sich (GR., *B.* 6, 1070) der Körper $C_8H_{14}Cl_{12}S_2O_{15} = C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}.4H_2O = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + 4H_2O$. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Aether um, so erhält man die beständige Verbindung $C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16} = 5C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$. Dieselbe krystallisirt unverändert aus warmem Alkohol, schmilzt bei 70° unter Zersetzung und entsteht auch aus Chloral und Schwefelsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Wasser an und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Acetylchlorid behandelt, den Körper $C_8H_{12}Cl_{12}S_3O_{17}$ (= $4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O$) in bei 92° schmelzenden Nadeln hinterlässt.

Eine Mischung von Chloral mit dem gleichen Volumen stark rauchender Schwefelsäure erstarrt sogleich zu grofsen Krystallen der Verbindung $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11} = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7$. Dieselbe wird von kaltem Wasser nicht verändert; durch Alkohol wird sie in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten. — Wird das Gemenge von Chloral und rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Chloralid.

Chloralammoniak $C_2H_4Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).NH_2$. *B.* Aus Chloral und NH_3 (STÄDELER, *A.* 106, 253; PERSONNE, *A.* 157, 114). — *D.* Ammoniakgas wird in eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. SCHIFF, *B.* 10, 167). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 62—64°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; heifses Wasser zersetzt es in Chloroform und ameisensaures Ammoniak. Bei 8 Monate langem Stehen von Chloral-Ammoniak entstehen NH_3, NH_4Cl und Chloraldiformamid (BÉHAL, CHOAY, *A. Ch.* [6] 27, 320). Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 100°, in $CHCl_3$ und Formamid, und daneben in Chloralimid $C_2H_2Cl_3N$, Isochloralimid, Diformamid und den Körper $C_4H_5Cl_3N_2O_2$. Beim Kochen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat entsteht Chloralimid.

Chloralimid $C_2H_2Cl_3N$. a. ***cis-Derivat*** $(CCl_3.CH:NH)_3$. *B.* Beim Kochen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1068). Beim Erhitzen von festem Chloralammoniak auf 100° (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 26, 7). Entsteht in gröfserer Menge durch Erwärmen von 5 Thln. Chloralammoniak mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral auf 100°. Man wäscht das Produkt mit Alkohol von 95% und krystallisirt es dann aus einem Gemisch aus 1 Thl. Benzol und 1 Thl. absol. Alkohol um. — Orthorhombische Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 150—155°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen 2 Thle. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in CO_2, HCl, $CHCl_3$, Chloral, NH_4Cl, Formamid und Ameisensäure. Konc. HCl spaltet rasch in NH_4Cl und Chloral. Brom erzeugt α- und β-Didehydrochloralimid $C_6H_4Cl_9N_3$. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid entsteht Chloraldibenzamid.

b. ***Isochloralimid (cis-trans-Derivat)*** $(C_2H_2Cl_3N)_3 = (CCl_3.CH:NH)_3$. *B.* Entsteht, neben Chloralimid, beim Vermischen von 200 g wasserfreiem Chloral mit 500 g Chloralammoniak (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 26, 34). Man kocht mit 1400 g Alkohol auf; beim Erkalten krystallisirt Chloralimid. Man fällt das Filtrat davon mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Monokline (*A. ch.* [6] 26, 60)

Prismen. Schmelzp.: 105—106°. Wird von Mineralsäuren sofort in NH_3 und Chloral zerlegt. Brom erzeugt α- und β-Didehydrochloralimid. Wandelt sich, beim Erwärmen mit CH_3J, allmählich in Chloralimid um.

Didehydrochloralimid $C_6H_4Cl_9N_3 = CCl_3.C\begin{matrix}NH.CH(CCl_3)\\NH.CH(CCl_3)\end{matrix}\!\!>N$. a. ***α-(cis)-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Eintragen von 60 g Brom in eine Lösung von 12 g Chloralimid (oder Isochloralimid) in 25 g $CHCl_3$ (Béhal, Choay, *A. ch.* [6] 26, 40). Man verdunstet kalt, im Luftstrome, übergiefst den Rückstand mit Wasser, neutralisirt mit $NaHCO_3$ und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol (von 95 %) um. — Monokline (*A. ch.* [6] 26, 61) Prismen. Schmelzp.: 106—107°. Zerfällt, beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure, in NH_3, Chloral und Trichloressigsäure. $C_6H_4Cl_9N_3 + 4H_2O = 3NH_3 + 2CCl_3.CHO + CCl_3.CO_2H$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung erfolgt Spaltung in Chloral und Oxyditrichloräthylidendiamin $C_4H_4Cl_6N_2O$ (s. u.).

b. ***β-(cis-trans)-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem α-Derivat, beim Eintragen von 120 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 100 g Chloralimid in 250 g $CHCl_3$ (Béhal, Choay, *A. ch.* [6] 26, 16). Man kocht schliefslich 3/4 Stunde lang, verjagt dann das $CHCl_3$, im Luftstrome, in einer Schale, wäscht den zerriebenen Rückstand erst mit $NaHCO_3$ und dann mit Wasser und krystallisirt ihn, nach dem Trocknen, erst aus Alkohol (von 95 %), dann aus Essigsäure und nochmals aus Alkohol um. — Monokline (*A. ch.* [6] 26, 62) Prismen. Schmelzp.: 157°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Verhält sich gegen Säuren wie das α-Derivat.

Oxyditrichloräthylidendiamin $C_4H_4Cl_6N_2O = CCl_3.C(OH)<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CH.CCl_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. α- oder β-Didehydrochloralimid in 10 Thln. Alkohol (von 90 %) mit Salzsäuregas (Béhal, Choay, *A. ch.* [6] 26, 21). $C_6H_4Cl_9N_3 + 2H_2O = C_4H_4Cl_6N_2O + NH_3 + CCl_3.CHO$. Man verdunstet die filtrirte Lösung im Vakuum und krystallisirt den, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschenen, Rückstand aus Alkohol um. — Orthorhombische (*A. ch.* [6] 26, 62) Prismen. Schmelzp.: 151°. Schwache Base. Zerfällt, beim Erhitzen mit Mineralsäuren, in NH_3, Chloral und Trichloressigsäure. $POCl_3$ bewirkt Spaltung in NH_3 und einen Körper $C_8H_5Cl_{12}N_3O_2$. Dieser Körper entsteht auch, neben $CH_3.NH_2$, beim Erhitzen mit CH_3J auf 120°. Liefert mit Benzoylchlorid ein bei 209—210° schmelzendes Benzoylderivat $C_4H_3Cl_6N_2O.C_7H_5O$.

Ditrichloracetyl-Ditrichloräthylidendiamin $C_8H_5Cl_{12}N_3O_2 = NH[CH(CCl_3).NH.CO.CCl_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Oxyditrichloräthylidendiamin mit $POCl_3$ (Béhal, Choay, *A. ch.* [6] 26, 25). $2C_4H_4Cl_6N_2O = C_8H_5Cl_{12}N_3O_2 + NH_3$. Man zerstört das überschüssige $POCl_3$ durch Eiswasser und fällt dann durch NH_3. Der Niederschlag wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Schmelzp.: 215—216°. Wenig löslich in kaltem Benzol; löslich in Alkalien. Zersetzt sich, in der Hitze, unter Abspaltung von Trichloracetamid. Beim Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd (und Alkohol) entstehen Essigsäure, CO_2, HCN u. s. w.

Nach R. Schiff (*G.* 19, 491) entstehen, beim Erhitzen von 3 Thln. Chloralhydrat mit 2 Thln. Ammoniumacetat auf 100°, Di- und Trichloralimid, nebst einem Körper $C_6H_6Cl_5N_3O$, der bei 225° unter Zersetzung schmilzt. Wird das Rohprodukt wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich zunächst Trichloralimid $(CCl_3.CH:NH)_3$ aus. Dasselbe schmilzt bei 146°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es Diacetylchloralammonium $CCl_3.CH(O.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$ und ein sehr schwer lösliches Acetylderivat $(CCl_3.CH:N.C_2H_3O + C_2H_4O_2)_3$, das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt und bei 235°, unter Zersetzung, schmilzt.

In den Mutterlaugen von Trichloralimid findet sich das löslichere Dichloralimid $(CCl_3.CH:NH)_2$, das bei 97° schmilzt. Je länger anfangs erhitzt wurde, um so weniger wird Dichloralimid gebildet, weil dieses, durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid, in Trichloralimid übergeht.

Eine wässerige Chloralhydratlösung mit Schwefelammonium versetzt, lässt, auf Zusatz von Säure, ein hellbraunes Pulver fallen $C_{18}H_{24}S_{13}N_4O_6 = 9C_2HCl_3O.H_2O + 16(NH_4)_2S + 2H_2S - 27NH_4Cl - NH_3 - 5S - 12H_2O$. Dasselbe löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkalien. Spec. Gew. = 1,62 (Davy, *J.* 1875, 473).

Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin. Die Verbindung zerfällt bei der Destillation in Chloroform und Aethylformamid. $CCl_3.CHO + C_2H_5.NH_2 = CCl_3H + CHO.NH.C_2H_5$. Chloral verbindet sich mit Säureamiden (Jacobsen, *A.* 157, 245). Die Verbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Alkalien leicht zerlegt.

Dihydroxychloralphosphin $C_4H_5Cl_6PO_2 = (CCl_3.CHO)_2.PH_3 = (CCl_3.CH.OH)_2.PH$. *B.* Durch Eintragen von 8 g PH_4J in die Lösung von 16 g Chloralhydrat in 14 g Aether erhält man bei 117—119° schmelzende Krystalle, die Wasser verlieren und die Verbin-

dung $(CCl_3.CH.OH)_2.PH + \frac{1}{2}H_2O$ liefern. Diese ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol u. s. w. Mit Acetylchlorid entsteht daraus das Diacetylderivat $(CCl_3.CH.O.C_2H_3O)_2.PH + \frac{1}{2}H_2O$ (GIRARD, *Bl.* 46, 338).

Verbindungen von Chloral mit Alkoholen. Chloral verbindet sich nicht nur mit Weingeist (PERSONNE), sondern auch mit homologen Alkoholen (JACOBSEN, *A.* 157, 243), mit Glykol und Glycerin (HENRY, *B.* 7, 762), aber nicht mit aromatischen Alkoholen (J.).

Chloralmethylalkoholat $C_3H_5Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).OCH_3$. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 106° (J., *A.* 157, 244); Siedep.: 98° (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloraläthylalkoholat $C_4H_7Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).OC_2H_5$. *B.* Aus Chloral und Aethylalkohol (PERSONNE, *J.* 1869, 504; MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 444). Beim Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol (LIEBEN, *B.* 3, 907; PERSONNE). — Schmelzp.: 56° (J.), 46° (LIEBEN, *B.* 3, 909). Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,143 bei 40° im flüssigen Zustande (M., M.); = 1,3286 bei 66°/4° (JUNGFLEISCH, *Z.* 1870, 352). Dampfdichte = 3,49 (statt 6,68) bei 198°, es tritt demnach völliges Zerfallen ein (LIEBEN). Specifische Wärme, Schmelz- und Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 27, 389. Löst sich leicht aber langsam in Wasser (Unterschied von Chloralhydrat). Wird aus der wässerigen Lösung durch $CaCl_2$ abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure spaltet in Chloral und Alkohol. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen Essigäther, Chloraläthylacetat und Chloralacetat (REBUFFAT, *G.* 17, 408). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und absolutem Alkohol erfolgt aber Spaltung in $CHCl_3$ und Ameisensäure (R.).

Chloralchloräthylalkoholat (**Chloralglykolchlorhydrin**) $C_4H_6Cl_4O_2 = CH_2Cl.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. *B.* Aus wasserfreiem Chloral und 2-Chloräthylalkohol (HENRY, *B.* 7, 763). Giebt mit PCl_5 Pentachloräther.

Chloraläthylchlorid $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$. Entsteht durch Behandeln von Chloralalkoholat mit PCl_5 (HENRY) und ist identisch mit Tetrachloräther.

Chloralmerkaptan $C_2HCl_3O.C_2H_6S$. Krystalle (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloralisoamylalkoholat $C_2HCl_3O.C_5H_{12}O$. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 145—147° (JACOBSEN, *A.* 157, 244). Spec. Gew. = 1,2340 bei 25° (im flüssigen Zustande, MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloralcetylalkoholat $C_2HCl_3O.C_{16}H_{34}O$. Mikroskopische Nadeln (JACOBSEN, *A.* 157, 244).

Chloralallylalkoholat $C_2HCl_3O.C_3H_6O$. Nadeln. Schmelzp.: 20,5°; Siedep.: 116° (OGLIALORO, *B.* 7, 1462). Liefert mit Acetylchlorid das Acetat $C_2H_3O_2.C_5H_6Cl_3O$; mit Benzoylchlorid erfolgt aber Bildung von Allylbenzoat und Chloral (OLIVERI, *G.* 14, 14).

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \begin{matrix} CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \\ CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Glykol und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B.* 7, 762). — Krystalle; Schmelzp.: 42°; Bildungswärme = 15,4 Cal. (FORCRAND, *Bl.* [3] 2, 256). Scheidet mit koncentrirter Schwefelsäure Chloral ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht $\begin{matrix} CH_2.O.CHCl.CCl_3 \\ CH_2.O.CHCl.CCl_3 \end{matrix}$ — eine nicht flüchtige, zähe Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

Verbindungen von Chloral mit organischen Säuren.

Chloraldiacetat $C_6H_7Cl_3O_4 = CCl_3.CH(OC_2H_3O)_2$. *B.* Wasserfreies Chloral und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 73). — Flüssig, unlöslich in Wasser. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,422 bei 11°. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol, in Chloralalkoholat und Essigäther (REBUFFAT, *G.* 17, 408).

Chloraläthylacetat $C_6H_9Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OC_2H_3O).OC_2H_5$. *B.* Aus Chloralalkoholat und Acetylchlorid (MEYER, DULK, *A.* 171, 69). — Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,327 bei 11°. Verhält sich gegen alkoholisches Kali und Cyankalium wie Chloral (BUSCH, *B.* 11, 447).

Chloralallylacetat $C_7H_9Cl_3O_3 = CCl_3.CH(O.C_2H_3O).OC_3H_5$. *B.* Aus Chloralallylalkoholat und Acetylchlorid (OLIVERI, *G.* 14, 13). — Flüssig. Siedep.: 105—107°.

Chloralacetylchlorid (**Tetrachloräthylacetat**) $C_4H_4Cl_4O_2 = CCl_3.CHCl.OC_2H_3O$. *B.* Aus wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Acetylchlorid (MEYER, DULK, *A.* 171, 67). — Flüssig; Siedep.: 185°; 188—189° (HÜBNER, *Z.* 1870, 345); 193° (DELACRE, *Bl.* 48, 716). Spec. Gew. = 1,4761 bei 17°. Geht, durch Zink und Essigsäure, in ein Derivat des Monochloraldehyds $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$ über (S. 928).

Glykolsäuretrichloräthylidenester $C_4H_3Cl_3O_3 = \begin{matrix} CH_2.O \\ CO.O \end{matrix} \rangle CH.CCl_3$. *B.* Aus Glykolsäure und Chloral bei 120—130° (WALLACH, *A.* 193, 35). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Nicht ganz unzersetzt flüchtig.

Milchsäuretrichloräthylidenester $C_5H_5Cl_3O_3 = \frac{CO.O\diagdown}{CH_3.CH.O.CH.CCl_3}$. *B.* Aus Milchsäure und wasserfreiem Chloral bei 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 36). — *D.* Aequivalente Mengen Michsäure und Chloralhydrat werden durch Erwärmen gemischt und ein dem Chloral gleiches Gewicht an koncentrirter H_2SO_4 zugesetzt. Man fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 222—224°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Chloralid (**Trichlormilchsäuretrichloräthylidenester**) $C_5H_2Cl_6O_3 = CCl_3.\overset{O}{CH.CO_2}.CH.CCl_3$. *B.* Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chloral (STÄDELER, *A.* 61, 104). $3C_2HCl_3O = C_5H_2Cl_6O_3 + CHCl_3$ und $CHCl_3 + H_2S_2O_7 = CO + HCl + 2SO_3HCl$ (GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit wasserfreiem Chloral auf 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 1). (Trichlormilchsäure verbindet sich nicht mit Acet-, Valer- oder Benzaldehyd). $CCl_3.CH(OH)CO_2H + CCl_3.CHO = C_5H_2Cl_6O_3 + H_2O$. — *D.* Chloralhydrat wird mit dem dreifachen Volumen eines auf das spec. Gew. = 1,84—1,85 gebrachten Gemenges von englischer und fester rauchender Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt, bis das Chloral eben zu destilliren beginnt. Dann entfernt man die Flamme, schüttelt das Gemenge, und sobald die Temperatur desselben auf 80° gesunken ist, erhitzt man wieder bis gegen 100°. Dies wird so oft wiederholt, bis sich ölige Tropfen (im Kolbenhalse) bemerklich machen. Dann lässt man erkalten, giefst in kaltes Wasser und krystallisirt aus Aether um (WALLACH; vgl. KEKULÉ, *A.* 105, 293; GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). OTTO (*A.* 239, 262) erwärmt, in einem Kolben mit Kühler, 500 g Chloralhydrat mit 2500 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84—1,85) 2—2½ Stunden lang auf 85—95°, bis sich Krystallbildungen an den kälteren Theilen des Kolbens zeigen. — Krystallisirt aus absolutem Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 114—115°; Siedep.: 272—273° (WALLACH). Siedep.: 147—148° bei 12 mm (Temp. des Bades: 175°) (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 239, 300). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Chloroform und Ameisensäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140—150° entstehen Chloralalkoholat und Trichlormilchsäureester. Von Zink und Salzsäure wird es, in alkoholischer Lösung, zu Dichlorakrylsäure und dann zu Chlorakrylsäure und Aldehyd reducirt. Beim Erhitzen auf 270—290° von Chloralid mit PCl_5 entsteht Trichlormilchsäuretetrachloräthylidenester $C_3HCl_3.C_2Cl_4$.

Trichlormilchsäuretetrachloräthylidenester $C_5HCl_7O_3 = CCl_3.\overset{O}{CH.CO_2}.CCl.CCl_3$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen auf 270—290° von Chloralid mit (etwas über 1 Mol.) PCl_5 (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 239, 299; 253, 122). — Flüssig. Siedep.: 276°; 134—136° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,74266 bei 20°/4°. Wird von Alkohol lebhaft zersetzt in Trichloressigsäureester und Trichlormilchsäureester; PCl_5 wirkt bei 180° nach der Gleichung ein: $C_5HCl_7O_3 + PCl_5 = 2CCl_3.COCl + CO + HCl + PCl_3$.

Tribrommilchsäuretrichloräthylidenester $C_5H_2Cl_3Br_3O_3 = CBr_3.CH\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle CH.CCl_3$. *B.* Aus Tribrommilchsäure und Chloral (WALLACH, *A.* 193, 54). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 132—135°. Wird von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu β-Monobromakrylsäure und Aldehyd reducirt.

Trichlorvalerolaktinsäurechloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle C_2HCl_3$. *B.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Chloral bei 175° (WALLACH, *A.* 193, 37). Krystalle; Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 295—299°.

Aepfelsäurechloralid $C_6H_5Cl_3O_5 = \frac{CO_2H.CH_2.CH.O\diagdown}{CO.O\diagup}CH.CCl_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chloral mit Aepfelsäure auf 120—130° (WALLACH, *A.* 193, 42). — Grofse Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von heifsem Wasser in seine Komponenten zerlegt. Ebenso — und schon in der Kälte — durch $CaCO_3$, $BaCO_3$.

Chlorid des Aepfelsäurechloralids $C_6H_4Cl_3O_4.Cl$. *B.* Aus Aepfelsäurechloralid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 193, 44). — Oel, siedet über 200° unter theilweiser Zersetzung. Regenerirt mit Wasser heftig Aepfelsäurechloralid. Mit Alkoholen entstehen Ester des Chloralids.

Methylester des Aepfelsäurechloralids $C_7H_7Cl_3O_5 = \frac{(CH_3.CO_2).CH_2.CH.O\diagdown}{CO_2\diagup}CH.CCl_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (WALLACH, *A.* 193, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 85°.

Aethylester $C_8H_9Cl_3O_5$. Schuppen. Schmelzp.: 45—46° (WALLACH).

Weinsäurechloralid $C_8H_4Cl_6O_6$ = $\begin{matrix} CO.O \\ CH.O \\ CH.O \\ CO.O \end{matrix}$ $\begin{matrix} >CH.CCl_3 \\ \\ >CH.CCl_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit wasserfreiem Chloral auf 150° (WALLACH, *A.* 193, 46). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether. Nicht destillirbar.

Urochloralsäure (Trichloräthylglykuronsäure) $C_8H_{11}Cl_3O_7$ (oder $C_8H_{13}Cl_3O_7$?). *B.* Im Harn, bei täglichem Einnehmen von 4—5 g Chloral (MUSCULUS, MERING, *Bl.* 23, 486; MERING, *H.* 6, 483). Der Harn wird auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser wiederholt mit einem Gemisch aus 600 ccm Aether, 300 ccm Alkohol (von 90%) und 30 ccm Schwefelsäure (gleiche Theile Vitriolöl und Wasser) ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, neutralisirt den Rückstand mit chlorfreiem Baryt und fällt erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig (E. KÜLZ, *Archiv f. Physiol.* 28, 509). Der Bleiessigniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure mit Baryt neutralisirt und verdunstet. Das auskrystallisirte Baryumsalz zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure, verdunstet die Lösung in gelinder Wärme zum Syrup und stellt diesen über Schwefelsäure, bis er erstarrt. Dann kocht man wiederholt mit viel Aether aus (E. KÜLZ, *Archiv f. Physiol.* 33, 223). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142° (E. KÜLZ). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 1 g Säure löst sich in 234 ccm wasserfreiem Aether (E. K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt stark sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Trichloräthylalkohol und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Liefert, bei der Destillation mit HCl, Furfurol (TOLLENS u. A. *B.* 25, 2569). Reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. Die Säure und ihre Salze sind linksdrehend. — $Na.\bar{A}$. Seideglänzende Nadeln (MERING). — $K.\bar{A}$. Seideglänzende Nadeln (KÜLZ). — $Ba.\bar{A}_2$. Atlasglänzende Blättchen (aus Aetheralkohol) (E. KÜLZ).

Bromacetaldehyd $C_2H_3BrO = CH_2Br.CHO$. *B.* Bei der Destillation von Bromacetal mit entwässerter Oxalsäure (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2551). — Heftig riechendes Oel. Siedep.: 80—105°.

Dibromacetaldehyd $C_2H_2Br_2O = CHBr_2.CHO$. *B.* Brom wirkt lebhaft auf Aldehyd (HAGEMANN, *B.* 3, 758). — *D.* Man mengt Paraldehyd mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Essigäther und lässt (2 Mol.) Brom zutröpfeln. Das zwischen 120 bis 150° siedende Rohprodukt wird mit 3—4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktionnirt (PINNER, *A.* 179, 67). — Schweres Oel. Siedep.: 142°. In Wasser und Alkohol äufserst löslich. Erzeugt auf der Haut eine Wunde. Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisirte, in Wasser unlösliche Modifikation — Paradibromaldehyd — über. Alkalien zerlegen den Dibromaldehyd leicht. Mit 1 Mol. Wasser erstarrt er zu einem in Nadeln krystallisirenden Hydrat.

Tribromacetaldehyd (Bromal) $C_2HBr_3O = CBr_3.CHO$. *B.* Aus Alkohol und Brom (LÖWIG, *A.* 3, 288). Beim Bromiren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, *A.* 179, 68). — *D.* Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei 165—180° siedende Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, *B.* 4, 366). — Flüssig. Siedep.: 61,6° bei 9,36 mm; 72,6° bei 19,22 mm; 78,0° bei 25,84 mm; 84,8° bei 34,44 mm; 98° bei 57 mm; 113,6° bei 113,96 mm; 174,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 96). Spec. Gew. = 3,34 (LÖWIG). Wird durch Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt.

$C_2HBr_3O.NaHSO_3$. Krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättern (SCHÄFFER).

Bromalhydrat $C_2HBr_3O + H_2O$. Breite rhombische Blätter. Schmelzp.: 53,5° (SCHÄFFER). Zerfällt bei der Destillation in H_2O und Bromal.

Bromalammoniak (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). Krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$. Wird schon bei Blutwärme zersetzt.

Bromalalkoholat $C_2HBr_3O.C_2H_6O$. Dicke Nadeln. Schmelzp.: 44° (SCHÄFFER, *B.* 4, 367). In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile.

Aldehydbromal $C_4H_5Br_3O_2 = C_2HBr_3O.C_2H_4O$ (?). *B.* Entsteht bei der Zerlegung der Bromverbindung des Aethers $(C_2H_5)_2O.Br_3$ (?) mit Wasser (s. S. 294).

Milchsäuretribromäthylidenester $C_5H_5Br_3O_3 = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix} O \\ CO_2 \end{matrix}\right\rangle CH.CBr_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Milchsäure (KLIMENKO, *J. pr.*

[2] 13, 98). Aus Bromal und Milchsäure bei 100° (KLIMENKO, *B.* 9, 968). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, aus Aether in rhombischen Säulen. Schmelzp.: 95—97°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Beim Behandeln mit Kalilauge tritt Bromoform auf.

Trichlormilchsäuretribromäthylidenester $C_5H_2Br_3Cl_3O_3 = CCl_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CBr_3$. *B.* Aus Trichlormilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 53). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149—150°.

Tribrommilchsäuretribromäthylidenester (**Bromalid**) $C_5H_2Br_6O_3 = CBr_3.CH.\overset{O}{CO_2}.CH.CBr_3$. *B.* Aus Bromal und rauchender Schwefelsäure; aus Tribrommilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 52). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, wird durch Alkohol rasch zersetzt. Löslich in Aether.

Chlordibromacetaldehyd $C_2HClBr_2O = CClBr_2.CHO$. *B.* Beim Behandeln von Chloracetal mit Brom, erst in der Kälte und dann bei 100° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + Br_4 = CClBr_2.CH(OH)(OC_2H_5) + C_2H_5Br + HBr$. Bei der Destillation des Produktes zerfällt das gebildete Alkoholat in Alkohol und freien Chlordibromaldehyd. — Flüssig. Siedep.: 148—149°; spec. Gew. = 2,2793 bei 15°. Wird durch H_2SO_4 nicht polymerisirt. Giebt mit Kalilauge Chlordibrommethan.

Hydrat $C_2HClBr_2O + H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 51—52° (J., N.).

Alkoholat $C_4H_7ClBr_2O_2 = CClBr_2.CH(OH)(OC_2H_5)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46° (JACOBSEN, NEUMEISTER).

Dichlorbromacetaldehyd $C_2HCl_2BrO = CCl_2Br.CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 50—100° erhitztes, Dichloracetal (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + Br_2 = CCl_2Br.CH(OC_2H_5)_2 + HBr$. Das gebildete Alkoholat zerlegt man durch kaltes Vitriolöl. — Flüssigkeit, von chloralähnlichem, zu Thränen reizendem Geruch. Siedep.: 126°; spec. Gew. = 1,9176 bei 15°. Liefert, mit rauchender Schwefelsäure, Dibromchloralid $C_6H_2Cl_4Br_2O_3$. Wandelt sich, in Gegenwart von etwas H_2SO_4, in amorphen, porcellanartigen, geruchlosen Metadichlorbromaldehyd um, der unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist, bei 270° aber wieder in Dichlorbromaldehyd übergeht. Dichlorbromaldehyd scheidet mit Kalilauge Dichlorbrommethan aus.

Hydrat $C_2HCl_2BrO + H_2O$. Rhombische Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 51° (J., N.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$.

Alkoholat $C_2HCl_2BrO + C_2H_6O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 43° (J., N.).

Tetrachlorbromalid $C_6H_2Cl_4Br_2O_3 = CCl_2Br.CH.\overset{O}{CO_2}.CH.CCl_2Br$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Jodacetaldehyd $C_2H_3JO = CH_2J.CHO$. *B.* Beim Kochen von Chloraldehyd mit Jodkaliumlösung (GLINSKY, *Z.* 1868, 618). Bei mehrtägigem Stehen von 30 ccm Aldehyd, gelöst in 60 ccm Wasser, mit 50 g Jod und 20 g Jodsäure (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 147). — Bleibt bei —20° flüssig; spec. Gew. = 2,14 bei 20°. Zersetzt sich bei 80°. Die Dämpfe reizen heftig die Augen. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Kalilauge scheidet bald Jodoform ab. Silberacetat erzeugt Essigäther. Cyansilber erzeugt Cyanaldehyd.

Trijodacetaldehyd (**Jodal**) $C_2HJ_3O = CJ_3.CHO$. *B.* Beim Einleiten von HJ in Chloral oder Bromal (BERTRAND, *J.* 1881, 588). Nach MULDER (*R.* 7, 322) entsteht hierbei kein Jodal sondern ein Additionsprodukt $C_2HCl_3O.HJ$. — Siedet oberhalb 200°.

Amidoacetaldehyd (**Aminoäthanal**) $C_2H_5NO = NH_2.CH_2.CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht wenn 3 Thle. Amidoacetal, vertheilt in 1 Thl. Wasser, tropfenweise mit 18 Thln. stark gekühlter Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) versetzt und, nach 4—5stündigem Stehen, im Vakuum verdunstet wird (E. FISCHER, *B.* 26, 93). — Das freie Aminoäthanal ist sehr unbeständig und verliert, beim Erwärmen mit Wasser, NH_3. — Das Hydrochlorid ist gummiartig, zerfließlich, sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Von Bromwasser wird es zu Glycin oxydirt. Mit Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) liefert es Glyoxaldihydrazon $C_2H_2(N_2H.C_6H_5)_2$. — $(C_2H_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallisirt (aus Weingeist) mit 2 Mol. C_2H_6O in gelben mikroskopischen Nadeln, die sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen. Löst sich ziemlich leicht in heißem Holzgeist und krystallisirt daraus mit 2 Mol. CH_4O.

Amidoacetal (**Acetalamin**) $C_6H_{15}NO = NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Diacetalamin, bei 10stündigem Erhitzen auf 130° von (1 Thl.) Chloracetal mit (20 Thln.) alkoholischem (MARCKWALD, *B.* 25, 2355) Ammoniak (WOLFF, *B.* 21, 1481; WOHL, *B.* 21,

617). Man verdunstet die vom NH_4Cl abfiltrirte Lösung, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung liefert, beim Fraktionniren, Diacetalamin. Aus der wässerigen Lösung fällt K_2CO_3 Amidoacetal. — Flüssig. Siedep.: 163° (WOLFF). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht sehr unangenehm. Zieht CO_2 an. Kalte konc. HCl spaltet Amidoaldehyd ab. Zersetzt sich leicht, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in NH_3, Alkohol und eine Base $C_4H_4N_2$ (?). — $(C_6H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hexagonale Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Pikrat bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln, die bei 142—143° schmelzen (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 568).

Diacetalamin $C_{12}H_{27}NO_4 = NH[CH_2.CH(O.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Siehe Acetalamin (WOLFF, *B.* 21, 1482). — Flüssig. Siedet unter partieller Zersetzung bei 258—260°, unzersetzt bei 173—174° bei 50 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in 6—8 Vol. kalten Wassers scheidet, beim Erwärmen, die Base aus. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure. — $[C_{12}H_{27}NO_4.HCl]_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121°. Zersetzt sich, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, unter Abscheidung eines sehr schwer löslichen Salzes, das in zinnoberrothen Nadeln krystallisirt.

Cyanacetaldehyd $C_2H_3(CN)O$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 170 g Jodaldehyd mit 134 g Cyansilber und 340 g Alkohol (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 178). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 71,5°; spec. Gew. = 0,881 bei 15°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von HNO_3 zu Cyanessigsäure oxydirt.

Rhodanacetaldehyd $C_3H_3NSO = CH_2(SCN).CHO$. *B.* Entsteht (nicht immer) beim Uebergiefsen von Rhodansilber mit einer Lösung von Jodaldehyd in absol. Aether (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 194). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,47 bei 18°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Thioacetaldehyd (Sulfaldehyd). Leitet man H_2S in wässerigen Aldehyd (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 158), so scheidet sich ein Oel („roher Thioaldehyd") aus, das bei —8° fest wird und dann bei —2° schmilzt (PINNER, *B.* 4, 258). Es ist ein Gemenge von C_2H_4S und $(C_2H_4O)_x.C_2H_4S$ (KLINGER, *B.* 9, 1893; 11, 1024) und geht beim Destilliren oder besser beim Durchleiten von HCl in ***Trithioaldehyd*** $C_6H_{12}S_3 = S\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).S\\CH(CH_3).S\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ über. Dieser bildet knoblauchartig riechende, rhombische Nadeln (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 124, 114), fängt bei 205° zu destilliren an und zersetzt sich bei 260°, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 45—46° (GUARESCHI, *Acad. Turin* [1883] 18). Dampfdichte = 6,25 (HOFMANN, *B.* 3, 589). „Fester Sulfaldehyd" entsteht leicht beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Aldehydlösung, die mit Jod versetzt ist (BÖTTINGER, *B.* 11, 2205). Trithioaldehyd entsteht auch beim Behandeln von Paraldehyd mit H_2S. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $C_6H_{12}S_3.2AgNO_3$ in glänzenden Flittern. Trithioaldehyd liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$: das Sulfon $C_6H_{12}S_3O_3$, 1,1-Aethandisulfonsäure, H_2SO_4 und Essigsäure. Mit Zinkpermanganat entstehen die Oxyde $C_6H_{12}S_3O_2$, $C_6H_{12}S_3O_4$, $C_6H_{12}S_3O_5$, sowie H_2SO_4 und Essigsäure. Aus Trithioaldehyd und Methyljodid entsteht bei 100° Trimethylsulfinjodid (KLINGER, *B.* 10, 1879). Beim Erhitzen mit Kupfer zerfällt Trithioaldehyd in CuS und 2-Butylen.

*α-**Trithioacetaldehyd*** $(C_2H_4S)_3$. Leitet man in eine koncentrirte, sehr saure wässerige Lösung von Aldehyd Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich Krystallnadeln von $C_2H_4O.C_2H_4S$ aus. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt, bei weiterem Behandeln mit H_2S, ein bei 70—80° schmelzendes Gemenge, aus welchem, durch Alkohol, der darin schwerer lösliche α-Thioaldehyd abgeschieden werden kann. Leichter erhält man α-Thioaldehyd, wenn man rohen, flüssigen Thioaldehyd in Wasser suspendirt, recht lange mit H_2S behandelt und das erhaltene Oel $8C_2H_4S.H_2S$ (das durch konc) Salzsäure nicht verändert wird) mit einigen Tropfen Aldehyd versetzt. Trägt man das Oel vorsichtig in konc. Schwefelsäure ein, so fällt auf Zusatz von Wasser β-Trithioaldehyd aus (KLINGER, *B.* 11, 1023). Entsteht, neben wenig β-Trithioacetaldehyd, beim Einleiten von H_2S in ein Gemisch gleicher Theile Acetaldehyd, Wasser und starker Salzsäure (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2602). Zur Reinigung krystallisirt man das Produkt wiederholt aus Aceton um (B., FR., *B.* 24, 1464). Entsteht auch bei $^1/_2$ stündigem Kochen von rhodanwasserstoffsaurem Thialdin mit Wasser (MARCKWALD, *B.* 19, 1827; BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1459). — α-Trithioaldehyd krystallisirt aus verdünnten Lösungen (in Eisessig oder Alkohol) in langen Säulen. Schmelzp.: 101°; Siedep.: 246—247°. Dampfdichte = 6,0. Geht, durch Acetylchlorid, in β-Trithioaldehyd über. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure, CO_2, Oxalsäure, Schwefelsäure, unter Abscheidung von Aldehyd und Schwefel. Liefert mit $KMnO_4$ ein Trisulfon $C_6H_{12}S_3O_6$. „Fester Sulfaldehyd" geht, beim Erhitzen mit Jod-

wasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 160°, in Aethyldisulfid über (BÖTTINGER). — $(C_2H_4S)_3.AgNO_3$. Nadeln. — $(C_2H_4S)_3.3AgNO_3$. Mikroskopische Prismen. Beide Salze scheiden, beim Erwärmen mit NaCl, wieder α-Trithioaldehyd ab.

β-Trithioacetaldehyd $(C_2H_4S)_3$. *B.* Aus rohem Thioaldehyd und Acetylchlorid oder konc. Schwefelsäure (vgl. α-Trithioaldehyd). Bei mehrwöchentlichem Stehen von von α-Trithioaldehyd mit Aethyljodid (MARCKWALD, *B.* 20, 2817). Entsteht, neben wenig α-Trithioaldehyd, beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1 Vol. Acetaldehyd in 3 Vol. alkoholischer Salzsäure (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2600). — Krystallisirt (aus Eisessig) in langen Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Siedet bei 245—248° fast unzersetzt. Dampfdichte = 6,0 (KLINGER, *B.* 11, 1023). Liefert mit $KMnO_4$ dasselbe Trisulfon $C_6H_{12}S_3O_6$ wie die α-Verbindung. — $C_6H_{12}S_3.AgNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{12}S_3.3AgNO_3$. Blättchen (KLINGER).

Trithioaldehyddioxyd $C_6H_{12}S_3O_2 = SO_2<\begin{matrix}CH(CH_3)S\\CH(CH_3)S\end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Entsteht, neben den Oxyden $C_6H_{12}S_3O_4$ und $C_6H_{12}S_3O_5$, beim Behandeln von 150 g Trithioaldehyd (Schmelzp.: 45—46°), in Portionen von 25—50 g, mit einer Lösung von 450 g Zinkpermanganat in 6 l Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 305). — *D.* Die heifs filtrirte Lösung scheidet, beim Erkalten, das Oxyd $C_6H_{12}S_3O_5$ ab. Die Mutterlauge hiervon liefert, beim Eindampfen, das Di- und Tetroxyd, die man durch Alkohol trennt, in welchem das Tetroxyd schwerer löslich ist. — Flache Nadeln oder kurze Prismen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 112—116°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Triäthylidensulfon $C_6H_{12}S_3O_3 = SO<\begin{matrix}CH(CH_3).SO\\CH(CH_3).SO\end{matrix}>CH.CH_3$ (?). *B.* Entsteht, neben Aethandisulfonsäure, beim Behandeln von je 5 g Trithioaldehyd (Schmelzp.: 45—46°) mit einer Lösung von 25—26 g $KMnO_4$ in 400 ccm Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 302). Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich das Sulfon zunächst ab. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 216—217°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Trithioaldehydtetroxyd (?) $C_6H_{12}S_3O_4 = SO_2<\begin{matrix}CH(CH_3)SO_2\\CH(CH_3)S\end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Siehe das Dioxyd (GUARESCHI, *A.* 222, 308). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 228—231°. 1 Thl. löst sich bei 19° in 550—580 Thln. Wasser; viel leichter löslich in heifsem Wasser.

Trithioaldehydpentoxyd $C_6H_{12}S_3O_5$. *B.* Siehe das Dioxyd (GUARESCHI, *A.* 222, 306). — Krystalle. Bräunt sich bei 235°; zersetzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Alkohol (von 93,5%) lösen bei 15,2° 0,54 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether; löslich in $CHCl_3$. Wird von Chamäleonlösung nur in Gegenwart von Alkali oxydirt, wobei 1,1-Aethandisulfonsäure (?) entsteht.

Trithioaldehydtrisulfon $C_6H_{12}S_3O_6 = \begin{matrix}CH_3.CH & SO_2 & CH.CH_3\\ & SO_2.CH(CH_3).SO_2 & \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation einer Lösung von α- oder β-Trithioaldehyd (in 20 Thln. Benzol) mit angesäuerter Chamäleonlösung (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2606). — Feine Nadeln. Sublimirt leicht oberhalb 340°. In Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich, sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in heifsem Alkohol und Eisessig. Unverändert löslich in Vitriolöl und in konc. Salpetersäure. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch CO_2 fällbar. Mit CH_3J (und alkoholischem Natron) entsteht Triacetontrisulfon $C_9H_{18}S_3O_6$.

Dimethyltrimethylendisulfon $C_4H_{10}S_3O_6 = \begin{matrix}CH_2.SO_2.CH_3\\SO_2.CH_2.SO_2.CH_3\end{matrix}$. *B.* Man sättigt eine neutrale Lösung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff, schüttelt die Lösung mit Aether und behandelt das in den Aether übergegangene Oel mit CH_3J und Natronlauge. Das ölige Reaktionsprodukt oxydirt man, in saurer Lösung, mit $KMnO_4$ in der Kälte, erwärmt zuletzt und filtrirt heifs. Beim Erkalten scheidet sich Dimethyldimethylentrisulfon aus, gelöst bleibt Methylendimethylsulfon (BAUMANN, *B.* 23, 1872). — Lange, dünne Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Natron.

Tetrabrommethyltrimethylentrisulfon $C_4H_6Br_4S_3O_6$. *B.* Aus Methyltrimethylentrisulfon, gelöst in Wasser, und Bromwasser (BAUMANN, *B.* 23, 1873). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Unlöslich in Wasser.

Dimethyltrimethylendisulfonsulfid $C_5H_{10}S_3O_4 = \begin{matrix}CH_2 & S & CH_2\\ & SO_2.C(CH_3)_2.SO_2 & \end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_3.CH & S & CH_2\\ & SO_2.CH(CH_3).SO_2 & \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von Trimethylendisulfonsulfid mit über-

schüssigem CH_3J und alkoholischem Natron (CAMPS, *B.* 25, 249). — Feine glasglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 319°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Dimethyltrimethylentrisulfon $C_5H_{10}S_3O_6 = \begin{matrix} CH_3.CH.SO_2.CH.CH_3 \\ SO_2.CH_2.SO_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Trimethyltrimethylentrisulfon, beim Kochen von Natriumtrimethylentrisulfon mit (1 Mol.) CH_3J und verd. Alkohol (CAMPS, *B.* 25, 238). Man trennt beide Körper durch Natronlauge (von 10%), wobei das Natriumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons auskrystallisirt. Entsteht auch durch Oxydation von Dimethyltrimethylendisulfonsulfid $C_5H_{10}S_3O_4$ mit $KMnO_4$ (CAMPS, *B.* 25, 251). — Nadeln. Sublimirt, bei schnellem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyltetrabromtrimethylentrisulfon $C_5H_6Br_4S_3O_6 = (CH_3)_2.C_3Br_4(SO_2)_3$. *B.* Aus Dimethyltrimethylentrisulfon, gelöst in siedender verd. Essigsäure, und überschüssigem Bromwasser (CAMPS, *B.* 25, 252). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 231°, unter Verlust von Brom.

Trimethyltrimethylentrisulfon $C_6H_{12}S_3O_6 = \begin{matrix} CH_3.CH.SO_2.CH.CH_3 \\ SO_2.CH(CH_3).SO_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe Dimethyltrimethylentrisulfon (CAMPS, *B.* 25, 238). — Seideglänzende Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Sublimirt, bei schnellem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Aethylidendimethylsulfon $C_4H_{10}S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.CH.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von $CH_3.CH(S.CH_3)_2$ (dargestellt aus Aldehyd und $CH_3.SH$) durch $KMnO_4$ (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 56). — Krystalle. Schmelzp.: 122°. Löslich in 140 Thln. kalten Wassers.

Aethylidendithioäthyläther (Dithioacetal) $CH_3.CH(S.C_2H_5)_2$ s. S. 923.

Thioäthylacetal $C_8H_{18}SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylmerkaptan und Monochloracetal (AUTENRIETH, *B.* 24, 162). — Flüssig. Siedep.: 168—170°.

Aethylidendiäthylsulfon $C_6H_{14}S_2O_4 = CH_3.CH(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dithioacetal oder Dithiodiäthylpropionsäure $CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CO_2H$ (dargestellt aus Brenztraubensäure, Merkaptan und HCl) mit angesäuerter Chamäleonlösung (BAUMANN, *B.* 19, 2814; FROMM, *A.* 253, 140). — Lange Tafeln und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Sublimirt unzersetzt. Siedet gegen 320° unter Verlust von SO_2. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, Aether und Alkohol, schwerer in CS_2, schwer in Ligroïn. Beständig gegen Alkalien und Säuren. Liefert ein Natriumsalz.

Chloräthylidendiäthylsulfon $C_6H_{13}ClS_2O_4 = CH_3.CCl(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei vierzehntägigem Stehen einer mit Chlor gesättigten, wässerigen Lösung von Aethylidendiäthylsulfon an der Sonne (FROMM, *A.* 252, 146). — Nadeln. Schmelzp.: 102—103°.

Bromäthylidendiäthylsulfon $C_6H_{13}BrS_2O_4 = CH_3.CBr(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Aethylidendiäthylsulfon mit Bromwasser (BAUMANN, *B.* 19, 2814; FROMM, *A.* 253, 141). — Büschel (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Etwas schwer löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in Ligroïn. Unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Beim Erhitzen mit Natronlauge entstehen Aethylidendiäthylsulfon und H_2SO_4.

Jodäthylidendiäthylsulfon $C_6H_{13}JS_2O_4 = CH_3.CJ(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylidendiäthylsulfon mit Jod (FROMM, *A.* 253, 147). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129°.

Aethylidenäthylendisulfid $C_4H_8S_2 = CH_3.CH\langle{S \atop S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Aldehyd und Dithioglykol $C_2H_4(SH)_2$ (FASBENDER, *B.* 21, 1475). — Flüssig. Siedep.: 172—173°. Liefert, bei der Oxydation, ein **Sulfon**, das (aus Wasser) in langen Nadeln krystallisirt und bei 198° schmilzt.

Chloraldithioglykol $C_2HCl_3O + C_2H_4(SH)_2$. Seideglänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 116° (FASBENDER, *B.* 21, 1476).

Aethylidendiglykolsäure $C_6H_{10}S_2O_4 = CH_3.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Vermischen von Acetaldehyd mit wasserfreier Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 479). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 107—108°. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit konc. HCl in Aldehyd und Thioglykolsäure zerlegt. — Starke zweibasische Säure.

Verbindung $C_2H_4O.C_2H_4S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine stark salzsaure Lösung von Aldehyd (KLINGER, *B.* 11, 1023; MARCKWALD, *B.* 19, 1831). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 60—61° (M.). Siedep.: 166—168°. Ungemein flüchtig, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $HgCl_2$ einen amorphen Niederschlag. Scheidet aus $AgNO_3$ und $PtCl_4$ sofort Schwefelmetalle ab. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Aldehydharz und K_2S.

Diäthylidentetrasulfid $C_4H_8S_4 = CH_3.CH\langle{S.S \atop S.S}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Thialdin mit einer schwachen Lösung von Jod in KJ (FASBENDER, *B.* 20, 464). Der erhaltene Niederschlag wird mit $CHCl_3$ gelöst, diese Lösung durch SO_2 vom Jod befreit und dann durch Aether gefällt. — Harzige Masse.

Aldehyddisulfonsäure $(SO_3H)_2.CH.CHO$ s. S. 901.

Chloraldehydsulfonsäuren s. S. 902.

Bromaldehyddisulfonsäure $(SO_3H)_2.CBr.CHO$ s. S. 902.

3. Propionaldehyd, Propanal $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Propylalkohol (CHANCEL, *A.* 151, 301). Beim Erhitzen von 1 Vol. Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 220°, neben Aceton (LINNEMANN, *A.* 161, 64). Beim Erwärmen von Citradibrombrenzweinsäure (FRIEDRICH, *A.* 203, 355; KRUSEMARK, *A.* 206, 4) oder Mesadibrombrenzweinsäure (KRUSEMARK) mit Alkalien. $C_5H_6Br_2O_4 + H_2O = C_3H_6O + 2CO_2 + 2HBr$. Bei der Destillation von Rohrzucker mit Kalk (E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 105). — *D.* 1 Thl. Propylalkohol wird mit 6,7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) versetzt und dazu die theoretische Menge CrO_3, in 2 Thln. H_2O gelöst, allmählich zugefügt (PRZYBYTEK, *Ж.* 8, 335). Man giefst allmählich in 100 g nahe zum Sieden erhitzten Propylalkohols ein Gemisch aus 82 g $K_2Cr_2O_7$ und 109 g H_2SO_4, gelöst in so viel Wasser, dass $^1/_2$ l Lösung entsteht. Der gebildete Aldehyd destillirt zumeist gleich über und wird durch Rektificiren gereinigt. Der Rückstand wird dann destillirt. Das Destillat zunächst durch $BaCO_3$ von Propionsäure befreit und wieder destillirt. Durch Zusatz von K_2CO_3 kann man den unangegriffenen Propylalkohol aus dem Destillat isoliren (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 14). — Erstickend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 48,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8074 (LINNEMANN, *A.* 161, 22). ROSSI (*A.* 159, 79) giebt den Siedep.: 49,5° bei 740,5 mm und das spec. Gew. = 0,804 bei 17°. Spec. Gew. = 0,832 bei 0°; = 0,7898 bei 32,6° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 155, 362; 163, 273). Spec. Gew. = 0,80648 bei 15°; = 0,79664 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 476); = 0,8066 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 13). Spec. Gew. = 0,8432 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 674. Löslich in 5 Vol. H_2O bei 20°. Kali und selbst Potaschelösung zersetzen den Aldehyd beim Erwärmen. Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann er nur durch Soda unverändert abgeschieden werden. Giebt mit NH_3 unter 0° ein festes Additionsprodukt, das sich aber schon bei 0° in ein Oel umwandelt. Bleibt das Oel an der Luft stehen, so entsteht daraus, unter Mitwirkung von CO_2, eine bei 74° schmelzende Base $C_{15}H_{29}N_3$. Erhitzt man das Oel, im Rohr, auf 200°, so erhält man u. a. eine bei 193—195° siedende, flüssige Base $C_9H_{13}N$. Leitet man H_2S in eine wässerige, mit etwas HCl versetzte Propionaldehydlösung, so scheidet sich eine auf dem Wasser schwimmende Oelschicht $C_3H_6S.C_3H_6O$ ab, die durch weitere Einwirkung von H_2S in eine schwere Flüssigkeit übergeht (W. ALEXEJEW, *B.* 10, 1739). Wird durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung in Methyläthylakroleïn $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CHO$ umgewandelt. Beim Behandeln mit Monochloressigsäure und Zink und darauf mit Wasser entsteht Parapropionaldehyd.

Nachweis von Propionaldehyd. Man erwärmt gelinde Propionaldehyd (einige Tropfen) mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, wäscht das Produkt mit stark verdünnter Essigsäure, filtrirt und erhitzt das zurückbleibende Oel mit der gleichen Menge $ZnCl_2$ auf 180°. Es entwickelt sich der Geruch nach Skatol (E. FISCHER, *B.* 22, 104).

Para-Propionaldehyd. *B.* Man leitet einige Blasen Salzsäuregas durch, im Kältegemisch befindlichen, Propionaldehyd, lässt einige Stunden im Kältegemisch stehen, filtrirt den gebildeten Metapropionaldehyd ab und fraktionnirt das Filtrat (ORNDORFF, *Am.* 12, 353). — Flüssig. Erstarrt bei —20° krystallinisch. Siedet bei 169—171°, dabei in gewöhnlichen Propionaldehyd übergehend. Siedep.: 85—86° bei 50 mm. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. Wird von HCl oder H_2SO_4 in Propionaldehyd umgewandelt.

Para-Propionaldehyd $(C_3H_6O)_3 = C_2H_5.CH\langle{O.CH.C_2H_5 \atop {O \atop O.CH.C_2H_5}}$. *B.* Man lässt ein Gemisch von (100 g) Propionaldehyd, (200 g) Monochloressigsäureäthylester und Zink drei Monate lang stehen, fügt dann Wasser und wenig H_2SO_4 hinzu und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether Uebergegangene verseift man mit überschüssigem alkoholischen Kali, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und fraktionnirt das abgeschiedene Oel (S. REFORMATSKY, *Ж.* 22, 197). — Flüssig. Siedep.: 169—170°; spec. Gew. = 0,9568 bei 0°/4°, 0,9435 bei 16°/4°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation mit einem Tropfen Vitriolöl entsteht Propionaldehyd. Vereinigt sich nicht mit Hydroxylamin.

Meta-Propionaldehyd. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf —20° abgekühlten, Propionaldehyd (ORNDORFF). — Krystalle. Schmelzp.: 180°. Sublimirt, von 160° an, in Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Propionaldehydammoniak $C_3H_6O.NH_3$. *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine, im Kältegemisch befindliche, Lösung von Propionaldehyd in Ligroïn (A. WAAGE, *M.* 4, 709). — Flockiger Niederschlag. In Ligroïn schwerer löslich als in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abspaltung von Wasser. Es entsteht zugleich ein Oel, aus welchem bei 230° Parvolin $C_9H_{13}N$ und wenig Pikolin C_6H_7N gebildet werden. Bei der Einwirkung von CO_2 auf jenes Oel entsteht die Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$.

Verbindung $C_{15}H_{29}N_3 = C_3H_6:N.C_3H_6.NH.C_3H_6.N:C_6H_{10}$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von CO_2 auf das ölige Zersetzungsprodukt des Propionaldehydammoniaks (WAAGE, *M.* 4, 712). — *D.* Man leitet durch das ölige Zersetzungsprodukt einige Stunden Luft hindurch (um NH_3 zu entfernen), hebt das gebildete Wasser ab und stellt das Oel auf zwei bis drei Tage über H_2SO_4. Ist alles NH_3 aus dem Oele entfernt, so löst man es in Alkohol, leitet CO_2 hindurch und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Sehr leicht zersetzlich. Mineralsäuren wirken heftig ein und spalten Propionaldehyd ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen: Propionaldehyd, Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$, NH_3 und Parvolin $C_9H_{13}N$. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der Verbindung auf 230°.

Tetrahydroxypropylidenphosphoniumchlorid $C_{12}H_{28}PO_4Cl = (C_3H_6O)_4.PH_4Cl = [C_2H_5.CH(OH)]_4PCl$. *B.* Beim Einleiten von PH_3 und HCl in die Lösung von 1 Vol. Propionaldehyd in 4 Vol. Aether (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 331). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in CS_2 und $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. Riehr sehr unangenehm.

Bromid $C_{12}H_{28}PO_4Br = (C_3H_6O)_4.PH_4Br$. *B.* Wie das Chlorid $C_{12}H_{28}PO_4Cl$ (MESSINGER, ENGELS). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 105—106°.

Jodid $C_{12}H_{28}PO_4J = (C_3H_6O)_4.PH_4J$. *B.* Durch Zusammenbringen, im Kältegemisch, von (12 g) Propionaldehyd mit (8 g) PH_4J (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 24). Man wäscht das Produkt mit etwas Aether und krystallisirt das Ungelöste aus Chloroform um. Im Chloroform bleibt die zugleich entstandene, ölige Verbindung $(C_3H_6O)_5.PH_4J$ gelöst. — Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in kaltem Wasser; durch heifses Wasser wird PH_3 entwickelt. Etwas löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge (1 Mol.) zerlegt das Jodid unter Abspaltung von Propionaldehyd und Bildung von Trihydroxypropylidenphosphoniumhydrat $C_9H_{23}PO_4 = (C_2H_5.CH.OH)_3.PH.OH$. Dieser Körper ist syrupförmig, löslich in Alkohol und Aether. Er löst sich etwas in kaltem Wasser, aber weniger in heifsem. Die wässerige Lösung reagirt sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Nicht flüchtig. Koncentrirte Kalilauge bewirkt Spaltung in Propionaldehyd, Wasserstoff und H_3PO_2.

Propylidendimethyläther $C_5H_{12}O_2 = C_2H_5.CH(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 86—88°; spec. Gew. = 0,8657 bei 0° (NEWBURY, BARNUM, *Am.* 12, 520).

Propylidendiäthyläther $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 122,8° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,8825 bei 0° (NEWBURY, BARNUM).

Propylidendipropyläther $C_9H_{20}O_2 = C_2H_5.CH(OC_3H_7)_2$. *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Propionaldehyd, 300 g Propylalkohol und 75 g Essigsäure, im Rohr, 20 Stunden lang auf 100°, destillirt vom Rohprodukte alles unter 110° Siedende ab, kocht den Rückstand mit Kalilauge und fraktionnirt (SCHUDEL, *M.* 5, 247). — Flüssig. Siedep.: 165,6° (kor.) bei 747 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 0°.

Propylidenäthylenäther $C_5H_{10}O_2 = C_2H_5.CH\langle{O.CH_2 \atop O.CH_2}$. *B.* Aus Propionaldehyd und Aethenylglykol bei 100° (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 30). — Flüssig. Siedep.: 106° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9797 bei 0°. Löslich in 5 Vol. Wasser.

3-(β-)Chlorpropionaldehyd (salzsaures Akroleïn) $C_3H_5ClO = CH_2Cl.CH_2.CHO$. *B.* Trocknes Salzsäuregas wird in wasserfreies Akroleïn geleitet (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3). — *D.* Man leitet Salzsäuregas durch stark abgekühltes Akroleïn, filtrirt vom festen Parachlorpropionaldehyd ab und destillirt das Filtrat im Vakuum. Erst geht bei 40—50° und 10 mm Chlorpropionaldehyd über und dann bei 170° der Parachlorpropionaldehyd (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 23). — Nadeln. Schmelzp.: 34,5—35,5° (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 249). Siedet bei 125—130°; bei 40—50° bei 10 mm (GR., A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wandelt sich, in Gegenwart von etwas Salzsäure, in

die polymere Modifikation um. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Metakroleïn. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu β-Chlorpropionsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht das Chlorid $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$.

Bei vier- bis fünfstündigem Kochen mit Natriumäthylat (1 Thl. Na auf 9 Thle. absoluten Alkohol) wird NaCl abgeschieden. Destillirt man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, so wird ein Oel gefällt, das aus drei Körpern besteht, während in der wässerigen Lösung zwei Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation des Oeles mit Wasser geht erst Metakroleïn und dann Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2$ über; zurück bleibt Metakroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4$ (= $3C_3H_5ClO + 3C_2H_5.ONa - 3NaCl - 2C_2H_5.OH$). Letzteres ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren zerfällt es in Metakroleïn und Akroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_8O_2 + C_5H_{10}O_2$. — Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH).OC_2H_5$ (oder $= CH_3.CH(OC_2H_5).CHO$ — ?) siedet nicht ohne Zersetzung bei 130°; spec. Gew. = 0,436 bei 4°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässerigen Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumäthylat auf β-Chlorpropionaldehyd fällt Salzsäure Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ (siehe Akroleïn). Das Filtrat, mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft, giebt an Alkohol ein amorphes, braunes Salz $C_9H_{13}NaO_4$ ab, aus welchem verdünnte Schwefelsäure eine ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure abscheidet (TAUBERT, *J.* 1876, 479).

Parachlorpropionaldehyd $(C_3H_5ClO)_x$. *B.* Siehe β-Chlorpropionaldehyd (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 23). — Siedet unzersetzt bei 170—175° bei 12—15 mm. Wandelt sich, bei zweimaligem Destilliren an der Luft, in β-Chlorpropionaldehyd um. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Wasser und Baryt bei 100°, von Silberacetat oder Bleiacetat bei 120° nicht angegriffen. Zerfällt mit Wasser bei 120° in HCl und Metakroleïn.

Dichlorpropionaldehyd $C_3H_4Cl_2O$. a. 2,2-***Derivat*** $CH_3.CCl_2.CHO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Propylalkohol (SPRING, TART, *Bl.* [3] 3, 402). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 111—112°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 160° entsteht Essigsäure.

b. 2,3-***Derivat*** $CH_2Cl.CHCl.CHO$. *B.* Aus Akroleïn und Chlor (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Oel; geht mit Wasser in Berührung in einen zähen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu $C_3H_4Cl_2O.C_2H_6O$ (Siedep.: 150—155°).

3-(β-)**Brompropionaldehyd** $C_3H_5BrO = CH_2Br.CH_2.CHO$. *B.* Aus Akroleïn und Bromwasserstoffgas, unter Abkühlen (LEDERER, *J. pr.* [2] 42, 384). — Dickflüssiges, unbeständiges Oel.

Dibrompropionaldehyd $C_3H_4Br_2O$. a. ***2,3-Derivat*** $CH_2Br.CHBr.CHO$. *B.* Aus Akroleïn und Brom (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 185; HENRY, *B.* 7, 1112; LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). — Dickes Oel. Siedep.: 79—84° bei 5—6 mm (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 136). Riecht stechend. Reducirt lebhaft FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich durch HCl in eine krystallisirte Modifikation um, während durch HBr eine polymere, gummöse Verbindung entsteht (GR., A.). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) oxydirt es zu αβ-Dibrompropionsäure. Durch mehr Salpetersäure entsteht Tribrompropionsäure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt, in der Kälte, Dibrompropionsäure und Dibrommilchsäure (?). Beim Behandeln mit Baryt entsteht ein Körper $C_6H_{12}O_6$, der sich gegen Phenylhydrazin ganz wie Glykose verhält.

Polymerer 2,3-Dibrompropionaldehyd $(C_3H_4Br_2O)_x$. *B.* Bei vier- bis fünftägigem Stehen des mit Salzsäuregas gesättigten Aldehyds $C_3H_4Br_2O$; aus Metakroleïn und Brom (GRIMAUX, ADAM). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 70°, bei raschem Erhitzen bei 82—84°, dabei in eine amorphe Modifikation übergehend. Verändert sich rasch, sobald der Körper nicht völlig rein ist, dabei in eine amorphe, isomere (?) Verbindung übergehend. Wird diese mit Natriumäthylat behandelt, so entsteht polymeres Bromakroleïn $(C_3H_3BrO)_3$.

b. ***2,2-Derivat*** $CH_3.CBr_2.CHO$ (?). *B.* Entsteht, neben Propylbromid, beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom (ETARD, *B.* 25 [2] 501). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,899 bei 15°. — $C_3H_4Br_2O.NaHSO_3$. Schuppen.

Hydrat $C_3H_4Br_2O + 2H_2O$. Leicht lösliche Krystalle (ETARD).

2,2,3-Tribrompropionaldehyd (Glycerinbromal) $C_3H_3Br_3O + 2H_2O = CH_2Br.CBr_2.CHO + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Tribrompropionsäure und $C_3H_2Br_2$ (?), wenn man Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) in eine auf 125° erwärmte Lösung von (1 Thl.) Glycerin in (50 Thln.) Vitriolöl einfliefsen lässt (NIEMILOWICZ, *M.* 11, 87). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 61,5°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether. Mit

Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Destillation entsteht $CH_2:CBr_2$. Kalilauge erzeugt 1,1-Dibromäthylen, Ameisensäure und HBr.

Propylbromal $C_3H_3Br_3O$. *B.* Beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom entsteht **Propylbromalpropylalkoholat** $C_3H_3Br_3O.C_3H_8O$, eine schwach gelbliche Flüssigkeit (HARDY, *J.* 1874, 305).

3-(β-)**Jodpropionaldehyd** $C_3H_5JO = CH_2J.CH_2.CHO$. *B.* Bei achttägigem Stehen von 18 ccm Propionaldehyd mit 50 ccm Alkohol (von 90%), 25 g Jod und 10 g HJO_3 (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 156). — Heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,21 bei 15°. Zersetzt sich völlig bei 100°. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Wird von HNO_3 zu β-Jodpropionsäure oxydirt. Silberacetat erzeugt Propylacetat; Cyansilber erzeugt Cyanpropionaldehyd.

3-(β-)**Cyanpropionaldehyd** $C_4H_5NO = CH_2(CN).CH_2.CHO$. *B.* Bei zehnstündigem Kochen von 92 g β-Jodpropionaldehyd mit 184 g Alkohol und 67 g Cyansilber (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 182). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 77°; spec. Gew. = 0,89 bei 15°. Sehr schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w.

Propylidendimethylsulfon $C_5H_{12}S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.CH.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von $C_2H_5.CH(S.CH_3)_2$ (dargestellt aus Propionaldehyd und $CH_3.SH$) durch $KMnO_4$ (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 57). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Löslich in 90 Thln. Wasser von 15°.

Propylidendiäthylsulfon $C_7H_{16}S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.CH.C_2H_5$. *B.* Analog dem Propylidendimethylsulfon (BAUMANN, KAST; FROMM, *A.* 253, 151). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 77°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 126 Thln. Wasser.

Propylidenäthylendisulfid $C_5H_{10}S_2 = CH_3.CH_2.CH\langle{S \atop S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Propionaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Flüssig. Siedep.: 191—192°. Liefert, bei der Oxydation, ein bei 124° schmelzendes Sulfon.

Aethyltrimethylendisulfonsulfid $C_5H_{10}S_3O_4 = C_2H_5.CH.SO_2.CH_2.$ / $SO_2.CH_2.S$ *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 100° von Trimethylendisulfonsulfid mit viel C_2H_5J (und etwas Alkohol) (CAMPS, *B.* 25, 252). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in siedendem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Aethylbromtrimethylendisulfonsulfid $C_5H_9BrS_3O_4 = C_2H_5.C_3H_4Br.S_3O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Aethyltrimethylendisulfonsulfid mit überschüssigem Bromwasser an der Sonne (CAMPS, *B.* 25, 253). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 240°, unter Abspaltung von Brom.

Aethyltrimethylentrisulfon $C_5H_{10}S_3O_6 = C_2H_5.CH.SO_2.CH_2.$ / $SO_2.CH_2.SO_2$ *B.* Aus Aethyltrimethylendisulfonsulfid und $KMnO_4$-Lösung (von 5%) und verd. H_2SO_4 (CAMPS, *B.* 25, 254). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 340°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Aethylpentabromtrimethylentrisulfon $C_5H_5Br_5S_3O_6 = C_2H_5.C_3Br_5(SO_2)_3$. *B.* Aus Aethyltrimethylentrisulfon mit Bromwasser (und etwas Essigsäure) (CAMPS, *B.* 25, 255). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 221°, unter Zersetzung.

α-**Propionaldehydsulfonsäure** $CH_3.CH(SO_3H).CHO$. Siehe Akroleïn.

4. Butyraldehyde C_4H_8O.

1. ***Normaler Butyraldehyd, Butanal*** $CH_3(CH_2)_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Albuminaten mit CrO_3, neben Propionaldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 52). — *D.* Man mengt (2 Mol.) Calciumformiat mit (1 Mol.) Calciumbutyrat und destillirt je 50 g des Gemisches mit 100 g Eisenfeile. Das Destillat wird destillirt, der bei 70—110° siedende Antheil mit Natriumdisulfitlösung versetzt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann die wässerige Lösung mit überschüssiger Soda destillirt (LIPP, *A.* 211, 355; vgl. LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146; LINNEMANN, *A.* 161, 186; KAHN, *B.* 18, 3364). Die Verbindung des Butyraldehyds mit Natriumdisulfit eignet sich nicht zur Abscheidung desselben (LIEBEN, ROSSI). — Flüssig. Siedep.: 73—77°; spec. Gew. = 0,8170 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 18). Siedep.: 73—74° (LIPP). Spec. Gew. = 0,9107 bei 0°; specifische Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 676. Löslich in 27 Thln. Wasser.

$C_4H_8O + NaHSO_3$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (JUSLIN, *B.* 17, 2505; KAHN, *B.* 18, 3365).

Butyraldehydammoniak $C_4H_{11}NO + 3\frac{1}{2}H_2O = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).OH + 3\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man kühlt ein Gemisch von Butyraldehyd und wässerigem Ammoniak

(spec. Gew. = 0,96) längere Zeit auf 0^0 ab (LIPP, *A.* 211, 357). — Spitze, rhombische Oktaëder (GUCKELBERGER). Die Krystalle halten sich nur unter 4^0; oberhalb 4^0 zerfließen sie, sogar im Kalkexsiccator, unter Abgabe des Krystallwassers. Schmilzt bei 30—31°, dabei in zwei Schichten (Wasser und Butyraldehydammoniak) zerfallend. Beim Abkühlen verbinden sich die beiden Schichten wieder zu den ursprünglichen Krystallen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Wird von Salzsäure sofort in NH_4Cl und Butyraldehyd gespalten. Wird Butyraldehyd, nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alkohol, überschüssiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand, nach dem Neutralisiren mit HCl, durch $PtCl_4$ fraktionnirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des Tetrabutyraldins $(C_{16}H_{29}NO.HCl)_2.PtCl_4.(4C_4H_8O + NH_3 - 3H_2O = C_{16}H_{29}NO)$. Weder die Base, noch ihr Hydrochlorid krystallisiren. Das bei 60—70° koncentrirte Filtrat des Platinniederschlages liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Dasselbe scheidet sich, aus Alkohol, als gelbes Krystallpulver ab. $(C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O)$. Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Parakoniin $C_8H_{15}N$ (s. Koniin) (SCHIFF, *A.* 157, 352). — $C_4H_8O.NaHSO_4$. Lange, atlasglänzende Krystalle (JUSLIN, *B.* 17, 2505). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

3-(β-)**Chlorbutyraldehyd** $C_4H_7ClO = CH_3.CHCl.CH_2.COH$. *B.* Entsteht beim Sättigen von Crotonaldehyd C_4H_6O mit Salzsäuregas (KEKULÉ, *A.* 162, 100). — Krystallisirt aus schwachem Alkohol in dicken Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich. Bildet, beim Kochen mit Schwefelsäure, Crotonaldehyd. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in β-Chlorbuttersäure übergeführt. Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und mit Ag_2O: Oxybuttersäure.

Trichlorbutyraldehyde $C_4H_5Cl_3O$. a. ***2,2,3-Trichlorbutanal, Butyrchloral*** $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 383). Aus α-Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.CHO$ und Chlor (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 533). Daher ist die Bildung von Butyrchloral aus Acetaldehyd wohl so zu erklären, dass zunächst Chloracetaldehyd entsteht, welcher sich, unter dem Einflusse von HCl, mit Acetaldehyd zu Chlorcrotonaldehyd verbindet u. s. w. — *D.* (PINNER, *A.* 179, 26). Man leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist eine Kältemischung erforderlich). Wirkt das Chlor auch bei 100° nicht ein, so verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit $CaCO_3$ und destillirt aus dem Oelbade bei 110°, im Dampfstrome, das Hydrat $C_4H_5Cl_3O.H_2O$ über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisirt. Das freie Butyrchloral gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäurestrome. — Flüssig. Siedep.: 164—165° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,3956 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 20). Zieht mit großer Begierde Wasser an. Wird von kalter rauchender Salpetersäure zu 2,2,3-Trichlorbuttersäure oxydirt. PCl_5 erzeugt ein bei 200° siedendes Chlorid $C_4H_4Cl_4$. Verbindet sich mit Zinkäthyl; das Produkt liefert, bei der Zersetzung durch Wasser, Trichlorbutylalkohol.

Butyrchloral liefert mit Säureamiden je zwei isomere Derivate, ist daher ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen (?) (R. SCHIFF, *B.* 25, 1690).

Hydrat $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in trimetrischen Blättchen. Schmelzp.: 78° (K., P.); 74—75° (L., Z.). Da beim Schmelzen theilweise Dissociation eintritt, so schwankt der Schmelzpunkt je nach der Dauer des Erhitzens. Spec. Gew. = 1,694 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). In kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Butyrchloral und Wasser. Auch bei bei der Destillation mit Chloroform verliert das Hydrat sein Wasser (ENGEL, MOITESSIER, *J.* 1880, 700). Kalilauge wirkt, schon in der Kälte, zerlegend ein unter Abscheidung desselben 1,2-Dichlorpropylens (s. S. 160). $C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Mit Alkohol und Cyankalium erhält man α-Chlorcrotonsäureester. Liefert, mit Zink und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Wasser, Monochlorcrotonaldehyd und dann Crotonaldehyd (SARNOW, *A.* 164, 108). Mit Essigsäure und Eisenfeile entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 840). Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Urobutyrchloralsäure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ über.

Butyrchloralammoniak. *D.* Man leitet Ammoniak durch eine, mit Eis und Kochsalz gekühlte, Lösung von 1 Thl. Butyrchloral in $1^1/_2$ Thl. $CHCl_3$ (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1783). — Feste Masse. Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird durch warmes zersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Trichlorbutylidenimid $C_4H_5Cl_3.NH$. *B.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit überschüssigem, trocknem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1491). — Krystalle. Schmelzp.: 164—165° (P., K.); 169—170° (R. SCHIFF, *B.* 11, 2167). Zersetzt sich im

Sonnenlichte. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und heifsem Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol.

Dihydroxybutyrchloralphosphin $C_5H_{13}Cl_6PO_2 = (C_4H_5Cl_3O)_2.PH_3 = (C_3H_4Cl_3.CH.OH)_2.PH$. *B.* Aus Butyrchloral und PH_4J, wie bei der homologen Verbindung des Chlorals (S, 932) (A. Girard, *A. ch.* [6] 2, 52). — Prismen. Schmelzp.: 96°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von koncentrirter Natronlauge zerlegt in HCl, $C_3H_4Cl_2$, H_3PO_3, Ameisensäure und Wasserstoff.

Butyrchloral-Alkoholat $C_4H_5Cl_3O.C_2H_6O$ bildet sich sehr leicht, sogar aus dem Hydrat. Es ist ein Oel, das, beim Destilliren, in seine Bestandtheile zerfällt (Pinner, *A.* 179, 42).

Butyrchloral-Acetylchlorid $C_6H_8Cl_4O_2 = C_2H_3O_2.CHCl.CCl_2.CHCl.CH_3$. Flüssig, siedet unzersetzt bei 220° (Pinner, *A.* 179, 41).

Milchsäurebutyrchloralid $C_7H_9Cl_3O_3 = CH_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *B.* Aus Milchsäure und Butyrchloral (Wallach, *A.* 193, 47). — Mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 260—262°.

Trichlormilchsäurebutyrchloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = CCl_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *B.* Aus Trichlormilchsäure und Butyrchloral bei 125—130° (Wallach, *A.* 193, 47). — Prismen. Schmelzp.: 106—107°.

Trichlorvalerolaktinsäurebutyrchloralid $C_9H_{10}Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *B.* Aus Butyrchloral und Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$ bei 175—180° (Wallach, *A.* 193, 48). — Schmelzp.: 84—86°; Siedep.: 300—310°.

Urobutyrchloralsäure (Trichlorbutylglykuronsäure) $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$. *B.* Tritt im Harn auf, nach dem Genusse von Butyrchloral (Mering, *H.* 6, 491; Külz, *J. Th.* 1882, 95). — *D.* Wie bei Urochloralsäure (S. 935). — Seideglänzende, sternförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Linksdrehend. Reducirt kochende Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O$ und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. — K.Ā. Seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol (K.). — Ag.Ā. Krystallinisch (M.).

b. ***2,2,4-Trichlorbutanal*** $CH_2Cl.CH_2.CCl_2.CHO$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl.CH:CCl.CHO$ (Natterer, *M.* 4, 551). — Flüssig. Erstarrt bei —78° glasartig. Schwer löslich in Wasser; liefert kein Hydrat. Oxydirt sich äufserst langsam an der Luft. Liefert, beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$, einen amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper $OH.CH_2.CH_2.CO.CHO$ (?), der sich vielfach wie ein Kohlehydrat verhält (N., *M.* 5, 253).

Brombutyraldehyd C_4H_7BrO. *B.* Aus Butylalkohol und Brom (Etard, *B.* 25 [2] 501). — Siedep.: 235°.

2,3-Dibrombutyraldehyd $C_4H_6Br_2O = CH_3.CHBr.CHBr.CHO$ siehe Crotonaldehyd C_4H_6O.

2,2,3-Chlordibrombutyraldehyd $C_4H_5ClBr_2O = CH_3.CHBr.CClBr.CHO$. *B.* Aus α-Chlorcrotonaldehyd und Brom, in der Kälte (Pinner, *B.* 8, 1322). — Oel, verbindet sich langsam mit Wasser zu festem Hydrat $C_4H_5ClBr_2O + H_2O$.

Chlortribrombutyraldehyd $C_4H_4ClBr_3O$. *B.* Aus α-Chlorcrotonaldehyd und Brom in der Wärme (Pinner, *B.* 8, 1323). — Oel. Beim Behandeln mit Natron wird ein Oel ($C_3H_3ClBr_2$?) gebildet. Verbindet sich mit Wasser zu $C_4H_4ClBr_3O + H_2O$ — feine Nadeln; Schmelzp.: 78°.

2,4-Dichlor-2,3-Dibrombutyraldehyd $C_4H_4Cl_2Br_2O = CH_2Cl.CHBr.CClBr.COH$. *B.* Beim Uebergiefsen von abgekühltem $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl.CH:CCl.CHO$ mit Brom (Natterer, *M.* 4, 549). — Bleibt bei —30° flüssig; erstarrt bei —78° glasartig. Wird von Soda oder Natron sofort zersetzt unter Bildung von Halogennatrium und Ameisensäure. — Die Natriumdisulfitverbindung ist schwer löslich in Wasser.

Hydrat $C_4H_4Cl_2Br_2O + H_2O$. Krystalle. Schmilzt unter Wasserverlust bei 72° (Natterer). Schwer löslich in Wasser.

Dipropyltrimethylensulfon $C_9H_{18}S_3O_6 = \begin{matrix} C_3H_7.CH.SO_2.CH.C_3H_7 \\ SO_2.CH_2.SO_2 \end{matrix}$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen von Natriumtrimethylentrisulfon mit (1 Mol.) Propyljodid und verd. Alkohol (Camps, *B.* 25, 244). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 297°. Sublimirbar. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in heifsem Alkohol.

Butyraldehydsulfonsäure $C_4H_8SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CHO$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine wässerige Lösung von Butanoldisulfonsäure (HAUBNER, *M.* 12, 546). $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH(OH).SO_3H = C_4H_8SO_4 + SO_2 + H_2O$. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und H_2SO_4) entsteht Butanol-3-Sulfonsäure $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH_2.OH$.

2. ***Isobutyraldehyd, Methylpropanal*** $(CH_3)_2.CH.CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylenbromid $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$ mit 20 Vol. H_2O auf 160° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 36). Bei der Destillation von isobuttersaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255; BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572). Bei der Destillation von Colophonium; findet sich daher in der „Harzessenz" (TILDEN, *B.* 13, 1604). Aus Aethylisocrotyläther $(CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$ und einprocentiger Schwefelsäure bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Beim Erhitzen von Isocrotylchlorid $(CH_3)_2:C:CHCl$ mit viel Wasser, im Rohr, auf 80—90° (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 494). Beim Erwärmen von Isopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$ mit schwefelsäurehaltigem Wasser (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 502). — *D.* 100 g Isobutylalkohol werden mit 750 ccm Wasser gemengt und eine Lösung von 135 g $K_2Cr_2O_7$ in 675 ccm H_2O und 50 g H_2SO_4 allmählich zugesetzt. Man destillirt und rektificirt beide Theile des aus zwei Schichten bestehenden Destillates für sich. Was unter 98° übergeht, wird vereinigt und mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab, wäscht sie mit Aether und destillirt je 50 g derselben mit einer Lösung von 45 g krystallisirter Soda in 50 g Wasser (LIPP, *A.* 205, 2; vgl. PFEIFFER, *B.* 5, 699). — In 200 g auf 90° erwärmten Isobutylalkohol gieſst man tropfenweise ein Gemenge von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2O und 180 g H_2SO_4, indem gleichzeitig CO_2 durch das Gefäſs geleitet wird. Der gebildete Aldehyd destillirt sofort ab (FOSSEK, *M.* 2, 614). Apparat hierzu: *M.* 4, 660. Der rohe Isobutyraldehyd wird mit 1% Vitriolöl versetzt und abgekühlt. Hierdurch scheidet sich Triisobutyraldehyd ab, den man mit Wasser wäscht, abpresst und eine Stunde lang mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade erwärmt (FOSSEK, *M.* 4, 661). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 61°; spec. Gew. = 0,8618 bei 0°; = 0,7911 bei 27,8° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 286; 0,7950 bei 20° (URECH, *B.* 12, 1744); 0,803 bei 20° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 10). Siedep.: 63—64°; spec. Gew. = 0,7938 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 18). Spec. Gew. = 0,8349 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 677. Siedep.: 63° bei 741 mm; spec. Gew. = 0,8057 bei 0°; 0,7898 bei 20° (FOSSEK, *M.* 4, 662). Spec. Gew. = 0,79722 bei 15°; = 0,78787 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 476). Löslich in 9 Vol. H_2O bei 20°. Wird aus der Verbindung mit $NaHSO_3$, selbst durch Aetzkali, unverändert abgeschieden. Giebt mit PCl_5 Isobutylidenchlorid $C_4H_8Cl_2$ neben etwas C_4H_7Cl. Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit einer koncentrirten Natriumacetatlösung auf 150° entstehen Diisobutyraldehyd und der Aldehyd $C_8H_{14}O$ (FOSSEK, *M.* 2, 614). Trockenes Salzsäuregas, in Isobutyraldehyd geleitet, bewirkt zunächst Bildung von Paraisobutyraldehyd, der allmählich verschwindet, und dann des Aldehydes $C_8H_{14}O$. Mit Kalilauge entstehen aus Isobutyraldehyd: 1. eine Säure $C_8H_{16}O_3$, Schmelzp.: 75—80°; 2. Diisopropylglykol $C_8H_{16}(OH)_2$; 3. Krystalle $C_8H_{18}O_2$, Schmelzp.: 90° (FOSSEK, *M.* 3, 622). Verhalten gegen alkoholisches Kali siehe unten. Liefert mit PH_4J bei 0° ein öliges Gemenge der Verbindungen $(C_4H_8O)_4.PH_4J$ und $(C_4H_8O)_5.PH_4J$ (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 32).

$C_4H_8O.NaHSO_3$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser (LIPP).

Kondensationsprodukte des Isobutyraldehyds.

Diisobutyraldehyd $(C_4H_8O)_2$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Volume Isobutyraldehyd und koncentrirter wässeriger Natriumacetatlösung auf 150° (FOSSEK, *M.* 2, 622). — Oel. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep.: 136—138° bei 18 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Dampfdichte = 5,2 (ber. = 5,0). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verändert sich nicht an der Luft. Nimmt kein Brom auf. Reducirt eine ammoniakalische, mit Alkohol versetzte Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, in der Kälte, CO_2 und Isobuttersäure.

Beim Einleiten von Chlor oder Bromdampf (BARBAGLIA, *B.* 5, 1052; 6, 1064) und ebenso bei der Einwirkung von Jod (BARBAGLIA, *G.* 16, 431), PCl_5, HCl, H_2SO_4 (DEMTSCHENKO, *B.* 6, 1176) oder $ZnCl_2$ (FOSSEK, *M.* 2, 616) auf Isobutyraldehyd entsteht **Triisobutyraldehyd** (**Paraisobutyraldehyd**) $(C_4H_8O)_3$. Diese polymere Form krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 59—60°, siedet bei 195,2° (kor.) bei 752,3 mm und bleibt bei 200° unverändert. Dampfdichte = 104,8 (gef.; H = 1). Sublimirt schon bei 70°. Verbindet sich weder mit NH_3, noch mit $NaHSO_3$. Geht durch Erhitzen für sich, im Rohr, auf 150° theilweise in gewöhnlichen Isobutyraldehyd über. Wandelt sich, beim Erwärmen mit einigen Tropfen Vitriolöl auf 100°, vollständig in gewöhnlichen Isobutyraldehyd um. Fester Schwefel wirkt bei 180° langsam ein und erzeugt

Thioisobutyraldehyd und Isobuttersäure (BARBAGLIA, *G.* 18, 87). Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen: mit Kaliumpermanganatlösung entsteht, im Rohr bei 130°, etwas Oxyisobuttersäure (URECH, *B.* 12, 1749).

Bleibt Isobutyraldehyd, in der Kälte, mit Kaliumcarbonat stehen, so bildet sich zähflüssiger **Polyisobutyraldehyd**, spec. Gew. = 0,969 bei 24° (URECH, *B.* 12, 1745). Wenig löslich in Wasser; zerfällt bei der Destillation, unter Abscheidung von Wasser, in Kondensationsprodukte und Isobutyraldehyd. — Wird Isobutyraldehyd mit K_2CO_3 im Wasserbade erhitzt, so entsteht wesentlich der Körper $C_{12}H_{22}O_2$.

Alkoholisches Kali spaltet den Isobutyraldehyd fast glatt in Diisopropylglykol und Isobuttersäure; daneben entsteht nur sehr wenig der Säure $C_8H_{16}O_3$ (FOSSEK, *M.* 4, 676). $3C_4H_8O + KHO = C_8H_{18}O_2 + C_4H_7O_2.K$.

Lässt man eine kleine Menge alkoholischen Kalis auf eine alkoholische Lösung von Isobutyraldehyd bei höchstens 30° einwirken, so entstehen die Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ und die Kalisalze der Isobuttersäure und einer Säure $C_{12}H_{22}O_3$ (?), die bei 245—255° siedet, bei —10° flüssig bleibt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. Wendet man mehr Kali an und lässt die Temperatur auf 45° steigen, so bilden sich: die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$, $C_{16}H_{30}O_3$ (?), $C_{20}H_{38}O_4$, $C_{24}H_{44}O_4$ und $C_{28}H_{48}O_3$ (PERKIN, *Soc.* 43, 91).

Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Potasche, im Wasserbade (URECH, *B.* 12, 191) oder mit Kalilauge (PFEIFFER, *B.* 5, 700). Bei allmählichem Zusetzen einer Lösung von 4 g KOH in 40 g Alkohol zu einer Lösung von 50 g Isobutyraldehyd in 100 g Alkohol, so dass die Temperatur nicht über 30° steigt (PERKIN, *Soc.* 43, 91.) — Stark ätherisch riechende Flüssigkeit. Bleibt bei —10° flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 154—157°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_3$. Nimmt in der Kälte Brom auf. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Behandeln der Lösung in wässerigem Aether, mit Natrium einen zweisäurigen Alkohol $C_{12}H_{26}O_2$, der bei —10° flüssig bleibt, bei 270—275° nicht ganz unzersetzt siedet und, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180°, in ein bei 180—190° siedendes Diacetat $C_{12}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$ übergeht.

Ist offenbar identisch mit dem Aldehyd $C_8H_{14}O$ (s. S. 961).

Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Quantität, neben den Verbindungen $C_{20}H_{38}O_4$ u. s. w., beim Behandeln einer Lösung von 50 g Isobutyraldehyd in 100 g Alkohol, mit der Lösung von 8 g KHO in 40 g Alkohol bei 45° (PERKIN, *Soc.* 43, 95). — Flüssig. Siedep.: 190—200°.

Verbindung $C_{20}H_{38}O_4$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$) (PERKIN). — Stark campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 223 bis 225°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180°, ein bei 240—242° siedendes, flüssiges **Acetat** $C_{20}H_{37}(C_2H_3O)O_4$, welches, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200—220°, in das bei 248—252° siedende, flüssige **Diacetat** $C_{20}H_{36}(C_2H_3O)_2O_4$ übergeht. Dieses Diacetat wird von alkoholischem Kali verseift unter Bildung von Essigsäure und einem bei 217—223° siedenden Oel $C_{20}H_{42}O_4$.

Verbindung $C_{24}H_{44}O_4$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. die Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$) (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 250—255°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Verbindung $C_{28}H_{48}O_3$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. die Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$) (PERKIN). — Sehr dickes, gelbliches Oel. Siedet unzersetzt bei 227—229° bei 100 mm.

Ammoniakderivate.

Oxyheptaisobutylidenamin $C_{28}H_{62}N_6O = N_6[(CH_3)_2.CH.CH]_7H_6O$. *B.* Bei allmählichem Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem koncentrirtem, wässerigem Ammoniak und Verdunsten der gebildeten Oelschicht bei 7—10° (LIPP, *A.* 205, 4). — Ziemlich grofse, hexagonale Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 31°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Wird von verdünnten Säuren sofort in Isobutyraldehyd und NH_3 gespalten. Zerfällt bei rascher Destillation in NH_3, Isobutyraldehyd und Triisobutylidendiamin $C_{12}H_{24}N_2$; bei langsamer Destillation bilden sich NH_3, Isobutyraldehyd und Isobutenylbutylidenamin.

Triisobutylidendiamin $C_{12}H_{24}N_2 = C_4H_8:N.C_4H_8.N:C_4H_8$. *B.* Findet sich als nicht flüchtiger Rückstand bei raschem Destilliren von Oxyheptaisobutylidenamin (LIPP, *A.* 211, 345). $C_{28}H_{62}N_6O = 2C_{12}H_{24}N_2 + 2NH_3 + C_4H_8O$. — Farbloses Oel. Destillirt bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 153—155°. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 140—150°, in NH_3 und Isobutenylbutylidenamin $C_8H_{15}N$. Fast unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber eine schwach alkalische Reaktion. Leicht löslich in Alkohol und

Aether. Wird von kochenden Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren bewirken sofort quantitative Spaltung in NH_3 und Isobutyraldehyd. Verbindet sich mit 2 Mol. Blausäure.

Dihydrocyanid $C_{12}H_{24}N_2.2HCN = CN.(CH_3)_2.CH.CH[NH.C_4H_8.NH.C_4H_8.CN$. Ist im freien Zustande sehr unbeständig. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{26}N_4.2HCl$ erhält man durch Einleiten bei 0° von Salzsäuregas in eine mit (2 Mol.) absoluter Blausäure versetzte Lösung von Triisobutylidendiamin in absoluten Aether (LIPP, *A.* 211, 347). — Das Salz ist krystallinisch, unlöslich in Aether, leicht löslich in absol. Alkohol. Von kaltem Wasser wird es sofort zerlegt in Isobutyraldehyd und Amidoisovaleronitril $CN.C_4H_8.NH_2$.

Isobutenylbutylidenamin $C_8H_{15}N = (CH_3)_2.CH.CH:N.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von Triisobutylidendiamin auf 140° (LIPP, *A.* 211, 349). $C_{12}H_{24}N_2 = C_8H_{15}N + C_4H_9N$ (?). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 145—147° bei 715 mm. Fast unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber eine schwache alkalische Reaktion; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von kochender Kalilauge nicht verändert. Löst sich sehr leicht in Säuren, zerfällt hierbei aber sofort in NH_3 und Isobutyraldehyd. $C_8H_{15}N + 2H_2O = 2C_4H_8O + NH_3$.

Bromid $C_8H_{15}NBr_2 = (CH_3)_2.CH.CH:N.CHBr.CBr(CH_3)_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom bei 0° in eine Lösung von Isobutenylbutylidenamin in CS_2 (LIPP, *A.* 211, 352). — Aeuſserst hygroskopische Prismen. Wird durch Wasser in NH_4Br und flüssigen Bromisobutyraldehyd (?) zerlegt. Bleibt das Bromid etwa drei Monate lang im Paraffinexsiccator stehen, so wird es, durch Wasser, in NH_4Br, Isobutyraldehyd und festen Bromisobutyraldehyd zerlegt.

Blausäurederivate (LIPP, *A.* 205, 8).

1. **α-Amidoisovaleronitril** $C_5H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH.CH(NH_2).CN$. *D.* Man versetzt 25 g der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit 36 g (30 procentiger) Blausäure unter Abkühlen und schüttelt das Produkt mit 200 g fünfprocentiger Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher Imidoisovaleronitril und Hydroxyisovaleronitril aufnimmt; dann übersättigt man den salzsauren Auszug mit NH_3 und zieht mit Aether aus. — Gelbliches, stark alkalisch reagirendes Oel. Sehr unbeständig. Verliert fortwährend NH_3 und geht in Imidoisovaleronitril über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit HCl, zunächst in Amidoisovaleriansäureamid und dann in Amidoisovaleriansäure über. — $C_5H_{10}N_2.HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_5H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol.

2. **Imidoisovaleronitril** $C_{10}H_{17}N_3 = [(CH_3)_2.CH.CH(CN)]_2NH$. *B.* Aus der Ammoniakverbindung $C_{28}H_{62}N_6O$ und Blausäure; bei der freiwilligen Zersetzung von Amidoisovaleronitril (LIPP). $2C_5H_{10}N_2 = C_{10}H_{17}N_3 + NH_3$. — *D.* Die ätherische Lösung des Gemenges von Imido- und Hydroxyisovaleronitril (s. Amidoisovaleronitril) wird durch $CaCl_2$ getrocknet und dann mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wodurch nur salzsaures Imidoisovaleronitril ausfällt. — Das salzsaure Salz $C_{10}H_{17}N_3.HCl$ krystallisirt, aus salzsäurehaltigem Alkohol, in glänzenden Krystallen. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber davon in HCl und freies Imidoisovaleronitril zersetzt. Unzersetzt löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Giebt mit $PtCl_4$ ein unbeständiges Doppelsalz. — Uebersättigt man das salzsaure Salz mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt, beim Verdunsten des Aethers, ein Oel, aus dem sich, nach längerem Stehen über H_2SO_4, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1880, 809) Prismen absetzen. Diese Prismen schmelzen bei 52° und krystallisiren (aus Aether) in langen Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Dem Oele, sowohl wie den Prismen, kommt die Formel $C_{10}H_{17}N_3$ zu. Das Oel liefert mit HCl dasselbe salzsaure Imidoisovaleronitril, wie die Prismen.

3. **Hydoxyisovaleronitril** $C_4H_8O.CNH$ ist das Nitril der α-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$ (s. d. Nitril).

Isobutyraldin $C_{12}H_{25}NS_2$ erhält man beim Sätttigen einer wässerigen Lösung der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit H_2S. Ist schwer in Krystallen zu erhalten (PFEIFFER, *B.* 5, 700).

Carboisobutyraldin $C_9H_{18}N_2S_2 = NH_2.CS.S.N(C_4H_8)_2$. *B.* Durch Schütteln von Isobutyraldehyd mit CS_2, unter Zusatz von konc. NH_3 (PFEIFFER, *B.* 5, 701). — Prismen, unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 91°.

Isobutylidendiäthyläther $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5)_2$. *D.* Durch Sättigen eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Alkohol mit HCl und Behandeln des Produktes mit Natriumäthylat (OECONOMIDES, *Bl.* 35, 500). — Siedep.: 134—136°; spec. Gew. = 0,9957 bei 12,4°.

Verbindung $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2.C:CH.O.CH.CH(CH_3)_2.OC_2H_5$ (?). *B.* Wurde gelegentlich der Darstellung von Isobutylidendiäthyläther erhalten, als ein wasserhaltiges Natriumäthylat angewendet wurde (OECONOMIDES, *Bl.* 36, 210). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 223° bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,9415 bei 0°. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, Aethylchlorid und ein Harz. Nimmt direkt Brom auf.

Isobutylidenäthylenäther $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2:CH.CH\left<\begin{matrix}O.CH_2\\O.CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei 6 tägigem Erwärmen von 50 g Aethylenglykol mit 29 g Isobutyraldehyd im Wasserbade (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 33). — Flüssig. Siedep.: 125° bei 747,3 mm; spec. Gew. = 0,9641 bei 0°. Löst sich in 6 Vol. Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Wird durch mehrtägiges Kochen mit Wasser, rascher durch NaOH, in Isobutyraldehyd und Aethylenglykol zerlegt. Ebenso und schon in der Kälte wirkt verd. H_2SO_4.

Bromderivat $C_6H_{11}BrO_2$. Beim Eintröpfeln von Brom in gekühlten Isobutylidenäthylenäther (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 68). — Oel. Siedet unter partieller Zersetzung bei 185—190°.

2-(α-)Chlorisobutyraldehyd, 2-Chlormethylpropanal $C_4H_7ClO = (CH_3)_2.CCl.CHO$. *B.* Beim Einleiten von (3 At.) Chlor in Isobutylalkohol (BROCHET, *Bl.* [3] 7, 641). — Flüssig. Siedep.: 90°; spec. Gew. = 1,053 bei 15°/4°.

Poly-α-Chlorisobutyraldheyd $(C_4H_7ClO)_3$. *B.* Beim Schütteln von 1 Vol. α-Chlorisobutyraldehyd mit 1 Vol. konc. H_2SO_4 (BROCHET). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 107°. Sublimirt schon unterhalb 100°.

2-(α-)Bromisobutyraldehyd $C_4H_7BrO = (CH_3)_2.CBr.CHO$. *B.* Beim Uebergiefsen von frisch bereitetem Isobutenylbutylidenaminbromid (S. 948) mit Wasser, scheidet sich ein bromhaltiges Oel ab, das in Wasser fast unlöslich ist, stechend riecht und, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung reducirt. Es ist wahrscheinlich Bromisobutyraldehyd (LIPP, *A.* 211, 352). $(CH_3)_2.CH.CH:N.CHBr.CBr(CH_3)_2 + 2H_2O = NH_4Br + (CH_3)_2.CH.CHO + (CH_3)_2.CBr.CHO$. Wird obiges Bromid, nach dreimonatlichem Aufbewahren im Paraffinexsiccator, mit Wasser zusammen gebracht, so zerfällt es in NH_4Br, Isobutyraldehyd und

Parabromisobutyraldehyd $(C_4H_7BrO)_x$. Stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (LIPP, *A.* 211, 353). Sublimirt, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt in langen Nadeln. Zersetzt sich, bei raschem Erhitzen, unter Bildung von HBr und flüssigem Bromisobutyraldehyd. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, selbst bei Siedehitze. Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Bromisobutyraldehyd C_4H_7BrO entsteht, neben anderen Körpern, aus Isobutylalkohol und Brom (ÉTARD, *B.* 25 [2] 501). — Siedet bei 197° unter Zersetzung.

Isobutyrbromal-Isobutylalkoholat $C_4H_6Br_3O.C_4H_{10}O$ entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Isobutylalkohol (HARDY, *J.* 1874, 305).

Jodisobutyraldehyd C_4H_7JO. *B.* Bei dreitägigem Stehen von 22 ccm Isobutyraldehyd mit 25 ccm Alkohol, 25 g Jod und 10 g HJO_3 (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 160). — Heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,29 bei 10°. Zersetzt sich bei 100°. Mit Silberacetat entsteht Isobutylacetat.

Cyanisobutyraldehyd $C_5H_7NO = C_3H_6(CN).CHO$. *B.* Beim Kochen von Jodisobutyraldehyd mit AgCN und Fuselöl (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 186). — Flüssig. Siedep.: 92°. Wird von HNO_3 zu Buttersäure oxydirt.

Rhodanisobutyraldehyd $C_5H_7NSO = C_3H_6(SCN).CHO$. *B.* Aus Jodisobutyraldehyd und Rhodansilber, wie Rhodanacetaldehyd (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 197). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,63 bei 13°.

Isobutylidendithioäthyläther $C_8H_{18}S_2 = (CH_3)_2.CH.CH(S.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd, Merkaptan und $ZnCl_2$ (FROMM, *A.* 253, 152). — Uebelriechendes Oel. Siedep.: 200—210°.

Isobutylidendiäthylsulfon $C_8H_{18}S_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (FROMM, *A.* 253, 152). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°.

5. Valeraldehyde $C_5H_{10}O$.

1. ***Normalvaleraldehyd, Pentanal*** $CH_3(CH_2)_3.CHO$. *B.* Durch Destillation von normalvaleriansaurem mit ameisensaurem Calcium (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70). — Siedep.: 102° (L., R.). Siedep.: 103,4°; spec. Gew. = 0,8185 bei 11,2° (ZANDER, *A.* 224, 81).

5-Aminopentanal $C_5H_{11}NO = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Man lässt Piperidin mit H_2O_2-Lösung (entsprechend 1 Atom O) einen Tag lang stehen und destillirt dann

im Dampfstrom (WOLFFENSTEIN, *B.* 25, 2781). Das Destillat dampft man mit HCl ein und fällt beigemengtes Piperidin durch $PtCl_4$. Man entfernt das überschüssige Platin durch H_2S, dampft ein und behandelt den Rückstand mit K_2CO_3 und Aether. — Blättchen. Schmelzp.: 39°. Sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser u. s. w. Beim Erhitzen für sich oder mit Kali entsteht Tetrahydropyridin C_5H_9N. Reducirt Kupferacetatlösung, unter Bildung von α-Oxypiperidin C_5H_9NO. — $C_5H_{11}NO.HCl$. Monokline Krystalle (aus Aceton).

2. ***Isovaleraldehyd, 2-Methylbutanal(4)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO$ *B.* Bei der Oxydation von Isoamylalkohol (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 73, 145). Bei der trockenen Destillation von isovaleriansaurem Calcium (CHANCEL, *A.* 60, 318; EBERSBACH, *A.* 106, 262; WÜRTZ, *A.* 134, 302; SCHMIDT, *B.* 5, 600). — *D.* In das 90° warme Gemisch von 500 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 5 l Wasser und 650 g H_2SO_4 werden allmählich 400 g Isoamylalkohol gegossen. Man destillirt allen Aldehyd ab, schüttelt das Destillat erst mit verdünnter Natronlauge und dann mit koncentrirtem Natriumdisulfit. Die abfiltrirte und abgepresste Disulfitverbindung wird mit verdünnter H_2SO_4 destillirt (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). — Siedep.: 92,5°; spec. Gew. = 0,8209 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 288), = 0,768 bei 12,5° (SCHRÖDER, *B.* 4, 400). Siedep.: 91,5—92,5° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 0,8222 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 678. Spec. Gew. = 0,80405 bei 15°; = 0,79607 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 477). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) = 742,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 388). — Festes Aetzkali wandelt bei 0° den Isovaleraldehyd in ein (polymeres) zähes Oel um (BORODIN, *B.* 6, 982), das sich nicht mit Natriumdisulfit verbindet und bei der Destillation, unter Wasserabgabe, zerfällt. Man erhält dabei einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und ein öliges Kondensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$, welches bei 260 bis 290° unzersetzt siedet, sich nicht mit $NaHSO_3$ verbindet und, beim Erhitzen mit Alkalien, in Isovaleriansäure, Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd zerfällt; spec. Gew. = 0,895 bis 0,900 (BORODIN, *B.* 5, 481). Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen von Isovaleraldehyd für sich auf 240° (BORODIN, *B.* 2, 552) oder mit Zinkspänen auf 180° (RIBAN, *Bl.* 18, 64). Bleibt der ölige, polymere Isovaleraldehyd längere Zeit mit Sodalösung stehen, so scheiden sich oft Krystallnadeln $C_{20}H_{42}O_5 = (C_{10}H_{20}O_2)_2.H_2O$ eines Hydrates ab. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Prismen, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei 70° und verliert bereits bei 100° Wasser, dabei in den öligen polymeren Aldehyd übergehend; bei der Destillation liefert es Isovaleraldehyd und die beiden Kondensationsprodukte $C_{10}H_{18}O$ und $C_{20}H_{38}O_3$ (BORODIN, *B.* 6, 983). Den Körper $C_{20}H_{38}O_3$ beobachtete GREINER (*Z.* 1866, 465) auch bei der Einwirkung von Natrium auf isovaleriansauren Aethylester. Natrium wirkt wie Aetzkali auf Isovaleraldehyd (BORODIN, *J.* 1864, 338; *B.* 5, 481). Es tritt zunächst Polymerisation des Aldehyds ein, dann Abscheidung von Wasser und Bildung von Aetznatron. Letzteres, sowie der nascirende Wasserstoff, bewirken sekundäre Reaktionen. Man erhält öligen Polyisovaleraldehyd, den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, $C_{20}H_{38}O_3$, den Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (S. 239), ein bei 250—290° siedendes Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (spec. Gew. = 0,9027 bei 14°; vgl. GREINER, *Z.* 1866, 465), und daneben Isovaleriansäure und Isoamylalkohol (BORODIN). Das polymere Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (Siedep.: 220 bis 250°) entsteht in gröfserer Menge bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Isovaleraldehyd (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 242). Trockene Potasche wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 40—50°, wie Aetzkali (GÄSS, HELL, *B.* 8, 369). Es entsteht der ölige polymere Aldehyd, der bei 180° wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht. Kocht man Isovaleraldehyd anhaltend mit trockener Potasche, so erhält man den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, einen Körper $C_{15}H_{28}O_2$ (Siedep.: 235—240°) und das Kondensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$ (Siedep.: 265—270°), welches bei den Destillationen unter Bildung des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ u. a. Körper zersetzt wird. BRUYLANTS (*B.* 8, 414) brachte feuchten Isovaleraldehyd mit trockener Potasche zusammen und beobachtete, nach einigen Tagen, die Bildung von Krystallen $(C_5H_{10}O)_n$. Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schieden sich daraus nadelförmig ab. Schmelzp.: 83—84°. Bei 108° trat Zersetzung unter Bildung einer Flüssigkeit ein. Die Dampfdichte (gef. = 3,30, ber. für $C_5H_{10}O$ = 3,0) zeigt, dass, in der Hitze, dieser polymere Aldehyd wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht.

Isovaleraldehyd zerfällt, beim Erhitzen mit Aetzkalk (CaO) auf 100° in Isoamylalkohol, Isovaleriansäure, ein Oel $C_7H_{14}O$ (Siedep.: 161—164°; spec. Gew. = 0,835 bei 14°; giebt mit PCl_5 den Körper $C_7H_{14}Cl_2$), das Kondensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ [FITTIG (*A.* 117, 68) giebt für Letzteres die Formel $C_6H_{12}O$] und wenig des Polymeren $(C_{10}H_{18}O)_n$, vielleicht auch Amylidendiisoamyläther (S. 952). PCl_5 erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$. PCl_3Br_2 giebt $C_5H_{10}Br_2$ (Siedep.: 170—180°). — $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (LIMPRICHT, *A.* 97, 370).

Salzsaurer Isovaleraldehyd $C_{10}H_{20}Cl_2O = [(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl]_2O$. *B.* Trockenes

Salzsäuregas wird in gut gekühlten Isovaleraldehyd geleitet (BRUYLANTS, *B.* 8, 414). — Bei 180° siedende Flüssigkeit.

Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{10}O.NH_3 + 7H_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).NH_2 + 7H_2O$ (H. STRECKER, *A.* 130, 218). Reiner Isovaleraldehyd, mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak geschüttelt, erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Roher Aldehyd scheidet, nach einiger Zeit, rhomboëdrische Krystalle derselben Verbindung aus. Diese ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 56—58° (LIUBAWIN, *Ж.* 6, 34). Koncentrirtes Aetzkali ist, in der Kälte, ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken, schon in der Kälte, zerlegend ein. Erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle im Wasserbade, so schmelzen sie und bilden zwei Schichten, von denen die obere wasserfreies Isovaleraldehydammoniak ist. Liefert mit Blausäure die Base $C_{18}H_{33}N_5$.

Beim Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung, im Rohr auf 130°, entsteht eine ölige, nicht unzersetzt flüchtige **Base** $C_{15}H_{33}NO_3 = 3C_5H_{10}O + NH_3$ (ERDMANN, *A.* 130, 211; LIUBAWIN, *Ж.* 6, 39; *B.* 6, 1460). Sie reagirt stark alkalisch und löst sich sehr wenig in Wasser. Spec. Gew. = 0,879 bei 22°. — $C_{15}H_{33}NO_3.HCl$. Krystallkrusten; schmelzen bei 112—115° unter völliger Zersetzung. Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des Letzteren mit 30procentiger Kalilauge. Gleichzeitig wird eine Base $C_{15}H_{31}NO_2$ gebildet.

Bei 40stündigem Erhitzen von 1 Vol. Isovaleraldehyd mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak auf 150° erhielt LIUBAWIN (*Ж.* 5, 99 und 339; *B.* 5, 1101; 6, 565) hauptsächlich Valeritrin und daneben Isoamylalkohol, Isoamyl- und Isodiamylamin, Isovaleriansäure, Hydrovaleritrin und indifferente Oele. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade abdestillirt, aus dem Rückstande, durch verdünnte Salzsäure, die Basen ausgezogen und die salzsaure Lösung verdunstet. Scheiden sich hierbei Krystalle aus, so werden diese abfiltrirt, und das eingedunstete Filtrat liefert dann syrupförmiges salzsaures Valeritrin, das man durch Kali zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Destillat, in Alkohol gelöst, scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure, pikrinsaures Valeritrin $C_{15}H_{27}N.C_6H_3(NO_2)_3O$ aus. Dieses krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln. Es schmilzt bei 129—130°; 100 Thle. einer Lösung in 95procentigem Alkohol halten bei 17° 0,880 Thle. Pikrat. Das freie **Valeritrin** $C_{15}H_{27}N$ ($= 3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O$) ist eine bei 250—260° unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit, die sich nur spurenweise in Wasser löst. Natrium wirkt nicht auf die Base ein, ebenso verdünntes Chromsäuregemisch. Valeritrin ist eine schwache Base, deren Salze meist syrupförmig sind. — $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 86—88°. — $(C_{15}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Körner.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ (oder $C_{15}H_{31}N$?) bildet sich in gröfserer Menge, wenn Isovaleraldehyd mit alkoholischem Ammoniak 30—50 Stunden lang auf 100° erhitzt wird (LIUBAWIN, *Ж.* 5, 340). Bei kürzerer Zeitdauer erhält man hauptsächlich die Base $C_{15}H_{33}NO_3$. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die salzsaure Lösung bei 100° koncentrirt. Das in Nadeln ausgeschiedene salzsaure Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N.HCl$ löst sich leicht in Alkohol und Aether (Unterschied von salzsaurem Isoamyl- und Diisoamylamin). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,87 Thle. Salz. Es schmilzt nicht bei 180°. Das freie Hydrovaleritrin ist flüssig, siedet um einige Grade niedriger als Valeritrin und giebt, in alkoholischer Lösung, keinen Niederschlag mit Pikrinsäure.

Isoamylidenimidsilbernitrat $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag = (C_5H_{10}.NH)_2.AgNO_3$. *B.* Man giefst koncentrirte Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1200). — Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

Isoamylidenaminsilbernitrat $(C_5H_{10}.NH)_3.AgNO_3$. *B.* Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und $AgNO_3$ (MIXTER, *J.* 1878, 438). — Unlöslich in Wasser, wässerigem NH_3, Alkohol, Aether; löslich in alkoholischem Ammoniak.

Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_2$. *B.* Trockenes Ammoniak wird über Thioisovaleraldehyd geleitet (SCHRÖDER, *B.* 4, 468). — Scheidet sich, aus einer Lösung, in Aether ölförmig ab (BEISSENHIRTZ, *A.* 90, 109), erstarrt aber an der Luft. Krystallisirt, aus Aether, in farnkrautartigen Blättern. Schmelzp.: 41°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{31}NS_2.HCl$. Nadeln (BEISSENHIRTZ).

Carbovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(C_5H_{10})_2$. *B.* Man schüttelt ein Gemenge von (3 g) CS_2, (5 g) Isovaleraldehyd und überschüssigem, wässerigem Ammoniak (SCHRÖDER, *B.* 4, 469). MULDER (*A.* 168, 237) stellte diesen Körper aus Isovaleraldehyd und thiocarbaminsaurem Ammoniak dar. — Krystallisirt (aus Aether) in Warzen. Schmelzp.: 115,5—117° (SCH.); 109—109,5° (GUARESCHI, *A.* 222, 311). Unlöslich in Wasser. Dampfdichte bei 100—160° gef. = 60,0 (H = 1), statt 120,3. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid erst eine braune Färbung und dann die blutrothe der Rhodanverbin-

dungen. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ entstehen: H_2SO_4, HCN und Isovaleriansäure (GUARESCHI). Beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure wird eine kleine Menge Thiuramdisulfid $(CS_2.NH_2)_2$ gefällt (G.).

Isoamylisoamylidenamin $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Isoamylamin; aus Diisoamylchloramin $(C_5H_{11})_2.NCl$ und 1 Mol. alkoholischem Natron (BERG, *Bl.* [3] 7, 347). — Flüssig. Siedep.: 180—181°.

Blausäurederivate.

Isovaleraldehydhydrocyanid $C_5H_{10}O.HCN$ s. Nitril der α-Oxyisobutylessigsäure $C_6H_{12}O_3$.

Base $C_{18}H_{33}N_5$. *B.* Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wässeriger Blausäure (H. STRECKER, *A.* 130, 220). Beim Versetzen von Isovaleraldehyd mit einer wässerigen Lösung von Cyanammonium (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 507). $3C_5H_{10}O + 3CNH + 2NH_3 = C_{18}H_{33}N_5 + 3H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 61—62° (L.). Leicht löslich in Aether. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Leucin. — $C_{18}H_{33}N_5.HCl$. Wird beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base in seideglänzenden Nadeln gefällt (ST.). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Salzsäure.

Imidoisocapronitril $C_{12}H_{21}N_3 = NH[CH(CN).CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht, neben Amidoisocapronitril, aus Isovaleraldehydammoniak und HCN (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — $C_{12}H_{21}N_3.HCl$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 100° und schmilzt bei 158—159° (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2357). Zersetzt sich allmählich schon bei 50—60°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch viel Wasser zersetzt.

Tetrahydroxyisoamylidenphosphoniumjodid $C_{20}H_{44}PO_4J = (C_5H_{10}O)_4.PH_4J = (C_4H_9.CH.OH)_4.PJ$. *B.* Man übergiefst, bei 0°, 11 g PH_4J mit 30 g Isovaleraldehyd, giebt nach einiger Zeit das dreifache Volumen Aether hinzu und lässt die Lösung über H_2SO_4 verdunsten. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und mit Aether gewaschen (GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 33). — Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Aether.

Uebergiefst man das Jodid mit (1 Mol.) Kali und schüttelt mit Aether aus, so erhält man ein Gemenge der **Verbindungen** $C_{15}H_{33}PO_3$ und $C_{15}H_{35}PO_4$. Durch Krystallisation aus Aether lässt sich daraus das **Trihydroxyisoamylidenphosphoniumhydrat** $C_{15}H_{35}PO_4 = (C_4H_9.CH.OH)_3PH.OH$ isoliren. Dasselbe bildet mikroskopische Prismen, schmilzt bei 125—126° und löst sich nicht in Wasser.

Amylidendimethyläther $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OCH_3)_2$ bildet sich, neben viel des Diisoamyläthers, aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Siedep.: 124°; spec. Gew. = 0,852 bei 10°.

Amylidendiäthyläther $C_9H_{20}O_2 = C_4H_9.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 4. Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864. 486). — Siedep.: 168,2°; spec. Gew. = 0,835 bei 12°.

Amylidenäthylisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = C_4H_9.CH(OC_2H_5).OC_5H_{11}$. *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester (GREINER, *Z.* 1866, 465). — Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 0,875 bei 13°.

Amylidendiisoamyläther $C_{15}H_{32}O_2 = C_4H_9.CH(OC_5H_{11})_2$. *B.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Siedep.: 240—255°; spec. Gew. = 0,849 bei 7°.

Entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Isovaleraldehyd (?).

Amylidenäthylenäther $C_7H_{14}O_2 = C_4H_9.CH\langle{O \atop O}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Aethylenglykol bei 130° (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 34). — Flüssig. Siedep.: 145° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,9437 bei 0°. Löslich in 18 Vol. Wasser.

Verbindung $C_7H_{13}BrO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in abgekühlten Amylidenäthylenäther (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 69). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 94° bei 10—15 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50%) wird Bromisovaleraldehyd abgespalten. Alkoholisches Kali erzeugt die Körper $C_7H_{13}O_2.OC_2H_5$ und $C_7H_{12}O_2$.

Amylidentrimethylenäther $C_8H_{16}O_2 = C_4H_9.CH\langle{O.CH_2 \atop O.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Isovaleraldehyd und (2 Mol.) Trimethylenglykol bei 125° (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 50). — Flüssig. Siedep.: 164—166° bei 754,3 mm; spec. Gew. = 0,9445 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser.

Isovaleroglyceral $C_8H_{16}O_3 = C_3H_5(OH)O_2.C_5H_{10}$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Glycerin bei 170—180° (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Siedep.: 224—228°; spec. Gew. = 1,027 bei 0°. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Divalerylidensorbit $C_{16}H_{30}O_6 = (OH)_2C_6H_8O_4(CH.C_4H_9)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Sorbit in HCl (von 22° B.) mit Isovaleraldehyd (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 423). Man lässt einige Tage stehen. — Dünne, längliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 70°.

Essigsaurer Isovaleraldehyd (**Isoamylidendiacetat**) $C_9H_{16}O_4 = C_4H_9.CH(O.C_2H_3O)_2$. *D.* Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid auf 200° (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). — Bei 195° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,963.

Isovaleraldehyd-Acetylchlorid (**Chlorisoamylacetat**) $C_7H_{13}ClO_2 = C_2H_3O_2.CHCl.C_4H_9$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen beider Körper auf 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 118—128°; spec. Gew. = 0,987 bei 17°. Wird von Wasser langsam zersetzt.

Leitet man Chlor durch, in einem Kältegemisch befindlichen, Isovaleraldehyd, so entsteht **Monochlorvaleraldehyd** C_5H_9ClO. Derselbe ist flüssig. Siedep.: 134—135°; spec. Gew. = 1,108 bei 14°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). Wirkt das Chlor ohne äufsere Abkühlung ein, so resultirt **Dichlorvaleraldehyd** $C_5H_8Cl_2O$ — flüssig; Siedep.: 147°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (KÜNDIG, *A.* 114, 1). Wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen auf 145° unterstützt, so bildet sich der **Körper** $C_{10}H_{12}Cl_6O$. Derselbe ist eine bei 203—204° siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 1,397 bei 14°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoholische Natronlösung erzeugt daraus NaCl und ein Oel $C_{10}H_{10}Cl_4O$, das bei 208—210° siedet; spec. Gew. = 1,272 bei 14° (SCHRÖDER).

γ-**Bromisovaleraldehyd** C_5H_9BrO (Siedep.: 125° bei 80 mm) und **Dibromisovaleraldehyd** $C_5H_8Br_2O$ (Siedep.: 155—160° bei 80 mm) entstehen, neben anderen Körpern, aus Isoamylalkohol und Brom (ETARD, *B.* 25 [2] 501).

Jodisovaleraldehyd C_5H_9JO. *B.* Bei 14tägigem Stehen von 25 ccm Isovaleraldehyd mit 50 ccm Alkohol (von 90%), 20 g Jod und 8 g HJO_3 (CHAUTARD, *A ch.* [6] 16, 163). — Bleibt bei —20° flüssig. Riecht heftig. Spec. Gew. = 2,17 bei 17°. Verhalten wie bei Jodacetaldehyd. Mit NH_3 entstehen NH_4J und die Ammoniakderivate des Isovaleraldehyds: $C_5H_{10}O.NH_3$, $C_{10}H_{19}N$, $C_{15}H_{27}N$.

Cyanisovaleraldehyd $C_6H_9NO = C_4H_8(CN).CHO$. *B.* Aus Jodisovaleraldehyd und KCN (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 188). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 0,911 bei 15°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w.

Schwefelwasserstoff wirkt nur auf eine verdünnte, wässerige Lösung von Isovaleraldehyd ein. Man erhält den widerlich riechenden **Thioisovaleraldehyd** $C_5H_{10}S$, der sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Aether und daraus in asbestartigen Krystallen anschiefst. Schmelzp.: 69°. Ein isomerer **Thioisovaleraldehyd** $C_5H_{10}S$ entsteht bei zehnstündigem Erhitzen von 25 Thln. Isovaleraldehyd mit 10 Thln. Schwefel auf 250° (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574). $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114—115°. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Bei 8stündigem Erhitzen von 10 Thln. Isovaleraldehyd mit 25 Thln. Schwefel auf 250° entsteht aufserdem eine bei 250—300° siedende Flüssigkeit, aus der sich, in der Kälte, röthlichgelbe, seideglänzende Prismen von Trithioisovaleraldehyd $C_5H_6S_3$ absetzen, die bei 94,5° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether lösen (BARBAGLIA, *B.* 17, 2654; *G.* 16, 426). Die Krystalle riechen unangenehm. Sie sublimiren, unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von H_2S, in seideglänzenden, sehr feinen Nadeln. Sie entstehen nicht beim Erhitzen von Thioisovaleraldehyd mit Schwefel auf 200°.

Isovaleraldehydsulfonsäure $C_5H_{10}SO_4 = C_2H_5.C(CH_3, SO_3H).CHO$. *B.* Das Baryumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen des Einwirkungsproduktes von SO_2 auf Tiglinaldehyd mit $BaCO_3$ (HAYMAN, *M.* 9, 1057). — $Ba(C_5H_9SO_4)_2 + H_2O$. Geht, in wässeriger Lösung, leicht in sulfovaleriansauren Baryt $Ba.C_5H_8SO_5$ über.

Selenisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$ ist krystallinisch, schmilzt bei 56,5° und zersetzt sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol (SCHRÖDER, *B.* 4, 402).

3. ***Methyläthylacetaldehyd, 2-Methylbutanal*** $C_2H_5.CH(CH_3).CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylvaleryläther $C_5H_9O.C_2H_5$ mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° (ELTEKOW, *B.* 10, 706). Beim Behandeln von Tiglinsäurealdehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3. 123; LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 56). Beim Erwärmen von α-Aethylallylalkohol mit einprocentiger Schwefelsäure (KONDAKOW, *Ж.* 20, 154). — Siedep.: 90 bis 92° (H.).

2,3-Dibrom-2-Methylbutanal $C_5H_8Br_2O = CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CHO$. *B.* Aus Tiglinaldehyd und Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 55).

4. ***Trimethylacetaldehyd, Dimethylpropanal*** $(CH_3)_3.C.CHO$. Schmelzp.: 3°; Siedep.: 74—75°; spec. Gew. = 0,7927 bei 18° (TISSIER, *B* 24 [2] 558).

6. Aldehyde $C_6H_{12}O$.

1. ***Normalcapronaldehyd, Hexanal*** $CH_3(CH_2)_4.CHO$. *B.* Durch Destillation von 10 Thln. Calciumcapronat mit 7 1/4 Thln. Calciumformiat (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 130). — Siedep.: 127,9° (kor.); bei 737,6 mm; spec. Gew. = 0,8498 bei 0°; = 0,8335 bei 20°; = 0,8208 bei 40°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

Trichlorcapronaldehyd (**Hexylchloral**) $C_6H_9Cl_3O$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* 10, 1052). — Flüssig. Siedep.: 212—214°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch starke Basen nach der Gleichung: $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + NaCl + Na.CHO_2 + H_2O$. Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

2. ***Methylpropylacetaldehyd, 2-Methylpentanal*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COH$. *B.* Bei vierwöchentlichem Stehen eines Gemenges von 25 g Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$, 65 g feiner Eisenfeile und 320 g 60 procentiger Essigsäure, in der Kälte (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 23). Man verdünnt das Produkt mit Wasser, destillirt und rektificirt das Destillat, nach dem Neutralisiren mit $CaCO_3$. Das Uebergegangene wird destillirt, das unter 160° Uebergegangene mit $NaHSO_3$ geschüttelt und die abgehobene Disulfitlösung mit Na_2CO_3 zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 116° (kor.) bei 737 mm. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methylpropylessigsäure.

2,3-Dibrommethylpropylacetaldehyd $C_6H_{10}Br_2O = CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CHO$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in stark gekühltes Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 19). — Schweres Oel von zu Thränen reizendem Geruch. Fast unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande. Reducirt schon in der Kälte, Chromsäurelösung, dabei HBr abspaltend.

$C_6H_{10}Br_2O.NaHSO_3 + 3H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Sulfonsäure $C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CHO$ s. S. 961.

3. ***Isobutylacetaldehyd, 4-Methylpentanal*** $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_2.CHO$. *B.* Aus isobutylessigsaurem und ameisensaurem Calcium (ROSSI, *A.* 133, 178). — Aromatisch-riechende Flüssigkeit. Siedep.: 121° bei 743 mm.

7. Aldehyd $C_7H_{14}O$.

Oenanthaldehyd (**Oenanthol, Heptanal**) $CH_3.(CH_2)_5.CHO$. *B.* Bei der Destillation von Ricinusöl (BUSSY, *A.* 60, 246). — *D.* Ricinusöl (500 g) wird aus einer 2 1/2 l fassenden Retorte so lange destillirt, bis es anfängt zu schäumen (SCHIFF, *Z.* 1870, 77). Den noch warmen Retortenrückstand giefst man weg. Das Destillat wird rektificirt und das bei 90—180° Siedende mit einer Lösung von $NaHSO_3$ (durch Sättigen von 500 g krystallisirter Soda, in 300 g H_2O gelöst, mit SO_2 bereitet) geschüttelt, auf dem Wasserbade erfiltrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Disulfit wird abfiltrirt, scharf gepresst und wärmt und, nach dem Hinzufügen von 100—150 g H_2O, durch einen Wasserbadtrichter mit Sodalösung destillirt. Die übergegangene Oelschicht trocknet man über entwässertem Glaubersalz und destillirt (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 342). — Oder: Man destillirt Ricinusöl im luftverdünnten Raume und rektificirt ebenfalls unter sehr schwachem Druck (KRAFFT, *B.* 10, 2035). Ausbeute: 12% vom Ricinusöl (JOURDAN, *A.* 200, 102). — Flüssig. Siedep.: 44,4° bei 8,96 mm; 58° bei 24,3 mm; 66,9° bei 41 mm; 73,2° bei 58,36 mm; 79,3° bei 86 mm; 155° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 92). Siedep.: 149—150° bei 720 mm (E., S.), 155—156°; spec. Gew. = 0,827 bei 17° (BOUIS, *J.* 1855, 524). Siedep.: 154,2—154,5° bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 28). Spec. Gew. = 0,8231 bei 15°; = 0,8128 bei 30°; = 0,8099 bei 35° (PERKIN, jun., *B.* 15, 2802). Siedep.: 152,2—153,2° (kor.); spec. Gew. = 0,82264 bei 15°; = 0,81587 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 477). Koncentrirte Kalilauge oder alkoholisches Kali wirken lebhaft ein unter Bildung von Kaliumönanthylat und Kondensationsprodukten. Festes Aetzkali polymerisirt bei 0° das Oenanthol; es entsteht eine feste krystallinische und eine ölige Form. Beide geben bei der Destillation Oenanthol und Kondensationsprodukte $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$ (BORODIN, *B.* 5, 481; 6, 982). TILLEY (*A.* 67, 109) erwärmte Oenanthol mit Aetzkali auf 120° und erhielt dabei ein Oel $C_{14}H_{28}O$, das bei 260° unter Zersetzung siedete. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung (mit 1 1/2 % KHO) entstehen Oenanthylsäure, die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ und die Aldehyde $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{50}O$, nebst höheren Kondensationsprodukten (PERKIN, *B.* 15, 2806). Auch mit Chlorzink, das heftig einwirkt, entstehen die Aldehyde $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{50}O$ (P.). — Oenanthol, mit trockener Potasche in Berührung,

liefert festes, polymeres Oenanthol. Auch koncentrirte Salpetersäure wandelt bei 0° das Oenanthol in eine polymere, krystallisirte Form (Metönanthol) um (Bussy). Diese siedet über 230°, löst sich nicht in Wasser und nur wenig in kaltem Alkohol und wird von Aetzkali, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen. Bleibt Oenanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen, aufser Oenanthsäure und Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} (Siedep.: 95—100°), C_8H_{16} (Siedep.: 122—125°), C_9H_{18} (Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°) und Oenanthaceton $C_{13}H_{26}O$ (Fittig, *A.* 117, 76). Bei längerem Erhitzen von Oenanthol mit gelbem Schwefelammonium auf 300° entsteht Oenanthsäureamid (Willgerodt, *B.* 21, 535). Chlor erzeugt mit Oenanthol ein dickflüssiges, nicht unzersetzt flüchtiges Oel $C_7H_{11}Cl_3O$ (Williamson, *A.* 61, 44). PCl_5 bildet Oenanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$; PCl_3Br_2 bildet $C_7H_{14}Br_2$. Kochende Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) erzeugt wenig Oenanthsäurenitril. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eisessigsaure Lösung von Oenanthol entstehen: Heptylalkohol, der Alkohol $C_{14}H_{28}O$ und der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Oenanthollösung werden gebildet: Oenanthsäure, Heptylalkohol, der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ und ein Körper $C_{21}H_{40}O$ (W. Perkin, *Soc.* 43, 67).

Oenantholhydrat $C_7H_{14}O + {}^1/_2H_2O$ (Bussy). Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5—6° campherartige Krystalle aus.

$C_7H_{14}O.NaHSO_3 + H_2O$ (Bertagnini, *A.* 85, 278). Krystallisirt aus Weingeist in Blättchen. Die Lösung des Doppelsalzes giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag $(C_7H_{13}SO_3)_2Ba$ (Mendelejew, *A.* 110, 241) und dieser mit H_2SO_4 die freie, sehr unbeständige Oenantholschwefligsäure $C_7H_{14}O.SO_2$ (?). Diese entsteht auch beim Einleiten von SO_2 in wässeriges Oenanthol.

Polyönanthaldehyd $(C_7H_{14}O)_4$ (?). *B.* Beim Behandeln von Oenanthol mit K_2CO_3 (Bruylants, *B.* 8, 415). — *D.* Man erwärmt 100 g Oenanthol mit 20 g trockener Potasche fünf bis sechs Stunden lang auf 40—45°, wäscht das Produkt mit Wasser von 70° und bringt das erhaltene Oel über H_2SO_4. Die erstarrte Masse wird abgesogen, abgepresst und durch Anfeuchten mit Aether und Pressen gereinigt (Perkin, *Soc.* 43, 80). — Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn u. s. w., krystallisirt aber aus diesen Lösungen nicht aus. Zersetzt sich oberhalb 115°. Zerfällt, bei der Destillation, in Oenanthol, Wasser, den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ und das Kondensationsprodukt $C_{28}H_{54}O_3$. Die Zersetzung erfolgt hauptsächlich nach der Gleichung: $(C_7H_{14}O)_4 = 2C_7H_{14}O + C_{14}H_{26}O + H_2O$. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt kein Brom auf. Liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Natrium: Heptylalkohol und ein bei 297—300° siedendes Oel $C_{21}H_{44}O_2$, das bei —20° nicht erstarrt und sich nicht direkt mit Brom verbindet.

Kondensationsprodukt $C_{28}H_{54}O_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim langsamen Destilliren von Polyönanthaldehyd (Perkin, *Soc.* 43, 82; Borodin, *B.* 5, 481; 6, 982). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel, das bei —10° nicht erstarrt. Siedep.: 330 bis 340° bei 250 mm (P.). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

Oenantholammoniak $C_7H_{14}O.NH_3$. *D.* 150 g wässeriges Ammoniak (spec. Gew. = 0,89) werden allmählich und unter Abkühlen mit 80 g Oenanthol versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht wird über H_2SO_4 getrocknet (Erlenmeyer, Sigel, *A.* 176, 343). — Trockenes NH_3 in wasserfreies Oenanthol geleitet, scheidet öliges Hydrönanthamid (Triönanthylidendiamin) $(C_7H_{14})_3N_2$ ab, das über 400° unzersetzt siedet und sich nicht mit Säuren verbindet (Schiff, *A. Spl.* 3, 367). Wird es anhaltend mit Wasser gekocht, so entsteht Triönanthoxaldin $C_{21}H_{41}NO$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°: Tetrönanthoxaldin $C_{28}H_{53}NO$. Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Oele, die sich nicht mit Säuren verbinden (Schiff, *A. Spl.* 6, 24).

Oenanthothialdin $C_{21}H_{43}NS_2$. *D.* Reines Oenanthol wird mit koncentrirtem wässerigem, farblosem Schwefelammonium geschüttelt (Schiff, *A. Spl.* 6, 33). — Farbloses Oel, spec. Gew. = 0,896 bei 24°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{43}NS_2.HCl$. Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln; löst sich nicht in Wasser.

Schüttelt man Oenanthol, das mit Ammoniakgas gesättigt ist, mit wässeriger Blausäure, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, gebildet aus Amidocaprylonitril $C_8H_{16}O_2$ und Imidocaprylonitril $C_{16}H_{29}N_3$. Nur das erstere löst sich in verdünnter Salzsäure (Erlenmeyer, Sigel, *A.* 177, 111).

Diisoamyldiönanthylidenamin $C_{24}H_{50}N_2 = (C_7H_{14})_2(C_5H_{11})_2N_2$. *B.* Aus Isoamylamin und Oenanthol (Schiff, *A.* 140, 93). — Nicht unzersetzt siedendes, gelbes Oel ohne basische Eigenschaften.

Tetrahydroxyönanthylidenphosphoniumjodid $C_{28}H_{60}PO_4J = (C_7H_{14}O)_4.PH_4J = (C_6H_{13}.CH.OH)_4.PJ$. *B.* Durch Zusammenbringen der Komponenten bei 0° (Girard, *A.*

ch. [6] 2, 40). Man reinigt das Produkt durch Waschen mit Aether. — Dünne, mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 120—122°. Unlöslich in Wasser und in kaltem Chloroform, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Oenanthylidenäthylenäther $C_9H_{18}O_2 = C_6H_{13}.CH\langle{}^{O}_{O}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erhitzen auf 180° von 45 g Oenanthol mit 50 g Glykol und einigen Tropfen Essigsäure (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 35). — Flüssig. Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,9327 bei 0°. Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol und Aether. Salzsäuregas bewirkt bei 150° Spaltung in Oenanthol und Chloräthylalkohol. PCl_5 erzeugt Oenanthol und Aethylenchlorid.

Oenanthylidentrimethylenäther $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{13}.CH\langle{}^{O.CH_2}_{O.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Aus Oenanthol und Normalpropylenglykol bei 160° (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 51). — Flüssig. Siedep.: 215—217° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,9331 bei 0°.

Jodönanthol $C_7H_{13}JO$. *B.* Bei 14 tägigem Stehen von 75 ccm Oenanthol mit 100 ccm Alkohol (von 95%), 50 g Jod und 20 g HJO_3 (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 170). — Flüssig. Spec. Gew. = 2,31 bei 20°. Riecht heftig. Verhalten wie bei Jodacetaldehyd.

Cyanönanthol $C_8H_{13}NO = C_6H_{12}(CN).CHO$. *B.* Aus Jodönanthol, Cyansilber und Fuselöl (CHAUTARD). — Flüssig. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,913 bei 15°.

Eine Lösung von Oenanthol in Weingeist scheidet, beim Sättigen mit HCl, ein Oel $C_7H_{14}O.C_2H_5Cl$ ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird durch warmes Wasser zersetzt und liefert bei der Destillation: C_2H_4, HCl, C_2H_5Cl, H_2O, einen Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ (Siedep.: 240°), C_7H_{14} (Siedep.: 90—100°), $C_{14}H_{26}$ (Siedep.: 240—260°), $C_{14}H_{22}$ (Siedep.: 320—330°) und $(C_7H_{10})_n$ (Rückstand bei 320° (SCHIFF, *Z.* 1870, 74).

Diheptylenoxysulfid $C_{14}H_{28}OS = O(C_7H_{14})_2S$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in Oenanthol, in welchem vorher 1% PCl_5 aufgelöst wurde (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 35). — Flüssig. Siedep.: 200—250°; spec. Gew. = 0,875 bei 23°.

8. Aldehyde $C_8H_{16}O$.

1. ***Aethylbutylacetaldehyd, 3-Heptanmethylal*** $C_4H_9.CH(C_2H_5).CHO$. *B.* Beim Behandeln von α-Aethyl-p-Propylakroleïn $C_8H_{14}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (von 60%) (RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 115). — Flüssig. Siedep.: 160—162°. — Bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

2. ***Aldehyd*** $C_8H_{16}O$ siehe Methylhexylketon.

9. Aldehyde $C_{10}H_{20}O$.

1. ***Caprinaldehyd, Dekanal*** $CH_3.(CH_2)_8.CHO$. *D.* Man destillirt ein inniges Gemisch von Baryumcaprinat und Baryumformiat, unter möglichst vermindertem Druck, bei allmählich gesteigerter Hitze (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Siedep.: 106° bei 15 mm.

2. ***Isocaprinaldehyd.*** *B.* Bei der Oxydation von Isocaprinalkohol (S. 239) (BORODIN, *J.* 1870, 680). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 169° (kor.) bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,82783 bei 0°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verwandelt sich durch CrO_3 oder beim Schmelzen mit Kali in sogen. Isocaprinsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (*B.* 5, 481).

10. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$.

D. Durch Destillation eines Gemenges der Calcium- oder Baryumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1414). — Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 44,5°; Siedep.: 142—143° bei 22 mm und 184—185° bei 100 mm.

11. Aldehyde $C_{14}H_{28}O$.

1. ***Myristinaldehyd.*** *B.* Durch Destillation von myristinsaurem Baryum und Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1415). — Schmelzp.: 52,5°; Siedep.: 168—169° bei 22 mm; 214—215° bei 100 mm. — $C_{14}H_{28}O.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen (KRAFFT, *B.* 23, 2361). — $C_{14}H_{28}O.KHSO_3$ (KR.).

2. ***Diönanthaldehyd (Amylheptylacetaldehyd)*** $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CHO$. *B.* Entsteht, neben Oenanthsäure, Heptylalkohol und der Verbindung $C_{21}H_{40}O$, beim Behandeln einer ätherischen Oenanthollösung mit Natrium (W. PERKIN, *Soc.* 43, 71). $2C_7H_{14}O + H_2 = C_{14}H_{28}O + H_2O$. — *D.* Man trägt, innerhalb vier bis fünf Tagen, in eine Lösung von 450 g Oenanthol in 1½—2 l Aether 200—210 g Natrium ein, destillirt die ätherische Lösung erst aus dem Wasserbade und dann im Kohlensäurestrome. Der bei 250—300°

übergehende Antheil wird im Kohlensäurestrome rektificirt und die bei 255—280° siedende Portion auf —20° abgekühlt. Man saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Aether um. — Große, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 29,5°; Siedep.: 266—268°. Spec. Gew. = 0,8274 bei 30°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, oxydirt sich aber, in festem Zustande, sehr langsam an der Luft. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 und Essigsäure, CO_2, Capronsäure und Oenanthsäure. Mit Ag_2O entstehen Capronsäure, Oenanthsäure und Diönanthsäure $C_{14}H_{28}O_2$. Wird von Zink und Eisessig in den Alkohol $C_{14}H_{30}O$ übergeführt. Verbindet sich sehr langsam mit $NaHSO_3$.

12. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$. *B.* Durch Destillation von Baryumpalmitat mit Baryumformiat im Vakuum (Krafft, *B.* 13, 1416). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 192—193° bei 22 mm; 239—240° bei 100 mm. Wenig löslich in kaltem Aether.

Cetylchloral $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$. *B.* Man leitet in eine Lösung von Cetylalkohol in $CHCl_3$ einen lebhaften Strom von Chlor, erst in der Kälte, dann bei Siedehitze bis zur Sättigung ein (Claus, Dreden, *J. pr.* [2] 43, 150). — Dickes Oel. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Riecht stechend.

Hydrat $C_{16}H_{20}Cl_{12}O + H_2O$. Krystallmasse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 (Cl., Dr.).

Alkoholat $C_{16}H_{20}Cl_{12}O + C_2H_6O$. Krystallmasse (Cl., Dr.).

13. Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$. *B.* Durch Destillation von Baryumstearat mit Baryumformiat im Vakuum (Krafft, *B.* 13, 1417). — Bläulich schillernde Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 63,5°. Siedep.: 212—213° bei 22 mm; 259—261° bei 100 mm.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$.

Die Aldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen durch Wasserentziehung aus den gesättigten Aldehyden $C_nH_{2n}O$, und zwar am einfachsten durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit einer wässerigen Lösung von Natriumacetat. Hierbei tritt das Sauerstoffatom des einen Aldehydes mit dem Wasserstoff des am Aldehydreste —CHO befindlichen Kohlenstoffatomes in Verbindung. $CH_3.CH_2.CHO + CH_3.CH_2.CHO = CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CHO + H_2O$. — Verhalten der Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ gegen Anilin s. Chinaldinbasen $C_nH_{2n-11}N$.

1. Akrylaldehyd (Akroleïn, Propenal) $C_3H_4O = CH_2:CH.CHO$ (Redtenbacher, *A.* 47, 113). *B.* Aus Glycerin durch Wasserentziehung. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) = CH_2:C:CH(OH) + 2H_2O = CH_2:CH.CHO + 2H_2O$. Daher auch bei der trocknen Destillation der Fette (Redtenbacher). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Chromsäuregemisch oder Platinmohr (Cahours, Hofmann, *A.* 102, 291). Beim Behandeln eines Gemisches von von Epichlorhydrin und Methyljodid mit Natrium (Carstanjen, *B.* 5, 810). $C_3H_5ClO + CH_3J + Na_2 = C_3H_4O + NaCl + NaJ + CH_4$. Bei der Destillation von Acetonbromid $C_3H_6O.Br_2$ (Linnemann, *A.* 125, 310); aus Dijodaceton und AgCN (Simpson, *Z.* 1867, 376). Beim Verpuffen von 10 Vol. Aethylen mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer (E. v. Meyer, *J. pr.* [2] 10, 113). — *D.* Man erhitzt in einem Kolben von 2½ l Inhalt 220 g gut entwässertes Glycerin mit 500 g fein pulverisirtem $KHSO_4$, lässt über Nacht stehen, giebt dann 150 g K_2SO_4 hinzu und destillirt. Das Destillat wird in einer auf 0° abgekühlten Vorlage aufgefangen und die erhaltenen zwei Schichten sofort getrennt und jede für sich destillirt. Das Akroleïn wird mit PbO geschüttelt, abdestillirt und das Destillat durch $CaCl_2$ entwässert (Romburgh, *Bl.* 36, 550; Griner, *A. ch.* [6] 26, 367; vgl. Aronstein, *A. Spl.* 3, 180; Wagner, *Ж.* 16, 317). — Aeußerst heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 52,4°. Löslich in 2—3 Thln. Wasser. Wandelt sich leicht in ein amorphes (isomeres?) Harz (Disakryl) um, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien löst (Redtenbacher). Oxydirt sich leicht an der Luft zu Akrylsäure; reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oxydirt zu Glykol- und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure (Claus, *A. Spl.* 2, 118). Wird von Zink und Salzsäure zu Allylalkohol und Akropinakon $C_6H_{10}O_2$ reducirt. Mit Zinkkupfer (und verd. Essigsäure) entsteht Divinylglykol $C_6H_{10}O_2$. PCl_5 erzeugt Allylidenchlorid $CHCl_2.CH:CH_2$, neben $CH_2Cl.CH:CHCl$ und 1,1,3-$C_3H_5Cl_3$. Verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas zu β-Chlorpropionsäurealdehyd. Salzsäuregas

in ein Gemisch von Akroleïn und absolutem Alkohol geleitet, bildet Diäthylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ (ALSBERG, *J.* 1864, 495).

Kondensationsprodukte des Akroleïns durch KCN, H_2SO_4 u. s. w: LOBRY, *R.* 4, 231.

Polymere Modifikationen.

1. ***Metakroleïn*** $(C_3H_4O)_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Chlorpropionsäurealdehyd (salzsaures Akroleïn) mit gleich viel festem Kali (nicht Natron) (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 6). — Gewürzhaft riechende Krystalle; Schmelzp.: 50° (G., C.); 45—46° (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 24). Geht beim Destilliren zum Theil in Akroleïn über. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Reducirt sehr wenig die ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. Trocknes Salzsäuregas verbindet sich mit Metakroleïn zu β-Chlorpropionaldehyd; beim Erwärmen mit wässeriger koncentrirter Salzsäure geht es in gewöhnliches Akroleïn über. PCl_5 erzeugt $CHCl_2.CH:CH_2$. Nimmt direkt Brom auf unter Bildung des Aldehyds $(C_3H_4Br_2O)_x$ (s. S. 942).

2. ***Disakryl*** (siehe oben).

3. ***Akroleïnharz.*** Durch achttägiges Erhitzen von Akroleïn mit 2—4 Vol. Wasser auf 100° wird ein braunes Harz gebildet, das bei 60° zu schmelzen beginnt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 10). Es löst sich nicht unbedeutend in heifsem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Entwickelt bei 100° Akroleïn.

4. ***Hexakrolsäure*** $C_{18}H_{24}O_6$. *B.* Aus Akroleïn und alkoholischem Kali; auch durch wässeriges Kali oder Ag_2O und Akroleïn (CLAUS, *A. Spl.* 2, 120). — Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol oder Aether. Reagirt schwach sauer. — $Na.C_{18}H_{23}O_6$. Braun, amorph. — $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$. Gelber, flockiger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich, es wird durch CO_2 zersetzt.

Sulfoakroleïnschwefligsaures Natrium $C_3H_4O.2Na.HSO_3 + 4H_2O = NaSO_3.CH_2.CH_2.CH(OH).SO_3Na + 4H_2O$. *B.* Aus Akroleïn und $NaHSO_3$ (MÜLLER, *B.* 6, 1445; ROSENTHAL, *A.* 233, 36). — Prismen. Entwickelt mit Säuren SO_2, aber kein Akroleïn. Durch NH_3 und $BaCl_2$ wird nur die Hälfte der schwefligen Säure als $BaSO_3$ gefällt; gelöst bleibt der Aldehyd der α-Sulfopropionsäure (Akroleïnsulfonsäure). Natriumamalgam führt die sulfoakroleïnschweflige Säure in Propanolsulfonsäure über. Silberoxyd oxydirt zu Sulfopropionsäure.

Akroleïnammoniak $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Akroleïn und NH_3 (REDTENBACHER, *A.* 47, 122; HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 43). — *D.* Die Dämpfe des rohen Akroleïns werden in koncentrirtes wässeriges Ammoniak geleitet, das überschüssige Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der Rückstand mit Aetheralkohol gefällt (CLAUS, *A.* 130, 186). — Roth, amorph. Löst sich nicht in kaltem Alkohol oder Aether, schwer in heifsem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. Zerfällt bei der trocknen Destillation zunächst in eine nicht flüchtige, sauerstoffhaltige Base (CLAUS, *A.* 158, 222) und dann in Pikolin und Wasser (BAEYER, *A.* 155, 283). Akroleïnammoniak verbindet sich direkt mit Säuren zu amorphen, braunen Salzen. — $(C_6H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Akrothialdin $C_9H_{13}NS_2 + 5H_2O$. *B.* Aus Akroleïn und wässerigem Ammoniumsulfhydrat, bei 0° (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 29). — Undeutlich krystallinisch. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, sehr wenig löslich in CS_2. Verliert im Vakuum $2H_2O$.

Thiocarbaminsaures Diallylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_3H_4)_2$. *B.* Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak und wässeriger Akroleïnlösung (MULDER, *A.* 168, 237). — Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH).OC_2H_5$ s. β-Chlorpropionaldehyd S. 942.

Metakroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4$ s. β-Chlorpropionaldehyd S. 942.

Akroleïnäthylchlorid $CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$ (Siedep.: 115—120°) und **Akroleïnacetal** $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) entstehen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf $CH_2:CH.CHCl_2$ bei 120° (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181).

Akroleïnacetat $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4O.C_4H_6O_3$. *B.* Aus Akroleïn und Essigsäureanhydrid bei 100° (HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 47). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,076 bei 22°.

Akroleïnacetylchlorid $C_3H_4O.2C_2H_3OCl$. *B.* Aus Akroleïn und Acetylchlorid bei 100° (ARONSTEIN). — Siedep.: 140—145°.

Polymeres Bromakroleïn $(C_3H_3BrO)_3$. *B.* Beim Behandeln des amorphen Umwandlungsproduktes von Dibrompropionaldehyd $(C_3H_4Br_2O)_x$ (aus Metakroleïn und Brom) mit Natriumäthylat in der Kälte (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 137). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Geruchlos. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2O und H_2SO_4), in gewöhnliches Bromakroleïn um. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat die

Verbindung $C_9H_7BrO_3$. Kleine Nadeln. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 140° (GR., A.). Etwas löslich in Wasser, die wässerige Lösung giebt, mit ammoniakalischer Silberlösung, einen weifsen und mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung einen gelben Niederschlag. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt (GRIMAUX, ADAM).

2. α-Crotonaldehyd, 2-Butenal $C_4H_6O = CH_3.CH:CH.CHO$. *B.* Aus Acetaldehyd durch Kondensation, unter Wasseraustritt, vermittelst Salzlösungen („Aldehydäther", LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117), $ZnCl_2$ („Akraldehyd", BAUER, *A.* 117, 141) oder wenig Salzsäure, $COCl_2$ u. s. w. (KEKULÉ, *A.* 162, 92). Daher auch im Vorlaufe des Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75). Bei der Destillation einer Lösung von C_2H_3Br in koncentrirter Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, *A.* 191, 369). Ebenso aus Acetylen und Schwefelsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 687; *Ж.* 11, 74). Aldol zerfällt, bei der Destillation, wesentlich in Crotonaldehyd und Wasser (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = C_4H_6O + H_2O$. Bei der Destillation von 1 Thl. Erythrit mit $2^1/_2$ Thln. konc. Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 217). $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_4H_8O_2(CHO_2)_2 + 2H_2O = CO_2 + 3H_2O + CHO_2.C_4H_6.OH = CO_2 + 4H_2O + C_4H_6O + CO$. Beim Erhitzen von Cumalinsäure mit (4 Thln.) Wasser auf 175° (PECHMANN, *A.* 264, 300). $C_6H_4O_4 + H_2O = C_4H_6O + 2CO_2$. — *D.* Man destillirt frisch dargestelltes, rohes Aldol (s. d.) über freiem Feuer und entwässert das Destillat durch $CaCl_2$ (ORNDORFF, NEWBURY, *M.* 13, 517). — Man erhitzt 50 ccm Acetaldehyd mit 10 ccm wässeriger Natriumacetatlösung (von 28%), in horizontal liegenden Röhren, 36 Stunden lang auf 97°. Das Produkt wird erst aus dem Wasserbade destillirt, um Aldehyd zu entfernen, dann im Dampfstrome. Das hierbei übergehende Oel wird im CO_2-Strome fraktionnirt (LIEBEN, *M.* 13, 519; vgl. 1, 820). — Man erhitzt 48 Stunden lang auf 100° 100 g reinen Acetaldehyd mit 0,7 ccm Chlorzinklösung (enthaltend 150 g $ZnCl_2$ in 100 ccm Lösung) (MÜLLER, *Bl.* [3] 6, 796). — Anfangs obstartig, dann höchst stechend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 104—105°; spec. Gew. = 1,033 bei 0° (B.). Verbrennungswärme (flüssig) = 542,316 Cal. (LUGININ, *J.* 1885. 192). In Wasser ziemlich löslich. Zieht aus der Luft Sauerstoff an. Reducirt Silberoxyd, dabei in Crotonsäure übergehend. Von Natriumamalgam, Zn und HCl, wird Crotonaldehyd verharzt; mit Essigsäure und Eisen entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O (LIEBEN, ZEISEL). Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäuregas in der Kälte stehen, so entsteht β-Chlorbuttersäurealdehyd. PCl_5 erzeugt Dichlorbutylen (Siedep.: 125—127°). Crotonaldehyd absorbirt bei 0° zwei Atome Chlor; beim weiteren Einleiten von Chlor, ohne abzukühlen, entsteht αβ-Chlorbutyrylchlorid. Verbindet sich mit Brom zu Dibrombuttersäurealdehyd $C_4H_6Br_2O$, einem Oele, das bei —35° nicht erstarrt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Crotonaldehyd liefert mit $NaHSO_3$ eine ziemlich lösliche, krystallinische Verbindung, aus welcher, durch Soda, der Crotonaldehyd nicht wieder abgeschieden wird (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 821). Mit H_2SO_3 entsteht Butanoldisulfonsäure $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH(OH).SO_3H$. Liefert mit NH_3 bei 100° Tricrotonylenamin. Bei —20° entsteht mit Ammoniakgas eine Base $C_8H_{16}N_2O$ (COMBES, *J.* 1883, 650).

Tricrotonylenamin $C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$. *B.* Aus Crotonaldehyd und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, *Bl.* 34, 486). $3C_4H_6O + 4NH_3 = C_{12}H_{24}N_4 + 3H_2O$. Aus Aldol und NH_3 bei 140—180° (WÜRTZ). $3C_4H_8O_2 + 4NH_3 = C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$. — *D.* Man giefst Crotonaldehyd in überschüssiges, koncentrirtes, abgekühltes Ammoniak und erhitzt dann das Gemenge, im Rohr, auf 100°. Der Röhreninhalt wird koncentrirt und die ausgeschiedene Base aus Wasser umkrystallisirt. — Glänzende, orthorhombische Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Abscheidung von NH_3. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol. Verharzt, beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Bildung von NH_4Cl. — Die Salze krystallisiren nur aus sauren Lösungen gut. — $C_{12}H_{24}N_4.3HCl$. Hexagonale Prismen; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{12}H_{24}N_2.3HCl.2PtCl_4$. Orangerothe Krystallmasse. — $(C_{12}H_{24}N_4.4HCl)_2.3PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{24}N_4.3HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Feine Nadeln; — $C_{12}H_{24}N_4.4HCl.AuCl_3$; — $(C_{12}H_{24}N_4.4HCl)_2.5AuCl_3$. Orangerothe Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_4.3NHO_3$. Hexagonale Prismen.

Crotonaldehydäthylchlorid $C_4H_6O.C_2H_5Cl = CH_3.CH:CH.CHCl.OC_2H_5$. *B.* Durch Kochen von $CH_3.CH:CH.CHCl_2$ mit alkoholischem Kali, neben C_4H_5Cl (KEKULÉ, *A.* 162, 99). — Siedep.: 133—135°.

Essigsaurer Crotonaldehyd $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 79). — Flüssig; riecht nach Fuselöl; Siedep.: 205—210°, 150—160° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,05 bei 14°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, leicht in Crotonaldehyd und Essigsäure. — Identisch mit zweifach-essigsaurem Aldol (?).

2-(α-)Chlorcrotonaldehyd $C_4H_5ClO = CH_3.CH:CCl.CHO$. *B.* Entsteht, neben Butyrchloral, bei der Einwirkung von Chlor auf alkoholhaltigen Acetaldehyd (PINNER, *A.* 179, 31). Beim Erhitzen von Chloracetaldehydhydrat $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O$ mit Acetaldehyd und einem Tropfen rauchender Salzsäure auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 531). — Flüssig. Siedep.: 147—148°. Verbindet sich mit Chlor zu Butyrchloral; mit Brom, in der Kälte, zu Chlordibrombutyraldehyd. Beim Erwärmen mit Brom entsteht Chlortribrombutyraldehyd $C_4H_4ClBr_3O$ (PINNER, *B.* 8, 1323).

2,4-(αγ-)Dichlorcrotonaldehyd $C_4H_4Cl_2O = CH_2Cl.CH:CCl.CHO$. *B.* Bei fünfzehnstündigem Erhitzen von reinem Chloracetaldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 100° (NATTERER, *M.* 4, 540). Die abgeschiedene wässerige Schicht, welche Chloracetaldehyd enthält, wird entfernt und das zurückbleibende Oel, nach dem Waschen mit Wasser, im Vakuum destillirt. In die durch Eis gekühlte Vorlage bringt man etwas Wasser, wäscht das überdestillirte Oel mit Wasser und trocknet es durch Durchleiten von CO_2, bei gelinder Wärme, im Vakuum. Das getrocknete Oel wird im Vakuum, im Kohlensäurestrome, fraktionnirt und der bei 86—87° (bei 18 mm) siedende Antheil besonders aufgefangen. — Bleibt bei —30° flüssig. Siedep.: 86—87° bei 18 mm. Destillirt nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. Fast unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Verharzt beim Kochen mit Kalilauge. Verbindet sich direkt mit HCl, Brom, $NaHSO_3$. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloressigsäure und Oxalsäure oxydirt. Bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure, in der Kälte, entstehen Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol C_4H_8O. Liefert mit Zinkäthyl Dichloräthylenbutylalkohol $C_6H_{10}Cl_2O$.

$C_4H_4Cl_2O.NaHSO_3 + 3$ oder $4H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. Aldehyde C_5H_8O.

1. ***Guajol, 2-Methyl-2-Butenal (Tiglinaldehyd)*** $CH_3.CH:C(CH_3).COH$. *B.* Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes (VÖLCKEL, *A.* 89, 346). Bei 24—30stündigem Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molek. Acetaldehyd und Propionaldehyd mit dem gleichen Vol. einer 27procentigen, wässerigen Natriumacetatlösung, im Rohr, auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 54). Wurde von HERZIG (*M.* 3, 120) als Tiglinaldehyd erkannt. — Flüssig. Siedep.: 115,8° (kor.) bei 738,9 mm (L., Z., vgl. HLASIWETZ, *A.* 106, 380). Spec. Gew. = 0,871 bei 15° (V.). Riecht bittermandelölartig. Löslich in 40—50 Thln. Wasser; mit Alkohol und Aether mischbar. Oxydirt sich an der Luft zu Tiglinsäure, daneben entstehen CO_2, Ameisensäure und Essigsäure (L., Z.). Wird von CrO_3 zu Essigsäure und von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Liefert mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung eine krystallisirte Verbindung, aus welcher, durch Soda, kein Guajol wiedergewonnen werden kann, wohl aber durch unvollständiges Neutralisiren mit Baryt (HERZIG, *M.* 3, 119). Liefert, mit schwefliger Säure, in der Kälte, Pentanoldisulfonsäure $C_2H_5.C(CH_3.SO_3H).CH(OH).SO_3H$ und Valeraldehydsulfonsäure $C_2H_5.C(CH_3.SO_3H).CHO$, in der Wärme scheint nur Pentanoldisulfonsäure zu entstehen (HAYMAN, *M.* 9, 1056). Liefert, beim Behandeln mit Eisen und Essigsäure, Methyläthylacetaldehyd $C_5H_{10}O$ und die Alkohole $C_5H_9.OH$, $C_5H_{11}.OH$.

2. ***Tetramethylenaldehyd*** $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CHO$. *B.* Beim Destilliren eines Gemisches von tetramethylencarboxylsaurem Calcium $(C_3H_6.CH.CO_2)_2.Ca$ und Calciumformiat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 238). Man fraktionnirt das Destillat, schüttelt den bei 100 bis 130° siedenden Antheil mit $NaHSO_3$ und zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle (nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol) durch $NaHCO_3$. — Flüssig. Siedep.: 115—117°.

4. 2-Methyl-2-Pentenal, Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O = C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO$. *B.*

Bei 48stündigem Erhitzen (in Röhren) von 1 Vol. Propionaldehyd mit 1 Vol. Natriumacetatlösung (46% wasserhaltiges Salz enthaltend) auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 16). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von 1 Vol. Allylalkohol mit 2 Vol. Salzsäure von (10%) auf 100° (SOLONINA, *Ж.* 19, 306). — *D.* Man versetzt 150 g Propionaldehyd mit 1 l Wasser und 50 ccm Natronlauge (von 10%), lässt 40 Stunden lang stehen, neutralisirt dann

mit H_2SO_4 und destillirt im Dampfstrome (HOPPE, *M.* 9, 637). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137,3° (kor.) bei 758,6 mm. Spec. Gew. = 0,8577 bei 20°. Fast unlöslich in Wasser. Oxydirt sich an der Luft, dabei CO_2, Methylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$, Methyläthylakrylsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Dioxycapronsäure $C_6H_{12}O_4$ und eine Säure $C_6H_{10}O_3$ liefernd. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Ag_2O oder mit Chromsäuregemisch. Liefert mit HCl ein höchst unbeständiges Additionsprodukt $C_6H_{11}ClO$. Liefert, beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure, Methylpropylacetaldehyd $C_6H_{12}O$, Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{14}O$ und Methyläthylallylalkohol $C_6H_{12}O$. Beim Einleiten von Ammoniakgas in den Aldehyd fällt ein festes Additionsprodukt aus, das aber rasch Wasser verliert und verschwindet. Erhitzt man nun das Rohprodukt auf 140°, so wird Parvolin $C_9H_{13}N$ gebildet (A. WAAGE, *M.* 4, 725). Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht eine Base $C_{12}H_{25}N_3$ oder $C_{18}H_{36}N_4$, die, bei weiterem Erhitzen auf 200°, in Parvolin, eine Base $C_{12}H_9N$ und wenig eines Pikolins C_6H_7N zerfällt (HOPPE). Löst sich unter Erwärmen in Natriumdisulfitlösung, kann aber aus der Lösung nicht durch Soda abgeschieden werden. Verbindet sich mit wässeriger, schwefliger Säure, in der Kälte, zu Methylpropylacetaldehydsulfonsäure $C_6H_{11}O.SO_3H$ und in der Wärme zu Hexanoldisulfonsäure $OH.C_6H_{11}(SO_3H)_2$. Liefert mit Vitriolöl (+ Alkohol) bei 0° Hexenyltrischwefelsäure $C_6H_{11}(O.SO_3H)_3$.

Verbindungen mit SO_2.

a. **Methylpropylacetaldehydsulfonsäure** $C_6H_{12}SO_4 = C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Oxyhexandisulfonsäure $C_6H_{14}S_2O_7$ (s. u.) mit dem gleichen Vol. Wasser (LUDWIG, *M.* 9, 664). Bei mehrtägigem Stehen einer bei 0° mit SO_2 gesättigten Lösung von 1 Thl. Methyläthylakroleïn in 4 Thln. Wasser (LUDWIG). — Wird von Natriumamalgam in Hexylalkoholsulfonsäure $C_6H_{14}SO_4$ umgewandelt. Mit Brom entsteht Sulfomethylpropylessigsäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Gummiartig.

b. **Oxyhexandisulfonsäure** $C_6H_{14}S_2O_7 = C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CH(OH).SO_3H$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen, im Rohr auf 80°, von 10 g Methyläthylakroleïn mit 30 ccm bei 0° gesättigter, wässeriger, schwefliger Säure (LUDWIG, *M.* 9, 661). — Zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, in SO_2 und Methylpropylacetaldehydsulfonsäure. Wird von Natriumamalgam zu Hexylalkoholsulfonsäuren reducirt. Mit Brom entsteht Sulfomethylpropylessigsäure. — $Ba.C_6H_{12}S_2O_7 + 2H_2O$. Unbeständig. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in $BaSO_3$ und Methyläthylakroleïn.

5. Aldehyde $C_8H_{14}O$.

1. ***α-Aethyl-β-Propylakroleïn, 3-Hepten-3-Methylal*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:C(C_2H_5).CHO$. *B.* Beim Schütteln von 35 g Butyraldehyd mit 600 g Wasser und 35 g Natronlauge (von 10%) (RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 112). Man erwärmt zwei Stunden lang, unter Schütteln, auf 40°, lässt dann 24 Stunden lang stehen und destillirt hierauf im Dampfstrome. Das übergegangene Oel wird über $CaCl_2$ entwässert und im Kohlensäurestrome fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 172,4—173,4° (kor.) bei 741,4 mm. Fast unlöslich in Wasser und in einer Lösung von $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert, bei der Reduktion mit Essigsäure und Eisenfeile, den Aldehyd $C_8H_{16}O$ und die Alkohole $C_8H_{16}O$ und $C_8H_{18}O$. Nimmt direkt 2 At. Brom auf.

2. ***α-Diisobutylenaldehyd.*** *B.* Beim Erhitzen gleicher Volume Isobutyraldehyd und koncentrirter, wässeriger Lösungen von Natriumacetat auf 150° (FOSSEK, *M.* 2, 616). Wird durch Destillation mit Wasser von dem gleichzeitig gebildeten, weniger flüchtigen Polyisobutyraldehyd $(C_4H_8O)_2$ getrennt. — Flüssig. Riecht angenehm esterartig. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 149—151°. Oxydirt sich an der Luft, dabei die Säure $C_8H_{14}O_2$, Essigsäure und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure liefernd. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isobuttersäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung. Nimmt, in CS_2 gelöst, zwei Atome Brom auf; das resultirende Additionsprodukt $C_8H_{14}Br_2O$ bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

3. ***β-Diisobutylenaldehyd.*** *B.* Bei anhaltendem Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Isobutyraldehyd (OEKONOMIDES, *Bl.* 36, 209). — Angenehm riechendes, dickflüssiges Oel. Siedep.: 230—231° (i. D.) bei 771,6 mm; spec. Gew. = 0,9575 bei 0°. Wird von Alkalien, in der Hitze, verharzt. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Nimmt direkt Brom auf.

6. Aldehyde $C_{10}H_{18}O$.

1. ***Diisovaleraldehyd.*** *B.* Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zinkspänen oder für sich auf 240°, auch bei der Einwirkung von Natrium, Aetzkali, Potasche oder Salz-

säure auf Isovaleraldehyd (s. S. 950; BORODIN, *B.* 2, 552; 5, 481; 6, 983; RIBAN, *Bl.* 18, 64; KEKULÉ, *B.* 3, 135). — *D.* Reiner Isovaleraldehyd wird anhaltend mit trockener Potasche gekocht und dann fraktionnirt (GAESS, HELL, *B.* 8, 371). — Stark aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 187—191° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,861 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. P_2O_5 erzeugt Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$ bei 100—300° siedend. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper $C_{30}H_{52}O_2$ (?).

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$, welcher sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isovaleraldehyd in der Wärme bildet (S. 953), ist wahrscheinlich ein Derivat des obigen Aldehyds.

2. ***Citronellaaldehyd*** s. Campherarten.

3. ***Geraniumaldehyd*** s. Campherarten.

7. Diönanthylenaldehyd $C_{14}H_{26}O$. *B.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ oder schwachem alkoholischen Kali auf Oenanthol (PERKIN, *B.* 15, 2804). $2C_7H_{14}O = C_{14}H_{26}O + H_2O$. — *D.* Man destillirt Polyönanthaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 81). — Schwach riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 279°. Spec. Gew. = 0,8494 bei 15°; = 0,8416 bei 30°; = 0,8392 bei 35°. Mit $CHCl_3$, Alkohol und Aether mischbar. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure und Essigsäure, durch Ag_2O oder durch Stehen an der Luft: CO_2, Hexansäure und Heptansäure (PERKIN, *B.* 16, 211). Bei längerem Stehen mit alkoholischem Kali werden Heptylalkohol, der Alkohol $C_{14}H_{28}O$, der Aldehyd $C_{28}H_{50}O$, Heptansäure und die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ gebildet. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180°, den Aldehyd $C_{28}H_{50}O$. Geht durch Reduktion in den Alkohol $C_{14}H_{28}O$ über. Der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ nimmt direkt Brom auf, unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $C_{14}H_{26}Br_2O$, die schon bei 30° massenhaft HBr verliert.

$C_{14}H_{26}O.NaHSO_3$. Entsteht bei monatelangem Stehen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit einer koncentrirten Lösung von $NaHSO_3$ (PERKIN). — Seideglänzende, krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

8. Cimicinaldehyd $C_{15}H_{28}O$ (?). *V.* Im Spinnengewebe (VALENTE, *G.* 12, 557). — Krystallinisch. Schmelzp.: 71—72°.

9. Triönanthaldehyd $C_{21}H_{40}O = (C_6H_{13}).CH:C(C_5H_{11}).CH_2.CH(C_5H_{11}).COH$ (?). *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Oenanthollösung mit Natrium (PERKIN, *Soc.* 43, 71). — *D.* Siehe Oenanthaldehyd $C_{14}H_{28}O$. Der oberhalb 310° siedende Antheil des Rohproduktes wird im Vakuum destillirt und das Destillat bei 300 mm Druck fraktionnirt. — Sehr dickes, gelbliches Oel. Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 315—320° bei 300 mm. Spec. Gew. = 0,8744 bei 15°; = 0,8665 bei 30°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt in der Kälte (2 Atome) Brom auf.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O$.

Ein **Aldehyd** C_6H_8O entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Crotonaldehyd und 2 Thln. Acetaldehyd mit etwas $ZnCl_2$ auf 100° (KEKULÉ, *A.* 162, 105). — Siedep.: 172°. Geht durch Oxdation in eine krystallisirte Säure über, deren Silbersalz ebenfalls krystallisirt.

D. Aldehyd $C_nH_{2n-6}O$.

Tetrönanthaldehyd $C_{28}H_{50}O = C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CH:C(C_5H_{11}).CH:C(C_5H_{11}).COH$. *B.* Beim Behandeln von Oenanthol mit $ZnCl_2$ oder mit alkoholischem Kali (PERKIN, *B.* 15, 2805). $4C_7H_{14}O = C_{28}H_{50}O + 3H_2O$. Beim Erhitzen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit Essigsäureanhydrid auf 180° (PERKIN) oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211). $2C_{14}H_{26}O = C_{28}H_{50}O + H_2O$. — *D.* Siehe die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ (S. 524). — Hellgelbes, dickes, unangenehm riechendes Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Siedep.: 330—340° bei 350 mm. Spec. Gew. = 0,8831 bei 15°; = 0,8751 bei 30°; = 0,8723 bei 35°. Mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, kleine Mengen der Säuren $C_6H_{12}O_2$ und $C_7H_{14}O_2$.

E. Aldehyde $C_nH_{2n}O_2$.

1. Glykolaldehyd (Aethanolal) $C_2H_4O_2 = CH_2(OH).COH$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 13 g krystallisirtem Barythydrat und 250 g Wasser bei 0° mit einer wässerigen Lösung von 10 g Bromacetaldehyd (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2552). Man fällt nach ½ Stunde den Baryt mit Schwefelsäure und die überschüssige Schwefelsäure mit $PbCO_3$ und filtrirt. Entsteht auch beim Kochen von $OH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ mit dem gleichen Gewicht Wasser und einigen Tropfen HCl (MARCKWALD, ELLINGER, *B.* 25, 2984). — Nicht rein dargestellt. Verd. Natronlauge erzeugt Tetrose $C_4H_8O_4$.

Glykolacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge bei 160—180° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig. Siedep.: 167°. Wird durch konc. H_2SO_4 oder gasförmige Salzsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, völlig zersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und einigen Tropfen HCl, in Alkohol und Aethanolal.

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus 1,2-Dichloräther und überschüssigem Natriumäthylat bei 150° (LIEBEN, *A.* 146, 196). Aus Bromacetal und koncentrirtem Natriumäthylat bei 160° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig. Siedep.: 168° (L.), 164° (P.); spec. Gew. = 0,8924 bei 21°. Wird durch starke Säuren völlig zerstört. Mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entstehen bei 100—130° Aethyljodid, Weingeist und Kohle (L.).

2. α-Oxypropionaldehyd, 2-Propanolal $C_3H_6O_2 = CH_3.CH(OH).CHO$.

Methoxylpropionmethylal $C_6H_{14}O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CH(OCH_3)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Akroleïn mit 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, etwas Akroleïn.

Aethoxylpropionacetal $C_9H_{20}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (?). *B.* Aus Akroleïn mit Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Entsteht leichter durch fünftägiges Erwärmen auf 50° von 1 Vol. Akroleïn mit 3 Vol. absol. Alkohol (NEWBURY, CHAMOT, *Am.* 12, 522). — Siedep.: 85° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,8959 bei 0° (N., CH.). Siedet nicht unzersetzt bei 186°; spec. Gew. = 0,8955 bei 15° (A.).

3. Aldehyde $C_4H_8O_2$.

1. ***2-Butanolal*** $C_2H_5.CH(OH).CHO$.

Triäthoxylbutan $C_{10}H_{22}O_3 = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (?). *B.* Bei 6tägigem Erhitzen auf 50° von 60 g Crotonaldehyd mit 120 g absol. Alkohol und 30 g $ZnCl_2$ (NEWBURY, CALKIN, *Am.* 12, 524). — Flüssig. Siedep.: 190°; 88—90° bei 150 mm; spec. Gew. = 0,8825 bei 0°.

2. ***β-Oxybutyraldehyd (Aldol, 3-Butanolal)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. *B.* Aus Acetaldehyd und Salzsäure (WÜRTZ, *J.* 1872, 449; *J.* 1881, 599). $2C_2H_4O = C_4H_8O_2$. Beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser und etwas $ZnCl_2$ oder mit wässerigen Lösungen alkalisch reagirender Salze; auch aus Aldehyd und trockener Potasche (aber nicht mit Soda) (MICHAEL, *A.* KOPP, *Am.* 5, 190). Bei dreistündigem Stehen bei 25°, am Lichte, eines bei 0° bereiteten Gemisches aus 1 Thl. α-Crotonaldehyd, 2 Thln. H_2O und 2 Thln. Salzsäure (WÜRTZ, *Bl.* 42, 286). — *D.* Man tröpfelt 200 g Acetaldehyd bei 0° in 200 g Wasser von 0°, giebt allmählich 10 g K_2CO_3 hinzu und lässt dann 12—18 Stunden bei 10° stehen. Man schüttelt die gelblich gewordene Lösung mit dem gleichen Vol. und dann nochmals mit dem halben Vol. Aether. Nun neutralisirt man die wässerige Lösung genau mit HCl und schüttelt mit dem halben Vol. Aether aus. Alle ätherischen Auszüge werden vereinigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vakuum destillirt (ORNDORFF, NEWBURY, *M.* 13, 516). — Zäher Syrup. Siedep.: 90—105° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,1208 bei 0°, = 1,1094 bei 16°. Verbrennungswärme (flüssig) = 546,858 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192). Mit Wasser und Alkohol mischbar. Löslich in Aether. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und Wasser; daneben entstehen Acetaldehyd und Polyaldehyd $(C_2H_4O)_x$ (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). Beim Erhitzen von Aldol auf 175° entsteht Isodialdan, das auch bei längerem Stehen von Aldol mit wässeriger Blausäure gebildet wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Verbindet sich direkt mit Salzsäure (zu C_4H_7ClO?) und mit Essigsäureanhydrid (WÜRTZ, *J.* 1873, 473). Versetzt man eine ätherische Lösung von Aldol mit KCN und Salzsäure, so resultirt eine ölige Verbindung $(C_4H_8O_2)_2.CNH$ (LOBRY, *Bl.* 42, 1621). Schüttelt man Aldol mit 6 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,32), so scheiden sich flockige Kondensationsprodukte aus (LOBRY, *Bl.* 42, 164).

Aldol geht freiwillig, unter starker Erwärmung, in eine dickflüssige Modifikation über, welche, beim Destilliren im Vakuum, wieder flüssig wird. Bleibt das Aldol einige Tage oder Wochen stehen, so scheiden sich trikline Prismen von Paraldol $(C_4H_8O_2)_2$ aus, die man durch Waschen mit Aether isolirt. — Schmelzp.: 80—90°; Siedep.: 90—100° (im Vakuum), dabei zum Theil in Aldol übergehend. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 3,8 Thln. Alkohol (99%) bei 25°, in 20 Thln. Aether bei 23° (WÜRTZ, *J.* 1876, 483). Wird von Silberoxyd zu β-Oxybuttersäure oxydirt. Liefert, bei vierstündigem Erhitzen auf 170° Dialdehyd $(C_2H_4O)_2$.

Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$. *D.* Ammoniakgas wird in eine ätherische Aldollösung geleitet (WÜRTZ, *J.* 1873, 474). — Syrup, wird im Vakuum harzig. Löst sich in Wasser. Destillirt man Aldol in einem Strome von Ammoniakgas, so erhält man Aldehydin $C_8H_{11}N$, die Basen $C_8H_{13}NO$ (Siedep.: 155—160° bei 20 mm), $C_8H_{15}NO_2$ (Siedep.: 170 bis 180° bei 20 mm) und eine kleine Menge einer mit Aldehydin isomeren (?) Base (Siedep.: 215—220°). Die beiden Basen $C_8H_{13}NO$ und $C_8H_{15}NO_2$ verlieren bei 250° Wasser. Erhitzt man Aldol mit einer großen Menge überschüssigen, koncentrirten Ammoniaks auf 140°, so entsteht Tricrotonylenamin (siehe Crotonaldehyd) (WÜRTZ, *Bl.* 31, 433)

Aldolacetate. Beim Erhitzen von Aldol mit Eisessig werden Crotonaldehyd und Wasser gebildet. Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, fällt mit Wasser und destillirt das Produkt im Vakuum, so entstehen zwei Acetate:

Das **Monoacetat** $C_6H_{10}O_3 = C_4H_7(C_2H_3O_2)O$ siedet bei 100—110° (im Vakuum), löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Barythydrat werden Baryumacetat und ein Harz gebildet.

Das **Diacetat** $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ ist wahrscheinlich essigsaurer Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CH(C_2H_3O_2)_2$ (S. 960). Es siedet bei 150—160° (im Vakuum). Unlöslich in Wasser. Verhält sich gegen Baryt wie das Monoacetat (WÜRTZ, *J.* 1872, 450).

Dialdan $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{l} CH.CH(OH).CH_2.CHO \\ | \\ CH.CH_2.CH(OH).CH_3 \end{array}$ (?). *B.* Bleibt das Gemisch von Aldehyd, H_2O und HCl bei der Aldoldarstellung längere Zeit stehen, so scheidet das rohe, nicht destillirte Aldol Krystalle ab (WÜRTZ, *Bl.* 28, 169). Man verdünnt das ursprüngliche, stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisirt mit Soda. Erst fällt ein schwarzes Oel, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Krystalle; Schmelzp.: 130°. Destillirt im Vakuum. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei 22° 0,87 Thle. Reducirt Silberlösung. Mit Natriumamalgam entsteht Dialdanalkohol ($C_8H_{16}O_3$?). Verbindet sich mit NH_3 zu der Base $C_{16}H_{28}N_2O_3$.

Base $C_{16}H_{28}N_2O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dialdan mit wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (WÜRTZ, *J.* 1880, 524). $2C_8H_{14}O_3 + 2NH_3 = C_{16}H_{28}N_2O_3 + 3H_2O$. Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet und das ausgeschiedene Harz aus Aether umkrystallisirt. — Schüppchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung schmeckt bitter und scheidet, nach einiger Zeit, einen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper aus, ebenfalls von der Formel $C_{16}H_{28}N_2O_3$. Kocht man die wässerige Lösung, so koagulirt sie; der entstandene Niederschlag löst sich aber beim Erkalten. — $C_{16}H_{28}N_2O_3.2HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base bereitet. Das Salz ist sehr zerfließlich.

Isodialdan $C_8H_{14}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Aldol auf 125° (WÜRTZ). Bei zweimonatlichem Stehen von 1 Vol. Aldol mit 2 Vol. Blausäure (LOBRY, *Bl.* 42, 163). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 113—114° (L.).

3. α-***Oxyisobutyraldehyd, Methylpropanolal*** $(CH_3)_2.C(OH).CHO$. *B.* Der Diisobutyläther $(CH_3)_2.C(OC_4H_9).CH(OH).OC_4H_9$ entsteht beim Eintragen von Jod (und auch von CHJ_3) in Natriumisobutylat $C_4H_9O.Na$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 444). Man kocht diesen Aether mit der gleichen Menge Eisessig 20—25 Stunden lang, gießt dann in Wasser, neutralisirt die vom Isobutylacetat abgehobene wässerige Schicht mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand wieder mit viel trockenem Aether geschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 50—55° bei 32 mm. Leicht löslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Ag_2O zu α-Oxyisobuttersäure oxydirt. Verdickt sich beim Aufbewahren. Wandelt sich in eine polymere Modifikation um, welche krystallisirt, bei 63° erweicht, bei 67° schmilzt. Dieselbe geht durch Destillation an der Luft bei 130—136° völlig in den flüssigen α-Oxyisobutyraldehyd über; siedet zum größten Theile unzersetzt bei 142—146° bei 36 mm.

α-Oxyisobutyraldehyd bildet, unter Umständen, ein Hydrat, das in Prismen krystallisirt, bei 68—76° schmilzt und sich fast gar nicht in Aether löst.

Isobutyläther $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2.C(OC_4H_9).CHO$. *B.* Bei wiederholtem Destilliren des Diisobutyläthers $C_{12}H_{26}O_3$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 447). — Flüssig. Siedep.: 106 bis 108°. Unlöslich in Wasser.

Diisobutyläther $C_{12}H_{26}O_3 = (CH_3)_2.C(OC_4H_9).CH(OH).OC_4H_9$. *B.* Siehe α-Oxyisobutyraldehyd (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 441). — Flüssig. Siedep.: 122—125° bei 36 mm; spec. Gew. = 0,9041 bei 0°. Zerfällt, beim Kochen an der Luft, in Isobutylalkohol und den Isobutyläther $C_8H_{16}O_2$ (s. o.). Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Isobutylacetat und α-Oxyisobutyraldehyd.

F. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$.

Aldehyde der Ketonsäuren entstehen, wenn man alkoholfreies Natriumäthylat mit absol. Aether übergiefst und dann, unter Abkühlung, ein Gemisch aus Ameisensäureester und einem Keton hinzugiebt (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1144). $CH_3.CO.C_3H_7 + CHO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa = ONa.CH(OC_2H_5)_2 + CH_3.CO.C_3H_7 = C_3H_7.CO.CH:CH.ONa + 2C_2H_5.OH$. Die Reaktion gelingt aber nur mit Ketonen von der Formel $R.CO.CH_3$ oder $R.CO\,CH_2.R$ (CLAISEN, BISHOP, *B.* 22, 533, 3273). Die Aldehyde $R.CO.CH_2.CHO$ sind, im freien Zustande, wenig beständig; beständiger sind ihre Natriumsalze, welche sich zu doppelten Umsetzungen u. s. w. eignen. Mit Eisenchlorid geben sie eine gelbstichige Rothfärbung. Die Aldehyde $R.CO.CH(R_1).CHO$ sind auch im freien Zustande beständig; sie werden von $FeCl_3$ violett gefärbt.

1. Glyoxal (Oxalaldehyd, Aethandial) $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 102, 20), Glykol (?) (DEBUS, *A.* 110, 323) oder von rohem Aldehyd (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 249) mit Salpetersäure. Der Aldehyd geht hierbei zunächst in Paraldehyd über, und man erhält daher auch eine um 1/3 gröfsere Ausbeute an Glyoxal, wenn man Paraldehyd, statt Aldehyd, anwendet (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 496). Die Reaktion verläuft vielleicht nach der Gleichung: $CH_3.CHO + HNO_2 = OH.N:CH.CHO + H_2O = CHO.CHO + NH_2.OH$ (HANTZSCH, *A.* 222, 66). Beim Erhitzen von Dioxyweinsäure oder Nitroweinsäure mit $NaHSO_3$-Lösung (HINSBERG, *B.* 24, 3263). — *D.* In einem Cylinder von 1/4 l Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, schichtenweise 160 ccm käuflicher (50procentiger) Aldehyd, 20 ccm Wasser und 64 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), der man vorher 2—5 ccm rauchende Salpetersäure zugemischt hat, eingegossen. Nach fünf bis acht Tagen dampft man die (homogen gewordene, farblose) Lösung auf dem Wasserbade ein und fällt mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung (LIUBAWIN, *B.* 10, 1366). — Man mischt 25 g Paraldehyd mit 25 g H_2O, giefst darunter 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) und unter diese Säure 1 ccm rauchende Salpetersäure und verfährt weiter wie angegeben, nur wird der Rückstand nicht mit $NaHSO_3$ gefällt, sondern man behandelt ihn mit $CaCO_3$ und verdampft die Lösung (bei 200 g Aldehyd) auf 300—400 ccm. Nun fällt man die Lösung mit einer koncentrirten Lösung von Bleiessig, in möglichst geringem Ueberschuss und entfernt aus der filtrirten Lösung den Kalk durch Oxalsäure (FORCRAND, *Bl.* 41, 242).

Verdunstet man die wässerige Glyoxallösung im Wasserbade, so resultirt ein wasserhaltiges, amorphes, durchsichtiges Glyoxal, das sich sehr leicht in Wasser löst. Nach dem Trocknen, im Vakuum bei 110—120°, ist es amorph, wenig zerfliefslich und nur sehr langsam löslich in kaltem Wasser. Es hält dann noch etwa $^1/_6 H_2O$ zurück (FORCRAND). Bei 160—180° wandelt sich wasserhaltiges Glyoxal zum Theil in Glykolid um. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Glyoxal polymerisirt sich leicht: beim Erhitzen mit Benzoësäure auf 150° oder mit Wasser auf 140—160°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von koncentrirter zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht mit Alkalien, schon in der Kälte, in Glykolsäure über. $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$. (Wärmebildung hierbei: FORCRAND, *Bl.* 41, 244). PCl_5 erzeugt einen farblosen, amorphen Körper, der sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst (L.). Mit Cyankaliumlösung, in der Kälte, entstehen kohlige, unlösliche Körper; mit Ammoniumcyanid und verdünnter H_2SO_4 wird Aminoessigsäure gebildet. Liefert, beim Verdunsten mit koncentrirtem Ammoniak, Glykosin $C_6H_6N_4$ und Glyoxalin $C_3H_4N_2$. Ammoniakderivate des Glyoxals entstehen auch beim Behandeln von Trichlormilchsäure mit Ammoniak u. s. w. $CCl_3.CH(OH).CO_2H = CCl_2:CH.OH + CO_2 + HCl = CHCl_2.CHO + CO_2 + HCl$ und $CHCl_2.CHO + H_2O = CHO.CHO + 2HCl$ (PINNER, *B.* 17, 1997). Behandelt man ein Gemenge von Glyoxal und Ameisenaldehyd mit NH_3, so entsteht Glyoxalin $C_3H_4N_2$. Ebenso erhält man aus Glyoxal, Acetaldehyd und NH_3 Paraoxalmethylen $C_4H_6N_2$ u. s. w. Liefert mit Hydrazinsulfat einen mikrokrystallinischen, unlöslichen Körper $C_8H_{14}N_6O_8$ (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 51). Verbindet sich mit Hydr-

oxylamin zu Glyoxim $C_2H_4N_2O$. Liefert mit Malonsäurediäthylester: Dioxybutantetracarbonsäuretetraäthylester $C_8H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. Liefert mit Acetessigester: Sylvancarbonessigsäureester $C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$ und Sylvancarbonacetessigester $C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$.

Reaktionen auf Glyoxal. Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich, beim Erwärmen mit Cyankalium, dunkelroth und scheidet, beim Stehen, einen schwarzen pulverigen Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird. Ueberschüssige Säuren verhindern die Reaktion (LIUBAWIN). — Eine neutrale, wässerige Glyoxallösung giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag von Aethinphenylhydrazin $C_2H_2(N_2H.C_6H_5)_2$ (empfindliche Reaktion). — Giebt, auch in verdünnter Lösung, mit Benzidin eine gelbliche Verbindung, welche sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe löst.

$2NH_4.HSO_3 + C_2H_2O_2$ (DEBUS). Krystallisirt monoklin mit $1H_2O$; Bildungs- und Lösungswärme: FORCRAND, *Bl.* 43, 371; *A. ch.* [6] 11, 438. — $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (DEBUS). Bildungswärme von $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$: FORCRAND, *Bl.* 41, 441; Neutralisationswärme der glyoxylschwefligen Säure: *A. ch.* [6] 11, 444. — $2KHSO_3 + C_2H_2O_2$. Prismen (FORCRAND, *Bl.* 42, 174). — $Ba(HSO_3)_2 + C_2H_2O_2 + 2^1/_2H_2O$. *D.* Man mischt koncentrirte Lösungen des Natriumdisulfitsalzes mit $BaCl_2$ und lässt stehen (DEBUS). — Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, dabei aber zum Theil sich zersetzend in $BaSO_3$, SO_2 und Glyoxal. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 0,84 Thle. (FORCRAND, *Bl.* 42, 176).

Hexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{14}O_{13} = 6C_2H_2O_2 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Glyoxal in Eisessig (SCHIFF, *A.* 172, 1). — Pulver, unlöslich in Wasser und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Geht, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in Glykolsäure über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_{13}$, ein amorpher, unlöslicher Körper, der, beim Kochen mit Alkalien, Essigsäure abspaltet. — Hexaglyoxalhydrat und Benzoylchlorid liefern Benzoylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)O_{13}$ ebenfalls amorph und unlöslich.

Glyoxalacetal $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Dichloracetal und Natriumäthylat (PINNER, *B.* 5, 151). — Siedep. gegen 180°. In Wasser unlöslich. Wird durch starke Säuren völlig zerstört.

Glyoxal-Aethylenmerkaptal $C_6H_{10}S_4 = C_2H_4\langle^S_S\rangle CH.CH\langle^S_S\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Glyoxal und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Blätter. Schmelzp.: 133°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

2. Methylglyoxal, Propanonal $C_3H_4O_2 = CH_3.CO.CHO$.

B. Beim Erwärmen des Salzes $C_3H_6S_3O_{10}.Na_3$ (aus Acetoxim und $NaHSO_3$) mit HCl (PECHMANN, *B.* 20, 2543). $CH_3.C(OH)(SO_3Na).CH(SO_3Na).NH.SO_3Na + 2H_2O = CH_3.CO.CHO + Na_2SO_4 + NaHSO_3 + NH_4.HSO_3$. — Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser. Verbindet sich leicht mit mp-Toluylendiamin zu Methyltoluchinoxalin $C_{10}H_{10}N_2$.

3. Acetessigaldehyd, 3-Butanonal $C_4H_6O_2 = CH_3.CO.CH_2.CHO$.

B. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen eines stark gekühlten Gemenges von (1 Mol.) alkoholfreiem Natriumäthylat und (10 Thln.) absol. Aether mit (1 Mol.) Aceton und (1 Mol.) Ameisensäureäthylester. Man lässt 12 Stunden stehen und saugt das ausgeschiedene Salz ab (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1144). — Der freie Aldehyd ist nicht existenzfähig; beim Versetzen des Salzes mit Essigsäure entsteht sofort Triacetylbenzol $C_{12}H_{12}O_3$. Das Natriumsalz erzeugt mit Hydroxylamin einen Körper $C_8H_{13}N_3O_3$ (siehe Aldoxime). Mit Phenylhydrazin entstehen 2 isomere 1-Phenyl-(3 und 5-)Methylpyrazole $C_{10}H_{10}N_2$. — $Na.C_4H_5O_2$. Zerfließlich. — $Cu(C_4H_5O_2)_2$. Aus der konc. wässerigen Lösung des Natriumsalzes (1 Mol.) und (1 Mol.) Kupferacetat (CL., ST.). Hellblaue Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Aether, schwer in Ligroïn.

4. Aldehyde $C_6H_{10}O_2$.

1. *α-Derivat.* *B.* Aus Acetaldehyd und Zinkspänen bei 100° (RIBAN, *Bl.* 18, 63). — Oel. Siedep.: 220°, oder bei 140—160° bei 20 mm. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinischen Verbindungen.

2. ***Butyrylacetaldehyd, 3-Hexanonal*** $C_3H_7.CO.CH_2.CHO$. *B.* Das Salz $Na.C_6H_9O_2$ entsteht beim Versetzen eines stark gekühlten Gemenges von (1 Mol.) Natriumäthylat und absol. Aether mit (1 Mol.) Methylpropylketon und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1148). — $Cu(C_6H_9O_2)_2$. Graugrüne Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

3. ***Propionylpropionaldehyd, 2-Methyl-3-Pentanonal (Formyldiäthylketon)*** $C_2H_5.CO.CH(CH_3).COH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches aus (10,5 g) gepulvertem Natriumäthylat und (100 g) absol. Aether in ein gekühltes Gemenge von (13 g) Diäthylketon und (11 g) Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3275). Man lässt 12 Stunden stehen, saugt ab, löst den Filterrückstand in Eiswasser und säuert mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. — Dicke Tafeln. Schmelzp.: 40°. Siedep.: 164—166°; 75—85° bei 45—50°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Phenylhydrazin erzeugt Methyläthylphenylpyrazol $C_{12}H_{14}N_2$. $FeCl_3$ bewirkt, in der alkoholischen Lösung, eine intensive dunkelviolette Färbung. — $NH_3.C_6H_{10}O_2$. Zerfliefsliche Krystalle. — $Cu(C_6H_9O_2)_2$. Graugrüner Niederschlag. Glänzende graugrüne Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol.

G. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O_2$.

Aldehyd $C_4H_4O_2$. Dibrommaleïnsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$ s. S. 615.

H. Aldehyde $C_nH_{2n}O_3$.

1. Glycerinaldehyd, 2,3-Propandiolal $C_3H_6O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Glycerin durch Platinmohr (GRIMAUX, *Bl.* 47, 885), durch verd. HNO_3 oder besser durch Brom und Soda (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3386). Man löst 10 Thle. Glycerin und 35 Thle. krystallisirte Soda in 60 Thln. warmem Wasser, kühlt auf 10° ab und fügt 15 Thle. Brom hinzu. Nach 1½ Stunde säuert man mit HCl an, zerstört das freie Brom durch SO_2 und neutralisirt mit Natron (F., T.). — Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Gährt, in Berührung mit Hefe (GRIMAUX, *Bl.* 49, 251). Versetzt man die Lösung des rohen Glycerinaldehyds mit 1% freiem Aetznatron und lässt 4—5 Tage lang bei 0° stehen, so wandelt sich der Glycerinaldehyd in Akrose $C_6H_{12}O_6$ um, die, in der Kälte, keine FEHLING'sche Lösung reducirt, wohl aber in der Wärme und mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{18}H_{22}N_4O_4$ liefert.

2. Chloralaldol, 1,1,1-Trichlor-2,4-Pentandiol-3-Methylal $C_6H_9Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OH).CH(CHO).CH(OH).CH_3$. *B.* Bei 9—10stündigem Erhitzen auf 100° von (2,4 g) Paraldehyd mit (8 g) Chloral und (8 g) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 25, 799). — Oel.

3. Butyrchloralaldol, 5,5,6-Trichlor-2,4-Heptandiol-3-Methylal $C_8H_{13}Cl_3O_3 = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CH(CHO).CH(OH).CH_3$. *B.* Bei 6—7stündigem Erhitzen auf 140—150° von (1 g) Paraldehyd mit (4 g) Butyrchloral (KÖNIGS, *B.* 25, 798). — Dickes Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

I. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die bei der Oxydation der höheren Glieder der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ durch rauchende Salpetersäure entstehenden indifferenten, öligen Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ (S. 529) sind vielleicht als Aldehyde anzusprechen. Dabei entsteht aus einer Säure mit 2n Atomen Kohlenstoff (z. B. Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$) ein Aldehyd mit n Atomen Kohlenstoff (also der Aldehyd $C_8H_{14}O_3$).

1. Aldehyde $C_8H_{14}O_3$.

1. ***Korkaldehyd.*** *B.* Bei der Oxydation von Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ mit rauchender Salpetersäure, neben Palmitoxylsäure und Korksäure. Durch Wasser wird aus dem Gemenge zunächst die Korksäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in heifsem Alkohol und erhält, beim Erkalten, öligen Korkaldehyd, der durch Destillation im Dampfstrome gereinigt wird (SCHRÖDER, *A.* 143, 34). — Hellgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 202°. Wird von wässerigem Brom zu Korksäure oxydirt.

2. ***Dialdan*** S. 964.

2. Azelaïnaldehyd $C_9H_{16}O_3$. *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, neben Stearoxylsäure und wenig Azelaïnsäure (OVERBECK, *A.* 140, 66). — Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Brom und Wasser oxydiren langsam zu Azelaïnsäure.

Nach LIMPACH, *A.* 190, 297) existirt dieser Körper nicht.

3. Brassylaldehyd $C_{11}H_{20}O_3$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 47). — Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt. Wird von Brom zu Brassylsäure oxydirt.

K. Aldehyde $C_nH_{2n-4}O_3$.

Aldehyd $C_4H_4O_3$. *B.* Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässerige Lösung von Brenzschleimsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, *A.* 165, 285). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet und lässt den öligen Rückstand über Schwefelsäure stehen. — Kleine Krystalle, die sich unterhalb 100° bräunen. Reagirt sauer. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden ein Oel $C_4H_6O_2$ und Krystalle $C_8H_{10}O_5$ erhalten. Giebt, beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, einen charakteristischen gelben Niederschlag.

Beim Behandeln von Brenzschleimsäure mit Brom, in der Kälte, entsteht zuweilen ein Körper $C_4H_3BrO_2$, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in campherartig riechenden Nadeln krystallisirt und bei 84° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in ein flüchtiges Oel $C_4H_4O_2$ über, das sich nicht in Wasser löst und darin untersinkt.

Die **Mucochlorsäure** $C_4H_2Cl_2O_3$ und **Mucobromsäure** $C_4H_2Br_2O_3$ (S. 615) sind Aldehydsäuren, d. h. enthalten, aufser CO_2H, auch noch die Aldehydgruppe CHO.

XXVIII. Aldoxime.

Die Aldehyde verbinden sich, schon in der Kälte, beim Stehen mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin. Man wendet je 1 Mol. Hydroxylamin an, indem man salzsaures Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge Soda versetzt. Das gebildete Aldoxim wird der Lösung, durch Schütteln mit Aether, entzogen (V. MEYER, *B.* 15, 1526; PETRACZEK, *B.* 15, 2784). $CH_3.CHO + NH_2.OH = CH_3.CH{:}N.OH + H_2O$.

Succinaldoxim entsteht bei der Oxydation von Pyrrol durch Hydroxylamin.

$$\left.\begin{matrix}CH{:}CH\\CH{:}CH\end{matrix}\right\rangle NH + 2NH_3O = \begin{matrix}CH_2.CH{:}N.OH\\CH_2.CH{:}N.OH\end{matrix} + NH_3.$$

Die Aldoxime werden von Acetylchlorid heftig angegriffen, unter Entwickelung von HCl. Beim Kochen mit HCl geben sie Hydroxylamin ab. Von Essigsäureanhydrid werden sie, schon bei 0°, in Wasser und Nitrile $C_nH_{2n+1}.CN$ zerlegt.

Der Zusammensetzung nach könnten die Aldoxime betrachtet werden als Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe. $C_2H_5NO = CH_3.CH_2.NO = CH_3.CH{:}N.OH$.

A. Aldoxime $C_nH_{2n+1}NO$.

1. Formaldoxim $CH_3NO = CH_2{:}N.OH$. *B.* Aus Trioximidomethylen (s. u.) beim Erhitzen auf 132° (SCHOLL, *B.* 24, 576). Eine wässerige Lösung entsteht beim Erhitzen von Trioximidomethylen mit Wasser, im Rohr auf 100° (SCH.). — Gasförmig. Zerfällt, beim Erhitzen, in HCN und H_2O. Geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in Trioximidomethylen über. Wird von Natriumamalgam (und Essigsäure) zu Methylamin reducirt. Reducirt Quecksilberoxydsalze.

Trioximidomethylen $C_3H_9N_3O_3 = (CH_2{:}NOH)_3$. *B.* Man giefst, unter Kühlung, eine mit (41 g) krystallisirter Soda versetzte, kalt gesättigte Lösung von (20 g) $NH_3O.HCl$ in eine wäss. Lösung von Formaldehyd und lässt über Nacht stehen (SCHOLL, *B.* 24, 575).

— Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether u. s. w. Löst sich leicht in verd. Säuren und in konc. Natronlauge. Geht bei 132—134° oder beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Formaldoxim über.

2. Acetaldoxim $C_2H_5NO = CH_3.CH:N.OH$. *B.* Durch Vermischen von Aldehydammoniak mit 1 Mol. $NH_3O.HCl$ (V. MEYER, *B.* 15, 1526; PETRACZEK, *B.* 15, 2784; DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 61, 473). Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Hydroxylamin (PETRACZEK, *B.* 16, 829). — Nadeln. Schmelzp.: 47° (FRANCHIMONT, *R.* 10, 236). Bei längerem Schmelzen sinkt der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz auf 12°; steigt aber beim Aufbewahren wieder auf 46,5° (DUNSTAN, DYMOND). Siedep.: 114—115°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. HCN erzeugt das Nitril $C_3H_6N_2O$.

Nitril $C_3H_6N_2O = CH_3.CH(NH.OH).CN$. *B.* Beim Stehen von Acetaldoxim mit konc. HCN (ROHDE, *B.* 25, 2070). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Chloralhydroxylamin $C_2H_4Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).NH.OH$. *B.* Man verreibt (1 Mol.) Chloralhydrat mit (2 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1 Mol.) pulverisirter Soda, lässt das Ganze einige Stunden im Exsiccator stehen und zieht dann mit Aether aus (HANTZSCH, *B.* 25, 702). — Glänzende Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Stehen an der Luft entsteht Trichloraldoxim. Zerfällt, beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung, in die Komponenten. Essigsäureanhydrid erzeugt Diacethydroxamsäure $CH_3.CH(OH).N.O.CO.CH_3$.

Chloraloxim $C_2H_2Cl_3NO = CCl_3.CH:N.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. Chloralhydrat mit 4 Mol. $NH_3O.HCl$ und etwas Wasser (V. MEYER, *A.* 264, 119). — Syrup, der allmählich zu Prismen erstarrt. Schmelzp.: 39—40°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von verd. Natronlauge heftig zerlegt in HCl, HCN und CO_2.

3. Propionaldoxim C_3H_7NO. Siedep.: 130—132° (PETRACZEK, *B.* 15, 2784).

4. Oxime C_4H_9NO. 1. ***Butyraldoxim.***

Butyrchloraloxim $C_4H_6Cl_3NO = CH_3.CHCl.CCl_2.CH:N.OH$. Grofse Oktaëder (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65° (R. SCHIFF, TARUGI, *G.* 21 [2] 8). Alkoholisches Kali fällt einen amorphen Körper $C_8H_{12}Cl_3N_2O_3$ (?). Versetzt man eine alkoholische Lösung von Butyrchloraloxim mit $^1/_2$ Mol. PbO und einigen Tropfen Eisessig, so entsteht **Dichlorcrotonaldoxim** $C_4H_5Cl_2NO = CH_3.CCl:CCl.CH:N.OH$ (Krystalle; schmilzt bei 158°, unter Zersetzung).

Acetat $C_6H_8Cl_3NO_2 = C_4H_5Cl_3NO.C_2H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 63—64° (SCHIFF, TARUGI).

Butyraldoximsulfonsäure $C_4H_9NSO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH:N.OH$. *B.* Aus Butyraldehydsulfonsäure, $(NH_3O)_2.H_2SO_4$ und Aetzbaryt (HAUBNER, *M.* 12, 550). — Ba$(C_4H_8NSO_4)_2$ (bei 150°). Amorph. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und H_2SO_4) entsteht Butylamin-γ-Sulfonsäure.

2. ***Isobutyraldoxim*** $(CH_3)_2.CH.CH:N.OH$. Siedep.: 139°. In Wasser ziemlich löslich, aber damit nicht mischbar (PETRACZEK, *B.* 15, 2784).

5. Isovaleraldoxim $C_5H_{11}NO$. Scharf riechendes Oel. Siedep.: 160—162°. Leichter als Wasser (PETRACZEK, *B.* 16, 829).

6. Oenanthaldoxim $C_7H_{15}NO$. Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 195° (WESTENBERGER, *B.* 16, 2992). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine Rosafärbung. Liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, Oenanthsäurenitril (LACH, *B.* 17, 1572). — $2C_7H_{15}NO.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Oenanthaldoximlösung mit $AgNO_3$ (W.). Löslich in heifsem Wasser.

n-Methyläther $C_8H_{17}NO = C_6H_{13}.CH\langle{}^{N.CH_3}_{O}$. Oel (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2594). Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Oenanthol und β-Methylhydroxylamin. HJ spaltet, beim Erhitzen, $NH_2.CH_3$ ab.

Aethyläther $C_9H_{19}NO = C_7H_{14}NO.C_2H_5$. *D.* Aus Oenanthaldoxim, Natriumäthylat und C_2H_5J (WESTENBERGER). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.

7. Capryloxim $C_8H_{17}NO$. Flüssig. Siedep.: 121—123° (BÉHAL, *Bl.* 47, 164).

8. Tetradekylaldoxim $C_{14}H_{29}NO = C_{13}H_{27}.CH.(N:OH)$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (KRAFFT, *B.* 23, 2361).

B. Aldoxime $C_nH_{2n-1}NO$.

1. Crotonaldoxim $C_4H_7NO = CH_3.CH:CH.CH:N.OH$. Prismen. Schmelzp. 119—120° (SCHINDLER, *M.* 12, 411; vgl. DOLFUS, *B.* 25, 1920). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam (+ Essigsäure) zu Crotylamin $C_4H_7.NH_2$ reducirt.

2. Methyläthylakroleïnoxim $C_6H_{11}NO = CH_3.C(C_2H_5):CH.CH:N.OH$. *B.* Aus Methyläthylakroleïn, $NH_3O.HCl$ und Soda (SOLONINA, *Ж.* 19, 309). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 193—194°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Löslich in Alkalien.

3. Körper $C_8H_{13}N_3O_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (40 g) rohem Natriumacetessigaldehyd in (60 ccm) Wasser bei 0° mit einer Lösung von (26 g) $NH_3O.HCl$ und lässt das Ganze einige Tage über H_2SO_4 stehen (CLAISEN, HORI, *B.* 24, 139). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

C. Aldoxime (Glyoxime) $C_nH_{2n}N_2O_2$.

Gerade wie die einwerthigen Aldehyde R.CHO sich nur mit einem Molekül Hydroxylamin zu Aldoxim verbinden, vereinigt sich der zweiwerthige Aldehyd Glyoxal $(CHO)_2$ mit zwei Molekülen Hydroxylamin. $CHO.CHO + 2NH_2.OH = OH.N:CH.CH:N.OH + 2H_2O$. Die Homologen des Glyoxims entstehen durch Zusammenbringen der Isonitrosoderivate der Ketone mit Hydroxylamin. $CH_3.CO.CH:N.OH + NH_2.OH = CH_3.C(N.OH).CH:N.OH + H_2O$.

Das Verhalten der Glyoxime entspricht jenem der Aldoxime überhaupt. Glyoxim und Methylglyoxim liefern ein Silbersalz $Ag.C_nH_{2n-1}N_2O_2$, die höheren Homologen nicht. Diese lösen sich nur in ganz koncentrirter Kalilauge mit gelber Farbe; sie lösen sich sehr schwer in Ammoniak. Mit Essigsäureanhydrid liefern alle Glyoxime Diacetylderivate.

Beim Eintragen von NO_2 in die Lösung der Glyoxime in absol. Aether entstehen Glyoximhyperoxyde (SCHOLL, *B.* 23, 3496). $\begin{matrix} CH_3.C:N.OH \\ CH_3.C:N.OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ CH_3.C:N.O \end{matrix} + H_2O$. Diese Hyperoxyde sind flüssig und destilliren unzersetzt im Vakuum.

1. Glyoxim $C_2H_4N_2O_2 = OH.N:CH.CH:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Hydroxylamin (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 505). Die gebildete Verbindung wird durch Aether ausgeschüttelt. Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) Trichlormilchsäure mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin, unter stetem Zusatz von Na_2CO_3 bis zu schwach alkalischer Reaktion (PINNER, *B.* 17, 2001). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht sublimirbar. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Spaltet, beim Kochen mit Säuren, Hydroxylamin ab. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, erst ein Diacetylderivat (s. d.) und dann Cyan. $C_2H_4N_2O_2 = CN.CN + 2H_2O$. Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin. — $Ag.C_2H_3N_2O_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von Glyoxim mit $AgNO_3$ und NH_3.

Diacetat $C_6H_8N_2O_4 = C_2H_2N_2(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Glyoxim mit Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* 17, 1573). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Entwickelt, bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, Cyan.

Chlorglyoxim $C_2H_3ClN_2O_2$. a. ***Chloramphiglyoxim*** $C_2H_3ClN_2O_2 + H_2O = \begin{matrix} CCl-CH \\ \dot{N}.OH\,\dot{N}.OH \end{matrix} + H_2O$ oder $\begin{matrix} CCl:CH \\ OH.\dot{N}\quad \dot{N}.OH \end{matrix} + H_2O$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von (3 Mol.) $NH_3O.HCl$ und ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Soda mit (1 Mol.) Chloralhydrat und fügt, nach 4 Stunden, unter Eiskühlung, (etwas mehr als 4 Mol.) NaOH hinzu. Die alkalische Lösung übersättigt man mit verd. H_2SO_4 bei 0° (HANTZSCH, *B.* 25, 708). — Seideglänzende lange

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch HCl-Gas, in ätherischer Lösung, in Chlorantiglyoxim umgewandelt. Liefert mit Acetylchlorid Acetylchlorantiglyoxim.

Diacetylderivat $C_6H_7ClN_2O_4 = C_2HClN_2(O.C_2H_3O)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 114° (HANTZSCH). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wandelt sich, beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung, in Chlorantiglyoximdiacetat um.

b. ***Chlorantiglyoxim*** $\begin{matrix} CCl.CH \\ HO.\ddot{N} \quad \ddot{N}.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine absol. ätherische Lösung von Chloramphiglyoxim (HANTZSCH, *B.* 25, 709). — Krystallwarzen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 161°. Löst sich in sehr verd. Natronlauge, dabei aber in Chloramphiglyoxim übergehend.

Monoacetylderivat $C_4H_5ClN_2O_3 = C_2H_2ClN_2O_2.C_2H_3O$. Schmelzp.: 163° (HANTZSCH). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Diacetylderivat $C_6H_7ClN_2O_4 = C_2HCl_2N_2(O.C_2H_3O)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 90,5° (HANTZSCH).

2. Methylglyoxim $C_3H_6N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH:N.OH$.

B. Beim Versetzen einer Lösung von 1,1-Dichloraceton oder von Isonitrosoaceton mit Hydroxylaminlösung (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1165). $CH_3.CO.CHCl_2 + 2NH_2.OH = C_3H_6N_2O_2 + 2HCl + H_2O$. Man lässt 24 Stunden kalt stehen, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die Reaktion erfolgt auch, wenn man nicht freies Hydroxylamin anwendet, sondern eine mit H_2SO_4 übersättigte Lösung desselben (TREADWELL, WESTENBERGER, *B.* 15, 2787). — Kleine, blumenkohlartige Warzen (aus Wasser), kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Sublimirt leicht in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in lauwarmem Wasser. Leicht löslich in Alkalien zur farblosen Lösung. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter, HCl Hydroxylamin. NO_2 erzeugt einen Körper $C_3H_3N_3O_5$ (s. u.). — $Ag.C_3H_5N_2O_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit NH_3 und $AgNO_3$. Etwas löslich in Wasser.

Diacetat $C_7H_{10}N_2O_4 = CH_3.C(N.O.C_2H_3O).CH(N.O.C_2H_3O)$. *B.* Man erwärmt Methylglyoxim gelinde mit Essigsäureanhydrid, lässt das Produkt im Vakuum erstarren und krystallisirt es aus Ligroïn um (SCHRAMM, *B.* 16, 2187). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51°.

Verbindung $C_3H_3N_3O_5 = \begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ NO_2.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 15 g Methylglyoxim in 280 g absol. Aether mit 12 g NO_2 (SCHOLL, *B.* 23, 3501). Man lässt 12 Stunden stehen, verdunstet dann vorsichtig auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Aether und verdunstet die mit Natron gewaschene Lösung. — Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 107—108°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Körper $C_6H_9N_3O_3$. *B.* Entsteht, neben wenig Methylglyoxim, beim Vermischen der konc. wässerigen Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin (SCHOLL, *B.* 23, 3578). Man neutralisirt die saure Lösung mit Natron und befreit den Niederschlag, durch Aether, von beigemengtem Methylglyoxim. — Nädelchen (aus heifsem Wasser). Verpufft bei 238—247°. Löst sich in etwa 500 Thln. siedenden Wassers. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Säuren, Natron, Soda und NH_3. — $C_6H_9N_3O_3.HCl$. Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 112—113°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

3. Oxime $C_4H_8N_2O_2$.

1. ***Dimethylglyoxim*** $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Isonitrosomethyläthylketon mit salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). — Glänzende, spiefsige Krystalle. Liefert kein Silbersalz.

Dimethylglyoximhyperoxyd $C_4H_6N_2O_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ CH_3.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 7 g NO_2 in die Lösung von 14,5 g Dimethylglyoxim in 200 g absol. Aether (SCHOLL, *B.* 23, 3499). — Flüssig. Siedep.: 222—223° (i. D.) bei 726 mm; 106,5—107,5° bei 14 mm. Löslich bei 18° in 30 Thln. Wasser; mischbar mit Alkohol u. s. w.

2. ***Succinaldehyddioxim (Pyrrolhydroxylamin)*** $\begin{matrix} CH_2.CH:N.OH \\ \dot{C}H_2.CH:N.OH \end{matrix}$. *B.* Bei 17 stündigem Kochen einer Lösung von (10 g) Pyrrol und (12 g) salzsaurem Hydroxylamin in (100 g) Alkohol (von 90%) mit (8 g) entwässertem Na_2CO_3 (CIAMICIAN, DENN-

STEDT, *B.* 17, 534; CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 1969). Aus n-Aethylpyrrol und Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1788). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Tetramethylendiamin reducirt. Mit Phenylhydrazin entsteht Succinaldehyddihydrazon. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Bernsteinsäure.

4. Methyläthylglyoxim $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_2H_5$. *B.* Aus Isonitrosomethylpropylketon und salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 170° unter Gelbfärbung. — $Na.C_5H_9N_2O_2$. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von Methyläthylglyoxim mit Natriumäthylat (SCHRAMM, *B.* 16, 2187).

Diacetat $C_9H_{14}N_2O_4 = CH_3[(C.N.OC_2H_3O)]_2.C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylglyoxim und Essigsäureanhydrid (SCHRAMM, *B.* 16, 2187. — Durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser.

Methyläthylglyoximhyperoxyd $C_5H_8N_2O_2 = \begin{matrix} CH_3 . C:N.O \\ C_2H_5.C:N.O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Methyläthylglyoxim mit rothem Blutlaugensalz oder besser einer ätherischen Lösung jenes Körpers mit NO_2 (SCHOLL, *B.* 23, 3498). — Flüssig. Siedep.: 115—116° bei 16,5 mm. Siedet nicht ganz unzersetzt an der Luft. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

5. Oxime $C_6H_{12}N_2O_2$.

1. ***Methylpropylglyoxim*** $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Isonitrosopropylaceton und salzsaurem Hydroxylamin, in wässerig-alkoholischer Lösung (SCHRAMM, *B.* 16, 2185). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Methylpropyldiketon mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2121). — Kleine, spiralig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 168°.

2. ***Propionylpropionaldioxim*** $C_2H_5.C(N.OH).CH_2.CH_2.CH:N.OH$. *B.* Aus α-Aethylpyrrol und NH_3O (ZANETTI, *G.* 21 [2] 168). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und β-Propionylpropionsäure.

3. ***Aethylsuccinaldioxim*** $OH.N:CH.CH_2.CH(C_2H_5).CH:N.OH$. *B.* Aus β-Aethylpyrrol und NH_3O (ZANETTI, *G.* 21 [2] 168). — Glänzende Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 134—135°. Schwer löslich in kaltem Aether und Benzol.

4. ***Methyllävulinaldioxim*** $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH(CH_3).CH:N.OH$. *B.* Bei 7 stündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) 2,4-Dimethylpyrrol in (10 Thln.) Alkohol (von 95%) mit (2 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid und (1 Mol.) entwässertem Na_2CO_3 (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1788). Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Kali und leitet in die, wiederholt mit Aether extrahirte, Lösung CO_2 ein. Man sättigt die Lösung mit Potasche und extrahirt sie mit Aether. — Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und α-Methyllävulinsäure $C_6H_{10}O_3$. — $Na_2.C_6H_{10}N_2O_2$. Zerfliefsliches Pulver.

XXIX. Ketone.

A. Ketone $C_nH_{2n}O = (C_nH_{2n+1})_2CO$

Wird das Hydroxyl der Säuren durch ein Alkoholradikal vertreten, so entstehen Ketone, d. h. Verbindungen von CO mit zwei Alkylen. Ist das Kohlenoxyd hierbei zweimal mit einem gleichen Alkyl verbunden, so hat man ein einfaches Keton, z. B. $CH_3.CO.CH_3$, im entgegengesetzten Falle ein gemischtes Keton, z. B. $CH_3.CO.C_2H_5$.

Die Ketone entstehen: 1. Durch Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe von der Form $R.C:CH$. Leitet man z. B. Allylen $CH_3.C:CH$, in eine wässerige Lösung von Sublimat, bei 90—95°, so erfolgt sofort Anlagerung von Wasser an den Kohlenwasserstoff (s. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}). $CH_3.C:CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} liefern bei 280° mit Essigsäure Additionsprodukte, aus welchen, durch Wasser, Ketone hervorgehen (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 [2] 504).

2. Bei der Oxydation primärer Alkohole von der Formel $R.CHR_1.CH_2.OH$. Hierbei entstehen Ameisensäure und Ketone $R.CO.R_1$. $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.OH + O_3 = CH_3.CO.$

$C_2H_5 + CH_2O_2 + H_2O$. Bei der Oxydation sekundärer Alkohole. $(C_nH_{2n+1})_2.CH(OH) + O = (C_nH_{2n+1})_2CO + H_2O$.

3. Tertiäre Alkohole, $R:C(OH)R_1$, wandeln sich, im Momente der Bildung, in Ketone um (s. Alkohole $C_nH_{2n}O$).

4. Sekundäre und sekundär-tertiäre Glykole $C_nH_{2n}(OH)_2$ liefern, beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, Ketone (s. Glykole S. 258). Tertiäre Glykole (Pinakone) werden, schon durch Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4, in ein Keton und Wasser zerlegt.

5. Bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $(CH_3.CO.O)_2Ca = (CH_3)_2CO + CaCO_3$. Apparat hierzu: Young, *Soc.* 59, 623. Glüht man ein äquivalentes Gemisch verschiedener Kalksalze, so resultirt ein gemischtes Keton. $(CH_3.CO.O)_2Ca + (C_2H_5.CO.O)_2Ca = 2CH_3.CO.C_2H_5 + 2CaCO_3$. Ist hierbei das eine Salz Calciumformiat $[(H.CO.O)_2Ca]$, so entstehen natürlich Aldehyde. Bei der Destillation der Calciumsalze entstehen stets Nebenprodukte. So erhielt (Fittig (*A.* 110, 17) aus Calciumacetat, aufser C_3H_6O, noch die Homologen C_4H_8O (Siedep.: 76°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 90—95°) und Dumasin $C_5H_{10}O$. Limpricht (*A.* 108, 183) gewann aus Calciumbutyrat, aufser Butyron $C_7H_{14}O$, noch $C_8H_{16}O$ (Siedep.: 180°), $C_{11}H_{22}O$ (Siedep.: 222°) und Friedel (*A.* 108, 122), bei der gleichen Reaktion, aufserdem C_4H_8O (Siedep.: 95°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 111°) und $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 128°). Calciumvalerianat giebt, bei der Destillation, wesentlich Valeraldehyd und wenig Keton. Seit man in der rohen Essig- und Buttersäure höhere und niedere Homologe nachgewiesen hat, mögen diese Nebenprodukte zum Theil durch Verunreinigungen der Säuren entstanden sein und sind daher gemischte Ketone. Doch auch die Calciumsalze der reinen Säuren liefern, beim Destilliren, Nebenprodukte.

Auf das Verhalten der Kalksalze organischer Säuren in der Hitze ist offenbar auch die Bildungsweise der Ketone durch trockene Destillation der Kalkverbindungen primärer Alkohole zurückzuführen (Destrem, *A. ch.* [5] 27, 7). $(C_2H_5O)_2Ca = C_3H_6O + CaO + CH_4$. Denn $(C_2H_5O)_2Ca = 2C_2H_4 + CaO + H_2O$ und $(C_2H_5O)_2Ca + 2H_2O = Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_8$.

Ketone können auch aus den Natriumsalzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ dargestellt werden, wenn man diese Salze mit den entsprechenden Säureanhydriden auf 190° erhitzt (Perkin, *Soc.* 49, 322). $CH_3.CO.ONa + (CH_3.CO)_2O = CH_3.C(ONa)(O.CO.CH_3)_2 = CO(CH_3)_2 + CO_2 + CH_3.CO_2.Na$. Erhitzt man ein Natriumsalz mit dem Anhydride einer anderen Säure, so resultiren gemischte Ketone. So erhält man durch Erhitzen von Natriumacetat mit Buttersäureanhydrid auf 190° die Ketone $CH_3.CO.C_3H_7$ und $CO(C_3H_7)_2$. Die Bildung des Butyrons $CO(C_3H_7)_2$ erklärt sich daraus, dass das Natriumacetat vom Buttersäureanhydrid theilweise in Natriumbutyrat umgewandelt wird.

Säuren $C_nH_{2n}O_2$ von höherem Molekulargewichte liefern, beim Erhitzen mit P_2O_5, Ketone (Kipping, *Soc.* 57, 532). $2C_6H_{13}.CO_2H = (C_6H_{13})_2CO + CO_2 + H_2O$.

6. Säurechloride $C_nH_{2n-1}OCl$ entwickeln, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, Salzsäure und liefern Produkte, die, beim Behandeln mit Wasser, Ketone abscheiden (Hamonet, *Bl.* 50, 357). $2C_2H_5.COCl + FeCl_3 = C_2H_5.CO.C_2H_4.COCl_2.FeCl_2 + HCl$ und $C_2H_5.CO.C_2H_4.COCl_2.FeCl_2 + H_2O = C_2H_5.CO.C_2H_5 + CO_2 + FeCl_3 + HCl$.

7. Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle (Freund, *A.* 118, 1). $2C_nH_{2n+1}.COCl + Zn(C_nH_{2n+1})_2 = 2(C_nH_{2n+1})_2.CO + ZnCl_2$. Doch muss das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser zerlegt werden, weil sonst tertiäre Alkohole entstehen. Es erfolgt nämlich zunächst Addition des Säurechlorides an das Zinkalkyl und erst später Austausch des Chlors gegen Alkyl. Wartet man diese zweite Phase der Reaktion nicht ab, so erhält man, bei der Zerlegung des Additionsproduktes durch Wasser, ein Keton. $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$ und $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_2.CO + HCl + ZnO + CH_4$. Ist im Additionsprodukt das Chlor gegen Alkyl ausgetauscht, so wird, beim Zerlegen mit Wasser, ein tertiärer Alkohol erhalten. Die Darstellung der Zinkalkyle kann übrigens umgangen werden, wenn man Zinknatrium, Alkyljodid und Säureanhydrid benutzt (Saytzew, *Z.* 1870, 104).

8. Bei der Oxydation der tertiären Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$. — $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H + O = (C_3H_7)_2CO + CO_2 + H_2O$.

9. Die β-Ketoncarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (oder deren Ester) zerfallen, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser, in Alkohol, CO_2 und Ketone. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3.CO.CH_3$.

10. Die Alkalisalze β-halogenisirter α-Oxysäuren (mit sekundärem Alkyl) liefern, beim Kochen mit Wasser, Ketone. $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2Na = (CH_3)_2CO + NaCl + CO_2$.

11. Die Alkylderivate der Acetondicarbonsäure zerfallen, beim Kochen mit Alkalien oder mit verd. Säuren, in CO_2 und Alkylderivate des Acetons. $CO_2H.CH_2.CO.CHR.CO_2H = 2CO_2 + CH_3.CO.CH_2.R$.

12. Diketone — $CO.CH_2.CO$ — zerfallen, durch Kalilauge, in ein Keton und eine Säure. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + KOH = CH_3.CO.CH_3 + CH_3.CO_2K$.

13. Durch Erhitzen von Natriumalkoholaten, in Gegenwart von Salzen, in einem Strome von Kohlenoxyd können Ketone (gesättigte und ungesättigte) gebildet werden. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat werden die Ketone $C_9H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$ (?) erhalten. Ebenso aus Natriumisoamylat und NaOH die Ketone $C_{14}H_{28}O$ und $C_{14}H_{26}O$; aus Natriumisovalerianat und Natriumäthylat die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) u. a. (GEUTHER, *A.* 202, 288).

Die niederen Homologen der Ketone sind unzersezt siedende, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die höheren Homologen (von $C_{13}H_{26}O$ an) sind fest und krystallisirbar. Die Ketone sind isomer mit den Aldehyden und haben viele Eigenschaften mit diesen gemein. (Man kann die Ketone als Aldehyde betrachten, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl vertreten ist. Bei der Ameisensäure fällt der Aldehyd mit dem Keton zusammen). Wie die Aldehyde verbinden sich viele Ketone mit Alkalidisulfiten zu schwerlöslichen Verbindungen, jedoch nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten (GRIMM, *A.* 157, 262). Diese Verbindungen zeigen ein den analogen Aldehydverbindungen durchaus analoges Verhalten. Durch PCl_5 wird in den Ketonen der Sauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgewechselt. Durch Natriumamalgam (und Wasser) gehen die Ketone in sekundäre Alkohole über. Hierbei entstehen aber zugleich tertiäre Glykole (Pinakone). $2(C_nH_{2n+1})_2.CO + H_2 = (C_nH_{2n+1})_2.C(OH).C(OH).(C_nH_{2n+1})_2$. Chlor und Brom wirken auf Ketone substituirend.

Salpetrige Säure erzeugt Isonitroderivate. Man stellt diese Körper dar durch Vermischen des Ketons mit etwas Isoamylnitrit und ein wenig HCl. Ist die Reaktion eingetreten und die gelbe Färbung verschwunden, so kühlt man ab und setzt den Rest der theoretischen Menge Isoamylnitrit allmählich hinzu, indem man vor jedem neuen Zusatz wartet, bis die gelbe Färbung verschwunden ist. Ueberschuss an Isoamylnitrit ist zu vermeiden. Dann versetzt man mit verd. Natronlauge und schüttelt die alkalische Lösung mit Aether aus. Man säuert hierauf mit Essigsäure oder sehr verd. HCl an und schüttelt mit Aether aus (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 527). Isonitrosoketone entstehen auch leicht durch Behandeln von alkylirten Acetessigestern mit salpetriger Säure (und überschüssigem Kali). $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CO_2 + CH_3.CO.C(N.OH)CH_3 + C_2H_5.OH$. Die Isonitrosoketone liefern, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, zweisäurige, flüchtige Basen $C_nH_{2n-4}N_2$. Während alle Isonitrosoketone sich mit Alkalien verbinden, liefert aber nur das erste Glied — das Isonitrosodimethylketon — ein Silbersalz. Die Lösung der Isonitrosoketone in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Die Isonitrosoketone verbinden sich direkt mit Alkalidisulfiten zu Salzen von Imidosulfonsäuren, welche, durch Kochen mit verd. H_2SO_4, in NH_3, H_2SO_4 und Diketone (s. d.) zerfallen. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 zerfallen die Isonitrosoketone in Hydroxylamin und Diketone.

Beim Behandeln von Ketonen mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Dinitroderivate der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Propion $(C_2H_5)_2CO$ liefert Dinitroäthan, Butyron $(C_3H_7)_2CO$ — Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503).

Cyanderivate der Ketone entstehen beim Behandeln der Dinitrile $(C_nH_{2n+1}.CN)_2$ mit Salzsäure. $CH_3.C(NH).CH_2.CN + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CN + NH_3$. Jene Kondensationsprodukte der Nitrile können als Imidoderivate der ω-Cyanketone aufgefasst werden.

Die Acetone verbinden sich, ebenso wie die Aldehyde, aber etwas langsamer, mit Merkaptanen, unter Wasseraustritt (BAUMANN, *B.* 18, 887; 19, 2803). Man erhält die Verbindungen durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch von Keton und Merkaptan. $(CH_3)_2CO + 2C_2H_5.SH = (CH_3)_2.C(S.C_2H_5)_2 + H_2O$. Die erhaltenen Verbindungen — Merkaptole — sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und sehr beständig gegen Alkalien und verdünnte Mineralsäuren. Durch $KMnO_4$, in Gegenwart von etwas H_2SO_4, werden die Merkaptole oxydirt, und zwar nehmen sie zwei Atome Sauerstoff für jedes Schwefelatom auf. $(C_2H_5S)_2.C(CH_3)_2 + O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.C(CH_3)_2$. Die entstandenen Sulfone zeichnen sich durch große Beständigkeit aus (BAUMANN, *B.* 19, 2807).

Aethylhaltige Sulfone $R_2.C(SO_2R.)(SO_2.C_2H_5)$ oder $C_2H_5.R.C(SO_2.R)$ wirken schlafbringend, und zwar um so stärker, je mehr Aethylgruppen vorhanden sind (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 68). Auch Aldehydderivate $C_2H_5.CH.(SO_2.R)_2$ oder $R.CH(SO_2R_1)(SO_2.C_2H_5)$ wirken hypnotisch. Dagegen sind $(CH_3.SO_2)_2.C(CH_3)$, $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$, $C_2H_5.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.C_2H_5$ wirkungslos.

In Gegenwart von Cl_2 oder Salzsäuregas verbinden sich die Ketone mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 482). $CH_3.CO.CH_3 + 2SH.CH_2.CO_2H = (CH_3)_2.C(S.CH_2.CO_2H)_2 + H_2O$. Die erhaltenen Verbindungen verlieren oberhalb des Schmelzpunktes CO_2 und $CH_3.SH$. Beim Kochen mit konc. HCl zerfallen sie in Thioglykolsäure und Ketone.

In Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (und absolutem Aether) verbinden sich die Ketone von der Formel $R.CO.CH_3$ und $R.CO.CH_2.R$ mit Ameisenester zu Aldehyden der Ketonsäuren. $C_3H_7.CO.CH_3 + CHO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa = C_3H_7.CO.CHNa.CHO + 2C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Ketonen und Estern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen Diketone $C_nH_{2n-2}O_2$. Aus einem Gemisch von Ketonen, Chloressigsäureester und Zink resultiren Ester tertiärer β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ (s. S. 538).

Ammoniak wirkt schwerer auf Ketone ein, als wie auf Aldehyde.

Beim Versetzen der Ketone mit wässeriger Hydroxylaminlösung entstehen Acetoxime (s. d.). $(CH_3)_2.CO + NH_2.OH = (CH_3)_2.C:N.OH + H_2O$. Die Isonitrosoketone reagiren in gleicher Weise mit Hydroxylamin, und zwar setzen sie sich bereits mit salzsaurem Hydroxylamin um, während die gewöhnlichen Ketone nur mit freiem Hydroxylamin in Wechselwirkung treten. Es entstehen hierbei Homologe des Glyoxims OH.N:CH.CH:N.OH (s. S. 970).

Ganz wie die Aldehyde verbinden sich auch die Ketone mit 1 und $^1/_2$ Mol. Hydrazin. $R.CO.R_1 + N_2H_4 = RR_1C:N.NH_2 + H_2O$; — II. $2R.CO.R_1 + N_2H_4 = RR_1C:N.N:CRR_1 + 2H_2O$.

Die Ketone verbinden sich leicht mit Phenylhydrazin. So entsteht z. B. aus Phenylhydrazin und Aceton das ölige Acetonphenylhydrazin. $C_6H_5.N_2H_3 + CO(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.H.C(CH_3)_2 + H_2O$. Die erhaltenen Verbindungen sind unzersetzt flüchtig im Vakuum, beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren wieder in Ketone und Hydrazine zerlegt. Ketone verbinden sich auch mit sekundären Hydrazinen (z. B. Dimethylhydrazin). Dies Verhalten dient auch zur quantitativen Bestimmung der Ketone, ganz wie bei den Aldehyden (s. auch Dimethylaceton). Wie Ketone verhalten sich auch Diketone und Ketonsäuren (Brenztraubensäure, Acetessigäther) gegen Hydrazine (E. Fischer, *B.* 16, 661).

Ganz wie die Aldehyde, verbinden sich auch die Ketone mit (genau 1 Mol.) Blausäure (in 20—30procentiger, wässeriger Lösung) zu Nitrilen von Oxysäuren. $(CH_3)_2CO + HCN = (CH_3)_2.C(OH).CN$. Diese Nitrile nehmen sehr leicht Ammoniak auf und bilden Nitrile von Aminosäuren. $(CH_3)_2.C(OH).CN + NH_3 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN + H_2O$.

Sehr scharf unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Ketone reduciren nicht eine ammoniakalische Silberlösung. Chromsäurelösung wirkt zwar oxydirend ein, aber langsam und unter Bildung von Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, als im angewandten Keton. (Man wendet am besten ein Gemisch von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 und 10 Thln. H_2O an.) Je gröfser das Molekulargewicht eines Ketons ist, um so schwieriger wirken Oxydationsmittel ein (Hercz, *A.* 186, 270). Im Allgemeinen verläuft die Reaktion so, dass das kohlenstoffärmere Alkyl beim CO bleibt, während das andere Alkyl in eine Säure mit gleichviel C-Atomen übergeht. $C_5H_{11}.CO.CH_3 + O_3 = C_5H_{10}O_2 + CH_3.CO_2H$. Doch hängt hier alles von der Konstitution des Alkyls ab (Popow, *A.* 161, 285). Sind die mit dem CO (Carbonyl) verbundenen C-Atome mit einer ungleichen Anzahl von Wasserstoffatomen vereinigt (unsymmetrische Ketone), so bleibt das H-reichere C-Atom beim Carbonyl. Das andere Alkyl oxydirt sich weiter: ist es ein primäres Alkyl, so geht es in die Säure mit gleichem C-Gehalt über. Ist das zweite Alkyl ein sekundäres, so geht es zunächst in ein Keton über, das dann weiterer Oxydation unterliegen kann.

$$CH_3.CO \,\vdots\, CH_2.CH_3 + O_3 = CH_3.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$
$$CH_3.CH_2.CO \,\vdots\, CH(CH_3)_2 + O_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + (CH_3)_2.CO.$$

Ist das zweite Alkyl ein tertiäres oder aromatisches, so bleibt es stets mit dem Carbonyl verbunden:

$$CH_3 \,\vdots\, CO.C(CH_3)_3 + O_3 = (CH_3)_3.C.CO_2H + CH_2O_2 \text{ (resp. } CO_2).$$
$$CH_3.CO.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_2O_2.$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + C_6H_5.CO_2H.$$

Bei der Oxydation von Aethylisobutylketon entstehen wesentlich Essigsäure und Isovaleriansäure. $CH_3.CH_2 \,\vdots\, CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + O_3 = CH_3.CO_2H + CO_2H.CH_2.CH(CH_3)_2$. Daneben werden Propionsäure und Isobuttersäure gebildet. Aethylpropylketon $C_2H_5.CO.C_3H_7$ liefert Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Aus Propylisobutylketon entstehen Propionsäure und Isovaleriansäure. Die Popow'sche Regel ist daher nicht allgemein giltig; bei der Oxydation bleibt einmal das kohlenstoffärmere und dann das kohlenstoffreichere Alkyl beim CO (Wagner, *J. pr.* [2] 44, 300). Beide Spaltungen erfolgen übrigens niemals in gleichem Mafse: immer überwiegt die Oxydation in der einen Richtung. Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$ entstehen auf

1 Mol. Essigsäure und Isobuttersäure je 4 Mol. Aceton $(CH_3)_2CO$ und Propionsäure. Es hängt hier alles ab von der Natur des Alkyls in den Ketonen. Da Methyl CH_3 und Phenyl C_6H_5 besonders schwer oxydirbar sind, so bleiben eben, bei der Oxydation methyl- oder phenylhaltiger Ketone, diese Radikale mit dem Carbonyl CO verbunden. Ein sekundäres Radikal R_2CH oxydirt sich leichter als ein primäres $R.CH_2$. Je kohlenstoffreicher ein Alkyl ist, um so schwerer wird es meistens oxydirt (G. WAGNER; vgl. oben). Bei den Oxydationen lagert sich zunächst Sauerstoff an den Wasserstoff an, und dann erfolgt eine Spaltung durch Wasser. I. $CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + O = CH_3.CH_2.CO.C(OH)(CH_3)_2$. — II. $CH_3.CH_2.CO.C(OH)(CH_3)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CO_2H + OH.CH(CH_3)_2$. Der gebildete Alkohol wird dann weiter oxydirt: $OH.CH(CH_3)_2 + O = CO(CH_3)_2 + H_2O$. Andererseits lagert sich, aber in viel geringerer Menge, der Sauerstoff auch an ein anderes Wasserstoffatom. $CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + O + H_2O = CH_3.CH(OH).CO.CH(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2.CH.CO_2H + CH_3.CH_2.OH$ und $CH_3.CH_2.OH + O_2 = CH_3.CO_2H + H_2O$. Bei der Oxydation der Ketone ist aber auch die Temperatur von Einfluss (s. Methylbutylketon).

Nachweis von Ketonen durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung: BITTÓ, *A.* 267, 374.

Oxyketone $C_nH_{2n-1}O.OH$ s. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Nomenklatur. Die Ketone erhalten denselben Namen wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, unter Zufügung der Endsilbe „on". Ketone, in denen die Gruppe CO zweimal vorkommt (Diketone), erhalten die Endsilbe „dion" u. s. w.

$CH_3.CH_2.CH_3$ Propan — $CH_3.CO.CH_3$ Propanon — $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_3$ (6 5 4 3 2 1; CH_3 an C 2) 2-Methyl-3-Hexanon — $CH_3.CO.CO.CH_3$ (4 3 2 1) 2, 3-Butandion

$CH_3.CO.CH.C_2H_5$ (mit $CO.CH_3$ an CH) 3-Aethanoyl-2-Pentanon.

I. Dimethylketon (Aceton, Propanon) $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$. *V.* Findet sich spurenweise im normalen Harne, im Kuh-, Hunde- und Katzenharn; in Exsudaten und Transsudaten, im menschlichen Blut (JACKSCH, *H.* 6, 554). Tritt in größerer Menge in pathologischen Fällen auf, so bei hohem, kontinuirlichem Fieber (Acetonurie) bei Diabetes mellitus (PETTERS, KAULICH, BETZ, *J.* 1851, 805), neben Weingeist (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 362). — *B.* Wurde schon von BECHER, LEMERY, ROUELLE, STAHL u. s. w. bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze beobachtet, aber erst von LIEBIG (*A.* 1, 225) und DUMAS (*A. ch.* [2] 49, 208) richtig analysirt. Bei der trockenen Destillation der Citronensäure (ROBIQUET, *Berz. Jahresb.* 18, 502). Bei der trockenen Destillation des Holzes (daher im rohen Holzgeist) (VÖLCKEL, *A.* 80, 310). Bei der Oxydation der Citronensäure mit Uebermangansäure (PÉAN, *J.* 1858, 585). Bei der Destillation von Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 279). Aus 2-Monobrompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ mit HgO und Essigsäure bei 100° (LINNEMANN, *A.* 138, 125), oder aus 2-Brompropylen und 20 Vol. H_2O bei 190°; aus Propylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr$ und 6 Vol. H_2O bei 180°. Propylenchlorid, mit 20 Vol. H_2O auf 210° erhitzt, giebt Aceton und Propionaldehyd (LINNEMANN, *A.* 161, 58). 2-Chlorpropylen wird von koncentrirter H_2SO_4, unter Entwickelung von HCl, absorbirt. Destillirt man das Produkt mit Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 365). I. $CH_3.CCl:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3.C(SO_4H):CH_2 + HCl$. — II. $CH_3.C(SO_4H):CH_2 + H_2O = CH_3.C(OH):CH_2 + H_2SO_4$. — III. $CH_3.C(OH):CH_2 = CH_3.CO.CH_3$. Aceton entsteht, neben Mesitylen, beim Destilliren der Lösung von Allylen $CH_3.C:CH$ in koncentrirter H_2SO_4 mit Wasser (SCHROHE, *B.* 8, 367). Beim Einleiten von Allylen in eine wässerige Sublimatlösung bei 90—95° (KUTSCHEROW, *B.* 17, 15). $2C_3H_4 + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2 + 6HCl = 2C_3H_6O + 6HgCl_2 + H_2O$. Aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (FREUND, *A.* 118, 11). — *D.* Durch Destillation von Baryumacetat; Calciumacetat muss höher erhitzt werden und liefert daher Nebenprodukte. — Vom Holzgeist trennt man das Aceton durch Destilliren über $CaCl_2$ oder besser durch Darstellung von Acetonnatriumdisulfit. Man kann auch den Holzgeist an eine Säure (Oxalsäure, Benzoësäure) binden. Chamäleonlösung ist, in der Kälte, ohne Wirkung auf Aceton und kann daher zur Reinigung des Acetons benutzt werden (PÉAN). Rohes, säurehaltiges Aceton wird mit Potaschelösung geschüttelt, nöthigenfalls filtrirt, destillirt und über $CaCl_2$ entwässert.

Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3° (REGNAULT), 56,53° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 212). Kritische Temperatur: 234,4° (SCHMIDT, *A.* 266, 290). Spec. Gew. = 0,8144 bei 0°; 0,79945 bei 13,9° (KOPP, *A.* 64, 214); = 0,81858 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 675. Spec. Gew. = 0,7920 bei 19,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 172.

Spec. Gew. = 0,7506 bei 56°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102); bei 15° = 0,79726; bei 25° = 0,78630; spec. Gew. des wasserhaltigen Acetors bei 15°, 20°, 25°: KRUG, *Fr.* 32, 106. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte; a^2 = 5,189 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Molekularbrechungsvermögen = 25,52 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässerigen Lösung durch $CaCl_2$ u. s. w. ausgeschieden. Beim Durchleiten von Acetondämpfen durch ein hellrothglühendes Rohr entstehen CO, CH_4, C_2H_4, Wasserstoff, etwas Acetylen und eine Spur Naphtalin (BARBIER, ROUX, *Bl.* 46, 269). $2C_3H_6O = 2CO + 2CH_4 + C_2H_4$. Beim Ueberleiten über glühenden Aetzkalk entstehen Ameisen- und Essigsäure. Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein Gemenge von Ag_2O und Wasser bei 100° (LINNEMANN). Mit stark erhitztem $ZnCl_2$ in Berührung, entstehen Gase (wenig C_2H_4, C_3H_6 ...), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, *Bl.* 32, 422). Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Wasserstoff, CO, C_3H_6 und etwas Acetylen (JAHN, *M.* 1, 691). Chromsäure (oder $KMnO_4$ — HERCZ, *A.* 186, 259) oxydirt zu Essigsäure und Ameisensäure (resp. CO_2). Bei mehrmonatlichem Stehen mit verd. HNO_3 entstehen Oxyisobuttersäure, Oxalsäure, CO_2, HCN und Essigsäure (NEWBURY, ORNDORFF, *Am.* 12, 518; HELL, KITROSKY, *B.* 24, 984). Beim Destilliren von Aceton mit Chlorkalk entsteht Chloroform. Ebenso entsteht mit Brom und Kalilauge Bromoform (und Essigsäure) und mit Jod und Kalilauge Jodoform. Liefert mit PCl_3, in Gegenwart von $AlCl_3$, das Chlorid der diacetonylphosphinigen Säuren. Liefert mit PCl_3 Diacetonphosphorchlorür (siehe Phosphorverbindungen). PCl_5 erzeugt 2,2-Dichlorpropan und 2-Chlorpropylen. Ebenso wirkt PCl_3Br_2 unter Bildung von $CH_3.CBr_2.CH_3$. P_2S_3 erzeugt Duplothioaceton $(C_3H_6S)_2$; gelbes Schwefelammoninm liefert, in der Kälte, Duplodithioaceton $(C_3H_6S_2)_2$. Beim Einleiten von H_2S in ein Gemisch aus Aceton und konc. HCl entstehen Trithioaceton $(C_3H_6S)_3$ und Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$. Aceton verbindet sich mit N_2O_3 zu Isonitrosodiacetonnitrat $C_6H_{10}NO_2.NO_3$. In Gegenwart von Wasser wird Aceton von Natrium zu Isopropylalkohol und Pinakon $C_6H_{12}(OH)_2$ reducirt. Gieſst man, mit absoluten Aether verdünntes, Aceton auf fein zertheiltes und unter absol. Aether befindliches Natrium, so scheidet sich ein sehr unbeständiges Salz $Na.C_3H_5O$ aus, das, mit Wasser, sofort Aceton regenerirt (FREER, *Am.* 12, 355). Verhalten des Acetons gegen Ammoniak und Basen siehe unter Ammoniakabkömmlinge des Acetons. Beim Erhitzen von Aceton mit festem Salmiak auf 265° entsteht etwas s-Trimethylpyridin $(CH_3)_3.C_5H_2N$. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 210° entstehen eine Base $C_8H_{15}N$ und zwei Basen $C_{10}H_{19}N$ (s. Coniceïn).

Wasserentziehende Mittel wirken leicht auf Aceton ein. Lässt man Aceton mit ungelöschtem Kalk einige Wochen stehen, so erhält man Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$ (FITTIG, *A.* 110, 32). Ebenso wirken Zinkalkyle (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 245; PAWLOW, *A.* 188, 128) und Chloraluminium (LOUISE, *Bl.* 39, 522). Am leichtesten werden diese Körper erhalten, wenn mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton einige Tage stehen bleibt. Hierbei entstehen gleichzeitig Xyliton und Dixyliton. — Beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit KCN und Alkohol entstehen Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$, Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ und das Nitril der Phoronsäure $C_{11}H_{16}O_4$ (PINNER, *B.* 14, 1070; 15, 576). Beim Destilliren von Aceton mit koncentrirter Schwefelsäure geht Mesitylen C_9H_{12} über.

$$\text{I. } 2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O. \quad \text{— II. } 3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O.$$
$$\text{III. } 3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure, unter Abkühlen, soll eine einbasische Mesitylschwefelsäure $C_3H_5.SO_3H$ entstehen, die, beim Erhitzen mit Kali, Mesityloxyd liefert (HLASIWETZ, *J.* 1856, 487). Nach KANE (*P.* 44, 479) entsteht beim Mischen, ohne abzukühlen, von 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. Vitriolöl die Mesitylschwefelsäure $C_6H_{10}O.H_2SO_4$, deren Kalksalz $C_6H_{10}O.CaSO_4 + H_2O$ in kleinen Krystallen anschieſst. Wendet man auf 1 Vol. Aceton 2 Vol. H_2SO_4 an, so resultirt die Uebermesitylschwefelsäure $C_3H_6O.H_2SO_4$, deren Kalksalz $C_3H_6O.CaSO_4$ zerflieſsliche Körner und kleine Säulen bildet. Beim Destilliren von Aceton mit Phosphor und Jod soll eine mesitylunterphosphorige Säure entstehen, deren Baryumsalz $(C_3H_6PO_2)_2Ba$ in Körnern krystallisirt (KANE, *J. pr.* 15, 141). Durch Vermischen von Aceton mit glasiger Phosphorsäure entsteht nach KANE (*J. pr.* 15, 144) eine Mesitylphosphorsäure, deren Natriumsalz $Na.C_3H_6PO_4 + 2^1/_2H_2O$ in dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirt.

Aus Aceton, Oxaläther und Natriumäthylat entsteht Acetbrenztraubensäureester $C_5H_5O_4.C_2H_5$ und, bei Anwendung der doppelten Menge Aceton, Oxalyldiaceton $C_2O_2(CH_2.CO.CH_3)_2$. Salzsäuregas, in ein Gemisch von Aceton und Bittermandelöl geleitet, erzeugt Dibenzylidenaceton $(C_8H_7)_2.CO$. Aceton verbindet sich, selbst bei 150° nicht mit Choroform. Setzt man aber dem Gemisch festes Aetzkali zu, so wird sofort das Additionsprodukt $CHCl_3.C_3H_6O$ (s. S. 978) gebildet. Ebensolche Verbindungen entstehen aus $CHBr_3$ oder CCl_4, Aceton und Kali (WILLGERODT, *B.* 14, 2451).

Nachweis des Acetons. Man versetzt mit Kalilauge und Jod, wobei Jodoform ausfällt. Enthält die zu untersuchende Substanz Alkohol, so verwendet man Ammoniak und eine Lösung von Jod in NH_4J (GUNNING, *Fr.* 24, 147). — Man gießt die acetonhaltige Flüssigkeit in Sublimatlösung, die vorher mit alkoholischem Kali bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt worden ist, und schüttelt stark um. Die filtrirte Lösung ist, bei Gegenwart von Aceton, quecksilberhaltig (Nachweis durch $SnCl_2$ oder Schwefelammonium), weil Aceton, in Gegenwart von Kali, HgO löst (REYNOLDS; GUNNING, *Fr.* 24, 148). — Nachweis durch Nitroprussidnatrium: *Fr.* 24, 148, 150. — Nachweis durch Bildung von Indigo, unter Zusatz von o-Nitrobenzaldehyd: PENZOLDT, *Fr.* 24, 149.

Quantitative Bestimmung des Acetons. Man bestimmt das optische Drehungsvermögen der Lösung einer gewogenen Menge Weinsäure in Aceton. Ist x = dem Procentgehalt an Aceton, so ist $[\alpha]_D = 1,402 - 0,0145.x$ (PŘIBRAM, *M.* 9, 489). Oder man bestimmt das Drehungsvermögen einer Lösung von wasserfreier Glykose im Aceton (PŘIBRAM, *B.* 21, 2601). Es ist dann $[\alpha]_D = 16,587 + 0,026.x$. — Man vermischt die Lösung von 0,1—0,5 g Aceton mit einer genau gewogenen Menge (n g) von Phenylhydrazinhydrochlorid in geringem Ueberschuss und (1,5 . n g) krystallisirtem Natriumacetat, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten übergießt man einen Theil der Lösung mit FEHLING'scher Lösung und misst den entwickelten Stickstoff (STRACHE, *M.* 12, 530; 13, 313). Ist g das Gewicht der Substanz, v das Vol. des entwickelten Stickstoffs bei 0° und 760 mm, so ist die Menge des Acetons = (160.g—2 v). 0,002 595 g. — Man verwandelt das Aceton (durch Kalilauge und Jodlösung) in Jodoform s. S. 220.

Bestimmung von Aceton im Holzgeist s. S. 220.

Verbindungen des Acetons. $C_3H_6O.KOH$. Krystallinisch. Unbeständig (VAUBEL, *J. pr.* [2] 43, 599). — Acetonquecksilberoxyd $2C_3H_6O.3HgO$. *B.* Man versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysirt die filtrirte Flüssigkeit und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, *Z.* 1871, 254). Entsteht auch beim Auflösen von HgO in Aceton (KUTSCHEROW, *B.* 17, 20). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung des Körpers gelatinirt auch beim Erhitzen oder Stehen. Wird durch HCl in Aceton und $HgCl_2$ zerlegt. Giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag, $2C_3H_6O.3HgO.nHgCl_2$. — Verbindung mit $CaCl_2$. Gepulvertes $CaCl_2$ und Aceton werden zuerst breiig, erwärmen sich dann und bilden eine trockene Masse, die bei 100° nichts abgiebt. Erst auf Zusatz von Wasser lässt sich bei 80—83° Aceton abdestilliren (HLASIWETZ, *J.* 1850, 394).

Acetonchlorplatin $C_6H_{10}O.PtCl_2$ erhielt ZEISE (*A.* 33. 29) in gelben Krystallen beim Behandeln von Aceton mit Platinchlorid. (Ist vielleicht eine Verbindung des Mesityloxydes.)

Acetonhydrofluorid $C_3H_6O.HFl$. Siedep.: 55° (LANDOLPH, *Bl.* 40, 302). — Acetondihydrofluorid $C_3H_6O.2HFl$. Siedep.: 12—15° (LANDOLPH).

Borsäureaceton $C_3H_6O(BHO)_2$. *B.* Entsteht, neben Fluorborsäureaceton und Kohlenwasserstoffen (C_9H_{14} [?] — Siedep.: 162—165° und C_9H_{18} [?] — Siedep.: 130°), beim Sättigen von Aceton mit Fluorborgas und Destilliren des Produktes (LANDOLPH, *B.* 12, 1582). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 50°. Raucht stark an feuchter Luft. Brennt mit grüner Flamme. Zerfällt mit Wasser sofort unter Abscheidung von Borsäure.

α-Fluorborsäureaceton $C_3H_6O . H_3Fl_3B_4O_4$. *B.* Aus BFl_3 und Aceton (LANDOLPH). — Siedep.: 120—122°. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Verhält sich wie Borsäureaceton.

β-Fluorborsäureaceton $C_3H_6O.H_3Fl_3B_4O_4$. *B.* Aus BFl_3 und Aceton (LANDOLPH). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 90—92°. Verhält sich gegen Wasser u. s. w. wie Borsäureaceton.

Aceton liefert mit Phosphoniumjodid ein öliges Gemenge der **Verbindungen** $(C_3H_6O)_2.PH_4J$ und $(C_3H_6O)_3.PH_4J$ (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 56).

Aceton und Alkalidisulfite. $C_3H_6O + NH_4.HSO_3$. Blättchen (STÄDELER, *A.* 111, 307). — $C_3H_6O.NaHSO_3$. *D.* Man schüttelt Aceton mit einer koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit (LIMPRICHT, *A.* 93, 238). — Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. — $C_3H_6O.KHSO_3$ (LIMPRICHT).

Acetonchloroform $C_4H_7Cl_3O$. Existirt in zwei Modifikationen. a. ***Flüssiges Acetonchloroform*** $ClO.C(CH_3)_2.CHCl_2$ (?). *D.* In ein abgekühltes Gemisch von 500 g Aceton und 100 g $CHCl_3$ trägt man, innerhalb 2 Tagen, allmählich 300—350 g gepulvertes Kali ein. Nach 1½ Tagen filtrirt man ab und wäscht den Rückstand mit Aether. Alle Filtrate werden abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 362). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 170°. Polymerisirt (?) sich rasch am Licht.

Geht an feuchter Luft oder in Wasser gegossen in die feste Verbindung über. Zerstört organisirte Körper. Sehr giftig. Liefert mit PCl_5 einen Körper $C_4H_6Cl_2O$.

Körper $C_4H_6Cl_2O$. *B.* Beim Erwärmen von flüssigem Acetonchloroform mit PCl_5 (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 371). — Flüssig. Siedep.: 151°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether. Sehr beständig.

b. ***Festes Acetonchloroform*** $HO.C(CH_3)_2.CCl_3 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht aus dem flüssigen Acetonchloroform durch Aufnahme von Wasser (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 364; vgl. W., B. 14, 2451; 16, 1585). — Campherartig riechende Krystalle. Schmelzp.: 96—97°; Siedep.: 167°. Scheidet sich aus Lösungen mit $^1/_2H_2O$ aus und schmilzt dann schon bei 80—81°. Bei der Destillation für sich entweicht das Krystallwasser; ebenso beim Behandeln mit CS_2, $CHCl_3$ . . . Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Krystalle rotiren sehr lebhaft, wenn sie auf Wasser geworfen werden. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Lichtbeständig. Ist reaktionsfähiger als die flüssige Modifikation. Löst und zersetzt sich in kaltem Vitriolöl. Reducirt langsam ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Zerfällt, durch festes KOH oder beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in HCl und Oxyisobuttersäure. Liefert mit Benzol, in Gegenwart von $AlCl_3$, die Alkohole $C_{10}H_{12}Cl_2O$, $C_{16}H_{17}ClO$, $C_{22}H_{22}O$ und Tetraphenylisobutan $C_{28}H_{26}$ (?) (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 368). Ebenso verhalten sich Toluol und Xylol gegen Acetonchloroform und $AlCl_3$. Liefert mit PCl_5 Acetonchloroformäther $C_8H_{12}Cl_6O_4$ und Tetrachlorisobutan $(CH_3)_2CCl.CCl_3$. Mit PBr_5 entsteht $(CH_3)_2CBr.CCl_3$. Mit Natriumamalgam entstehen wenig Trimethylcarbinol und α-Oxyisobuttersäure; mit Zink und Salzsäure entsteht hauptsächlich Trimethylcarbinol, mit Zink und Eisessig: Trimethylcarbinolacetat. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Chlorhydroxylätherpropionsäure $C_6H_9ClO_6$ (s. Säure $C_6H_{10}O_7$). Trägt man Acetonchloroform in Kaliumanilin ein, so entsteht Phenylcarbylamin $C_6H_5.NC$ und Aceton. Natriumäthylat + Acetessigester erzeugen Oxyisopropyl-β-Chlorglutarsäuremonoäthylester $C_8H_{12}ClO_5.C_2H_5$ und Oxyisobutyryltriacetsäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_7(C_2H_5)_2$.

Acetonchloroformäther $C_8H_{12}Cl_6O = [(CH_3)_2.C(CCl_3)]_2O$. *B.* Entsteht, neben $C_4H_6Cl_4$, aus Acetonchloroform und PCl_5 (WILLGERODT, DÜRR, *B.* 20, 539). — Flüssig. Siedep.: 156°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Aetherisobutyryltrichlorid-Isobuttersäuretriäthylester $CCl_3(CH_3)_2.C.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Mit Benzol und $AlCl_3$ entsteht Tetramethylhexaphenyläthyläther $(C_{22}H_{21})_2O$.

Acetyloxyisobuttersäuretrichlorid $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2H_3O.OC(CH_3)_2.CCl_3$. *B.* Aus Acetonchloroform mit (1 Mol.) Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] 39, 285). — Flüssig. Siedep.: 191°.

Chloralaceton $C_5H_7Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 15 stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von (3,2 g) Aceton mit (8 g) Chloral und (8 g) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 25, 794). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwer in Ligroïn.

Acetonaloxyisobuttersäure $[(CH_3)_2.C(CO_2H)O]_2.C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetonchloroform und anderen Körpern, beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und $CHCl_3$ mit KOH (WILLGERODT, *B.* 15, 2309). Durch Vermischen von Acetonchloroform mit Aceton und gepulvertem Kali (WILLGERODT, *B.* 20, 2445). — *D.* Man vermischt 1 Mol. Aceton mit 1 Mol. $CHCl_3$, giebt das gleiche Vol. Alkohol hinzu, kühlt auf 0° ab und fügt die eiskalte, alkoholische Lösung von (6 Mol.) KOH hinzu. Man kühlt anfangs ab, erwärmt dann auf 60—70° und übersättigt mit HCl, sobald die Entwickelung von CO aufhört. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat wie Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit PbO neutralisirt (ENGEL, *Bl.* 47, 499). — Flüssig. Siedep.: 197° (W.). Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, Oxyisobuttersäure. $C_{11}H_{20}O_6 + H_2O = 2C_4H_8O_3 + CO(CH_3)_2$. — $Ca.C_{11}H_{18}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Säulen (W., *B.* 20, 2447). — $Ba.C_{11}H_{18}O_6 + {}^1/_2H_2O$. Krystallisirt, bei langem Stehen der verd. wässerigen Lösung, in feinen Nädelchen (W.). — $Zn.C_{11}H_{18}O_6 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schmilzt bei 100°; verliert bei 140° das Krystallwasser (E.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in feinen Schüppchen (W.). — $Pb.C_{11}H_{18}O_6 + 2H_2O$. Prismen (E.). Schmilzt bei 100°. Amorph (W.).

Acetonoxyisobuttersäure $C_7H_{14}O_4 + H_2O$. *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Acetonchloroform (s. d.) (WILLGERODT, *B.* 15, 2312; 20, 2448). — Monokline (STUHLMANN, *B.* 20, 2449) Krystalle. Schmelzp.: 105°. — $Ba(C_7H_{13}O_4)_2$.

Blausäureaceton (**Oxyisobuttersäurenitril**) $C_4H_7NO = (CH_3)_2.C(OH).CN$. Aceton verbindet sich, unter Wärmeentwickelung, mit wasserfreier Blausäure zu einer bei 120° siedenden Flüssigkeit, welche mit Silberlösung in AgCN und Aceton zerfällt (URECH, *A.*

164, 255). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Blausäureaceton und Alkohol entsteht salzsaurer Oxyisobutyroimidoäthyläther $(CH_3)_2.C(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl$.

Beim Digeriren von Aceton mit wässeriger Blausäure (von 25%) oder bei der Einwirkung von nascirender Blausäure auf Aceton entsteht zunächst Blausäureaceton, welches, beim Verdunsten seiner Lösungen, in Blausäure und Diacetoncyanhydrin zerfällt (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1971). Blausäureaceton verbindet sich, beim Erwärmen mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, zu α-Amidoisobuttersäurenitril $(CH_3)_2.C(NH_2).CN$ (T., FR.).

Diacetoncyanhydrin $C_7H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C(OH)O.C(CN)(CH_3)_2$ entsteht, wenn 1 Mol. KCN mit 2 Mol. Aceton übergossen und 1 Mol. rauchende HCl langsam zugetropft wird. Man schüttelt mit Aether aus (URECH, *A.* 164, 259). $2C_3H_6O + KCN + HCl = (CH_3)_2.C(OH).O.C(CH_3)_2CN + KCl$. — Es ist in H_2O und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken Prismen. Sublimirt in Nadeln; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in NH_4Cl, Aceton und Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit $CaCl_2$ zu $C_7H_{13}NO_2.CaCl_2 + 5H_2O$.

Lässt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCN, KCNO und Aceton einwirken, so entsteht **Acetonylharnstoff** $C_5H_8N_2O_2$.

Chloracetulminsäure $C_7H_{11}ClO_2$. *B.* Aus Aceton, Chloroform und Natrium (HARDY, *J.* 1863, 330). — Braune, klebrige Masse. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Acetulminsäure $C_7H_{12}O_2$ und Dioxyacetulminsäure $C_7H_{12}O_4$.

Ammoniakabkömmlinge des Acetons. Ammoniak verbindet sich, schon in der Kälte, mit Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Vereinigung bei 100°. Man erhält dabei Basen: Diacetonamin $C_6H_{13}NO$, Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ u. a. — Mit Methylamin verbindet sich Aceton zu Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO$ u. a. Basen; mit Dimethylamin entsteht nur Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$.

1. **Diacetonamin** $C_6H_{13}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$. *D.* Mit NH_3 gesättigtes Aceton wird nach drei bis vier Wochen auf die, zur Bildung von saurem Salz, nöthige Menge pulverisirter Oxalsäure und einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol (HEINTZ, *A.* 189, 214) gegossen. Man vermeidet hierbei Erwärmung und destillirt, ohne zu filtriren, bis das Thermometer auf 77° steht. Nun wird kochendheiſs filtrirt: Ammoniumoxalat bleibt ungelöst zurück, und aus dem Filtrat krystallisirt das Dioxalat des Diacetonamins. In der Mutterlauge bleibt noch etwas desselben Salzes sowie andere Basen (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1384). — Durch, zum Sieden erhitztes, Aceton wird Ammoniakgas geleitet. Die Gase passiren ein auf 100° erwärmtes Rohr und werden dann kondensirt. Das Destillat neutralisirt man mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, filtrirt das gefällte Ammoniumsulfat ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nachdem das Aceton vorher abdestillirt ist. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirt Diacetonaminsulfat (HEINTZ, *A.* 174, 154).

Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen, durch Zusatz von koncentrirter Natronlauge und Schütteln mit Aether, gewonnen werden. Es ist eine stark alkalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin wenig löslich, in der Kälte mehr wie in der Wärme. Beim Destilliren zerfällt es zum gröſsten Theile in NH_3 und Mesityloxyd. Umgekehrt verbindet sich Mesityloxyd sehr leicht mit NH_3 zu Diacetonamin. $C_6H_{10}O + NH_3 = C_6H_{13}NO$. Die Salze des Diacetonamins zerfallen, beim Behandeln mit Kaliumnitrit, in Mesityloxyd und Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$. Bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Trioxymethylen, Aminodimethylpropionsäure $C_5H_{11}NO_2$ und wenig Aminodimethylessigsäure (HEINTZ, *A.* 198, 45). Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Salzsaures Diacetonamin verbindet sich mit Blausäure zu Blausäurediacetonamin, Carbylodiacetonamin (s. u.), Aminodimethylessigsäure und Nitrilodiacetonamin (s. u.). Von Natriumamalgam wird Diacetonamin zu Amidotrimethylisobutylcarbinol $NH_2.C_6H_{12}.OH$ reducirt. Diacetonamin verbindet sich, bei längerem Kochen, mit Aceton zu Triacetonamin $C_9H_{17}NO$. Wird durch festes Kali allmählich in das Anhydrid $C_{12}H_{24}N_2O$ übergeführt.

$C_6H_{13}NO.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen. In Alkohol leicht löslich. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Salmiak und Mesityloxyd (HEINTZ, *A.* 175, 252). — $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen, in kochendem Alkohol ziemlich löslich, leicht in Wasser. Die mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Salzes in kochendem, absolutem Alkohol zersetzt sich an der Sonne. Aether fällt dann ein Salz $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_2$, welches aus absolutem Alkohol in rothen Krystallen anschieſst. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_6H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Kry-

stallen. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser noch löslicher. — Dioxalat $C_6H_{13}NO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig aus. — Das neutrale Oxalat $(C_6H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt in monoklinen Tafeln. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem Alkohol schwerer als das saure Salz. — Das Pikrat $C_6H_{13}NO.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$ bildet goldgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Anhydrid $C_{12}H_{24}N_2O = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.N:C(CH_3).CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Diacetonamin mit festem Kali (ANTRICK, *A.* 227, 381). Man schmilzt die erhaltenen Krystalle auf dem Wasserbade, löst sie dann in Aether, giefst Ligroïn zur Lösung und destillirt den Aether ab. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus absolutem Aether umkrystallisirt. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in NH_3, Diacetonamin und Mesityloxyd (?). — $(C_{12}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Kleine Prismen.

Carbylodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{13}NO.HCN$. *B.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht, neben dem isomeren Salz des Nitrilodiacetonamins und wenig Aminodimethylessigsäure $(NH_2)C(CH_3)_2.CO_2H$, beim zehnstündigen Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässeriger Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). — Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Löst sich schwer in Alkohol, unter Zersetzung und Abscheidung von Blausäure. Zerfällt, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, in NH_4Cl und Aminotrimethylbutyllaktid $C_7H_{13}NO_2$.

Nitrilodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O$. *B.* Siehe Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 342). — Die freie Base krystallisirt rhombisch (LÜDECKE, *J.* 1882, 379). Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Aether und zieht CO_2 aus der Luft an. Von der isomeren Base unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100 bis 110°, unverändert bleibt. Beim Kochen mit Baryt entstehen aber NH_3 und Aminotrimethylbutyllaktid, resp. Aminotrimethyloxybuttersäure. — $(C_7H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $(C_7H_{14}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(CH_3)$. *B.* Bei zweimonatlichem Stehen von, mit Methylamin gesättigtem, Aceton neben anderen Basen, deren Platindoppelsalze amorph und in Wasser wenig löslich sind (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 38). — *D.* Das Gemenge von Aceton und Methylamin wird mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt, der Niederschlag der Dioxalate mit Aetheralkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit $PtCl_4$ im Vakuum verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Aetheralkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst Methylamindoppelsalz (in sehr feinen Blättchen) ab und dann (beim langsamen Verdunsten) das Methyldiacetonaminsalz in grofsen Prismen.

Die freie Base ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Methylamin und Mesityloxyd. — Das salzsaure Salz ist sehr zerfliefslich. — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, hellrothe, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,5 Thle. Kaum löslich in starkem Alkohol. — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_2$. Entsteht, neben dem Platinchloriddoppelsalz, bei dessen Darstellung. Tiefrothe Krystalle. — $C_7H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt in kochendem Wasser. — Neutrales Oxalat $(C_7H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche, sehr zerfliefsliche Krystalle; äufserst schwer löslich in absolutem Alkohol. — Dioxalat $C_7H_{15}NO.C_2H_2O_4$. Kleine Prismen. Etwas löslich in absolutem Alkohol.

Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.N(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von, mit Dimethylamin gesättigtem, Aceton (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 27). — *D.* Man fällt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und giebt zur Lösung (die berechnete Menge) Goldchlorid. Hierdurch fällt nur Dimethyldiacetonamindoppelsalz aus. — Die freie Base zerfällt sofort in Mesityloxyd und Dimethylamin.

Das salzsaure Salz krystallisirt sehr schwer und ist sehr zerfliefslich. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe Täfelchen. Löslich in 19 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Aether und in starkem Alkohol; — $C_8H_{17}NO.HCl + NH(CH_3)_2.HCl + PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 4,2 Thle.; unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Lange, goldgelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,68 Thle. — Dioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

Aethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Durch sechsstündiges Erhitzen von, mit Aethylamingas gesättigtem, Aceton auf 80° (EPPINGER, *A.*

204, 51). Man fällt das Rohprodukt mit alkoholischer Platinchloridlösung, wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol und entfernt, durch Behandeln mit heifsem Wasser, das leichter lösliche Aethylaminplatinsalz. Eine höher kondensirte Acetonbase bildet sich nicht. Lässt man Aethylamin längere Zeit bei 80° auf Aceton einwirken, so wird das Aethylacetondiamin zerstört unter Rückbildung von Aethylamin. — Das freie Aethyldiacetonamin ist höchst unbeständig und zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylamin und Mesityloxyd.

$C_8H_{17}NO.HCl$. Sehr hygroskopische, kleine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt bei 100—105° in Mesityloxyd und salzsaures Aethylamin. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,14 Thle. Salz. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird diese Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich das Salz $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in grofsen schwarzbraunen Prismen ab, die im durchfallenden Lichte kirschroth sind. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 6,62 Thle. des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 2,48 Thle. Salz. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — $(C_8H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Oxalat $(C_8H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Dioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blassgelbe Prismen.

Diäthylamin vermag sich nicht mit Aceton zu verbinden (Eppinger).

Diacetonamin und Aldehyde. a. **Vinyldiacetonamin** $C_8H_{15}NO = \frac{CH_2.CO.CH_2}{CH_3.\dot{C}H.NH.\dot{C}(CH_3)_2}$. *B.* Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behandeln von Aceton mit NH_3, in Gegenwart von Aldehyd (Heintz, *A.* 178, 326; 189, 214; 191, 122). — *D.* Man kocht 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. Paraldehyd 50—60 Stunden lang am Kühler. Das gefällte Vinyldiacetonamin wird, in dem Mafse der Bildung, abfiltrirt und das Filtrat weiter gekocht. Zuletzt verdampft man die Lösung und wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und dann mit kochendem Alkohol, wobei wieder Vinyldiacetonaminoxalat zurück bleibt. Man löst dieses Salz in wenig heifsem Wasser und fällt die Lösung mit Alkohol (E. Fischer, *B.* 17, 1793). — Die freie Base ist flüssig. Erstarrt bei — 15° krystallinisch und schmilzt dann bei + 27°. Siedet bei 199—200°. Zerfliefst schnell an der Luft. Wird von Natriumamalgam in Vinyldiacetonalkamin $C_8H_{17}NO$ umgewandelt. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Flache, kurze Prismen. — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — Oxalat $(C_8H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Alkohol. — Dioxalat $(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$.

Vinyldiacetonalkamin $C_8H_{17}NO = \frac{CH_2.CH(OH).CH_2}{CH_3.\dot{C}H.NH \quad \dot{C}(CH_3)_2}$. *B.* Beim Behandeln von Vinyldiacetonamin $C_8H_{15}NO$ mit Natriumamalgam (E. Fischer, *B.* 17, 1794). — *D.* Wie bei Triacetonalkamin. — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether. Liefert mit Vitriolöl Vinyldiacetonin $C_8H_{15}N$.

Vinyldiacetonin $C_8H_{15}N$. *B.* Bei $1^1/_2$ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Vinyldiacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. Fischer, *B.* 17, 1795). Man übersättigt das Gemisch mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit festem Kali versetzt, die abgeschiedene Base an HJ gebunden, das umkrystallisirte Salz durch KOH zerlegt und die freie Base über BaO entwässert. — Betäubend riechendes Oel. Siedep.: 137° bei 741 mm. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert ein Nitrosoderivat. Bildet kein Hydrat. Liefert bei 150° mit HJ Jodtrimethylpiperidin $C_8H_{16}JN$. — $C_8H_{15}N.HBr$. Kleine Pyramiden. — $C_8H_{15}N.HJ$. Kugelförmig vereinigte Nadeln.

Jodtrimethylpiperidin $C_8H_{16}JN$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Vinyldiacetoninhydrojodid mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (Fischer, *B.* 17, 1797). — Rektanguläre Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 60°. Fast unlöslich in Wasser. — $C_8H_{16}JN.HJ$. Sehr schwer löslich in Wasser.

b. **Isovalerdiacetonamin** $C_{11}H_{21}NO = \frac{CH_2.CO.CH_2}{(CH_3)_2.CH.CH_2.\dot{C}H.NH.\dot{C}(CH_3)_2}$. *B.* Bei zehnstündigem Kochen von 1 Thl. Diacetonaminoxalat mit 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Isovaleraldehyd (Antrick, *A.* 227, 367). Man verdunstet die Lösung etwas, löst das ausgeschiedene Oxalat in ganz verdünnter Salzsäure, übersättigt die Lösung stark mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Derbe Nadeln (aus absolutem Aether). Erweicht bei

15° und schmilzt bei 21—22°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — $(C_{11}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 205°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser; löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_{11}H_{21}NO)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

c. **Oenanthdiacetonamin** $C_{13}H_{25}NO = \begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ C_6H_{13}.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei vierzehnstündigem Kochen gleicher Gewichtstheile Diacetonaminoxalat und Oenanthol mit der dreifachen Menge Alkohol (ANTRICK, *A.* 227, 370). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 29,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — Oxalat $(C_{13}H_{25}NO)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 150°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Wasser.

2. **Triacetonamin** $C_9H_{17}NO + H_2O = NH\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2.CH_2 \\ C(CH_3)_2.CH_2 \end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$. *B.* Bei längerem Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin (HEINTZ, *A.* 178, 305). $C_6H_{13}NO + C_3H_6O = C_9H_{17}NO + H_2O$. — *D.* Man leitet NH_3 durch siedendes Aceton (wie S. 980) und vermischt den Rückstand im Siedegefäfs mit Alkohol und Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abgesogen, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet, bis zur Ausscheidung von viel Salz (oxalsaures Triacetonamin), das man heifs abfiltrirt. Die Mutterlauge versetzt man mit halb so viel Oxalsäure, als ursprünglich angewendet war, verdampft zur Trockne, wäscht mit kaltem, absolutem Alkohol und kocht dann mit absolutem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Triacetonaminsalz; aus der filtrirten, heifsen Lösung krystallisirt saures oxalsaures Diacetonamin. Das aus Wasser umkrystallisirte oxalsaure Triacetonaminsalz hält noch etwas einer isomeren Base. Man zerlegt das Salz mit Aetzkali und schüttelt mit Aether aus. Das Triacetonamin krystallisirt aus dem Aether zunächst aus, Isotriacetonamin bleibt gelöst.

Triacetonamin krystallisirt, aus wasserhaltigem Aether, mit einem Molekül Wasser in grofsen quadratischen Tafeln. Aus trockenem Aether krystallisirt es wasserfrei in Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 58°, wasserfrei bei 39,6°. Bei rascher Destillation kann es unzersetzt verflüchtigt werden. Riecht schwach ammoniakalisch, campherartig, löst sich leicht in Wasser und Aether. Reagirt schwach alkalisch. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4$ (HEINTZ, *A.* 198, 69). Wird von Natriumamalgam zu Triacetonalkamin (s. u.) reducirt. Bei der Einwirkung von Aethyljodid entstehen Aethyl-, Di-, Triäthylamin, $N(C_2H_5)_4J$, Dehydrotriacetonamin u. s. w., aber kein äthylirtes Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 201, 100).

Beim Erhitzen von Triacetonamin mit 8—10 Vol. Salzsäure (1,17) auf 130°, entstehen Diacetonamin und NH_3; mit rauchender Salzsäure, und bei 160° erhält man Dehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$, eine ölige, einsäurige Base, deren salzsaures Salz ein in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver darstellt (HEINTZ, *A.* 181, 70).

$C_9H_{17}NO.HCl$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in Prismen. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser schwerer löslich. als das Platinsalz des Diacetonamins. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 9,57 Thle. des wasserfreien Triacetonamindoppelsalzes (HEINTZ, *A.* 178, 331). Wenig löslich in kochendem Alkohol, mehr auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure. Aus dieser Lösung schiefsen gelbe, schiefrhombische Prismen des wasserfreien Salzes an. Bleibt die salzsaure Alkohollösung an der Sonne stehen, so krystallisirt das Salz $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in rothen Nadeln oder in fast schwarzen, schiefrhombischen Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber darin auf Zusatz von Salzsäure. In Wasser ist es bedeutend schwerer löslich, als das $PtCl_4$-Salz (HEINTZ, *A.* 174, 144). — Platinsalz mit Vinyldiacetonamin $(C_8H_{15}NO.HCl + C_9H_{17}NO.HCl)PtCl_4 + 2H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 8,65 Thle. des wasserfreien Salzes. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2CrO_4$. Kleine, hellgelbe Krystalle; geht beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das saure Salz über. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Prismen, in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz (HEINTZ, *A.* 198, 87). — Das neutrale oxalsaure Salz $(C_9H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in Nadeln. In heifsem Wasser ist es nicht viel löslicher (Unterschied von oxalsaurem Diacetonamin). Selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. — Das saure oxalsaure Salz $C_9H_{17}NO.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser und in wenig verdünntem, kaltem Alkohol, schwer in starkem Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in neutrales Salz und freie Oxalsäure.

Nitrosotriacetonamin $C_9H_{16}(NO)NO$. Erwärmt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Triacetonamin mit Kaliumnitrit auf 85°, so scheidet sich öliges Nitrosotriaceton-

amin ab, das beim Erkalten erstarrt (HEINTZ, *A.* 185, 1; 187, 233). Man löst es in wenig Alkohol bei 50° und vermischt mit Wasser, wobei es in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 72—73°; spec. Gew. = 1,14. In Alkohol sehr leicht löslich. Neutral. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure entstehen Triacetonamin und kleine Mengen einer Base $C_9H_{18}N_2O$ u. s. w. Zerfällt mit starker Natronlauge glatt in Stickstoff und krystallisirtes Phoron. $C_9H_{16}(NO)NO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O$.

Triacetonalkamin $C_9H_{19}NO = NH\langle{}^{C(CH_3)_2.CH_2}_{C(CH_3)_2.CH_2}\rangle CH.OH$. Lässt man Natriumamalgam auf eine Lösung von Triacetonamin in wässerigem Alkohol einwirken, so erhält man Triacetonalkamin und wenig Pseudotriacetonalkamin (HEINTZ, *A.* 183, 303). — *D.* Man löst 1 Thl. Triacetonamin in 10 Thln. Wasser, säuert mit HCl schwach an und trägt in die eiskalt gehaltene Lösung zweiprocentiges Natriumamalgam ein. Reagirt die Lösung alkalisch, so säuert man wieder mit HCl an und trägt so lange Natriumamalgam ein, bis freier Wasserstoff entweicht. Dann übersättigt man mit sehr koncentrirter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus (E. FISCHER, *B.* 17, 1789). Triacetonalkamin löst sich im Aether, während die Pseudobase ungelöst zurückbleibt.

a. ***Triacetonalkamin*** krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechseckigen Tafeln. Schmelzp.: 128,5°. Reichlich löslich in kochendem Wasser; in koncentrirtem Ammoniak weniger als in Wasser. Sublimirt. Absorbirt keine Kohlensäure und bildet mit HCl keine Nebel. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Triacetonin $C_9H_{17}N$ (s. u.). — Das salzsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln oder quadratischen Tafeln. — Das Platindoppelsalz $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in traubigen Aggregaten. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol sehr wenig. Beim Behandeln mit HCl enthaltendem Alkohol zerfällt es in $PtCl_4$ und das salzsaure Salz. — Ein Doppelsalz mit Triacetonamin $(C_9H_{19}NO.HCl + C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4$ erhielt HEINTZ (*A.* 183, 317) in rhombischen Tafeln, als eine ungenügend reducirte Lösung von Triacetonamin mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Das Salz konnte auch aus seinen Komponenten zusammengesetzt werden.

b. ***Pseudotriacetonalkamin*** ist in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Krystallisirt. Schmelzp.: 180°; sublimirbar (HEINTZ, *A.* 183, 308). Beim Erwärmen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100° entsteht Pseudotriacetonin $(C_8H_{14}N)_x$ (?), das bei 128° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach E. FISCHER (*B.* 17, 1792) kommt dem Pseudotriacetonalkamin vielleicht die Formel $(C_8H_{16}NO)_x$ zu. — $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Rhombische Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1882, 499).

Methyltriacetonalkamin $C_{10}H_{21}NO = C_9H_{18}O.N(CH_3)$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Triacetonalkamin mit 2 Thln. Methyljodid und 3 Thln. Holzgeist auf 100° (E. FISCHER, *B.* 16, 1605). — Krystallisirt aus Wasser in feinen, wasserhaltigen Blättchen, die bei ungefähr 60° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über P_2O_5, im Vakuum; die wasserfreie Base schmilzt bei 74°. Leicht löslich in lauwarmem Wasser, scheidet sich aber beim Erhitzen gröfstentheils wieder aus. Stark alkalisch. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Methyltriacetonin über. — Das Hydrochlorid und Sulfat sind in Wasser leicht löslich.

Triacetonin $C_9H_{17}N = NH\langle{}^{C(CH_3)_2.CH_2}_{C(CH_3)_2.CH}\rangle CH$ (?). *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erwärmen von 1 Thl. Triacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 16, 1604). Man übersättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Kali und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit festem Kali versetzt und die freie Base an HBr gebunden (FISCHER, *B.* 17, 1789). — Flüssig. Siedep.: 146—147° bei 740 mm. Riecht nach Piperidin. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird von Sn + HCl reducirt. Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem in langen Nadeln krystallisirenden Hydrate, das bei gelindem Erwärmen in seine Komponenten zerfällt. Verbindet sich mit HJ zu Jodtetramethylpiperidin $C_9H_{18}JN$ (s. u.). — Giftig. — $C_9H_{17}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. — $C_9H_{17}N.HBr$. Grofse Prismen (aus Wasser).

Nitrosotriacetonin $C_9H_{16}N_2O = C_9H_{16}N(NO)$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von Triacetoninsulfat mit KNO_2 (FISCHER, *B.* 17, 1790). — Gelbliche Tafeln (aus Aether). Riecht campherartig. Fast unslöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Methyltriacetonin $C_{10}H_{19}N$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Methyltriacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl, auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 1791). — Betäubend riechendes Oel. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Bildet kein Hydrat. Wird von wässeriger salpetriger Säure nicht angegriffen.

Jodtetramethylpiperidin $C_9H_{18}JN$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Triacetoninhydrojodid mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (FISCHER, *B.* 17, 1791). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Das Hydrojodid bildet in Wasser schwer lösliche Prismen.

3. **Triacetondiamin** $C_9H_{20}N_2O = [NH_2.C(CH_3)_2.CH_2]_2.CO$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton, in etwas gröfserer, wenn ein Gemenge von 1 Thl. CS_2, 1 Thl. Aceton und 2 Thln. koncentrirtem, wässerigem Ammoniak vier Wochen stehen bleibt (HEINTZ, *A.* 203, 336). Zur Isolirung des Triacetondiamins benutzt man die Unlöslichkeit seines sauren Oxalates in Alkohol. In Wasser ist dieses Salz löslicher als Ammoniumoxalat. Ist dem Triacetondiaminsalz nur wenig Ammoniaksalz beigemengt, so lässt sich dieses durch partielles Fällen mit $PtCl_4$ fortschaffen. — Dickflüssig. In Aether nicht ganz leicht löslich; löslich in Wasser. Das salzsaure Salz zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_4Cl und salzsaures Triacetonamin. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl$. Krystallisirt, bei freiwilligem Verdunsten aus Wasser, in grofsen Prismen. Wenig löslich in absolutem Alkohol. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — Oxalat $C_9H_{20}N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. Fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol; in Wasser viel leichter als das Dioxalat. — Dioxalat $C_9H_{20}N_2O.2C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline (LÜDECKE, *J.* 1886, 714) Prismen (aus Wasser). Reichlich löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen.

4. **Dehydrodiacetonamin** $C_6H_{11}N$ (?). Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins enthalten und geht bei der Destillation derselben mit Alkali über (HEINTZ, *A.* 183, 283). — Das Platindoppelsalz bildet blätterige, in kaltem Wasser äufserst schwer lösliche Krystalle.

5. **Dehydrotriacetonamin** $C_9H_{15}N = C\left\langle\begin{matrix}CH.C(CH_3)_2\\CH.C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle NH$ (?). Bildet sich neben Di- und Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 174, 166; 183, 276). Wird die Mutterlauge von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins mit Natronlauge destillirt, so gehen Mesityloxyd, Dehydrodi- und -triacetonamin über. Nur die beiden Letzteren lösen sich in verdünnter HCl. Man fällt mit $PtCl_4$ und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. Entsteht auch als Hauptprodukt bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 135—140° von 20 g Aceton mit 8 g Acetamid und 30 g $ZnCl_2$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 342). — Die freie Base ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.: 158° (H.); 162 bis 163° (C., S.). Die Base, sowie ihre Salze, bräunen sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation. Verhalten gegen Reduktionsmittel: CANZONERI, SPICA, *G.* 15, 1. — Das Platindoppelsalz $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in schiefrhombischen Prismen. Unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Lange Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 125—127° (C., SP.). Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol.

6. **Dehydropentacetonamin** $C_{15}H_{23}N$ entsteht aus Triacetonamin und rauchender HCl bei 160° (s. Triacetonamin S. 983).

7. **Acetonin** $C_9H_{18}N_2$. Bleibt ein Gemenge von 1 Vol. Aceton, 1 Vol. CS_2 und 2 Vol. Ammoniak 10—12 Tage stehen (HLASIWETZ, *A.* 76, 294), so erhält man gelbe Krystalle von thiokohlensaurem Acetonin $C_9H_{18}N_2.H_2CS_3$ („Carbothiacetonin"). Dasselbe Salz entsteht aus $(NH_4)_2CS_3$ und Aceton (MULDER, *A.* 168, 228). $3C_3H_6O + (NH_4)_2CS_3 = C_{10}H_{20}N_2S_3 + 3H_2O$. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wenig beständig. Sie entwickeln, schon beim Kochen mit Alkohol, H_2S, CO_2 und NH_3. Durch Behandeln mit Säuren resultiren beständigere Salze. Das freie Acetonin ist eine sehr unbeständige, alkalisch reagirende gelbe Flüssigkeit. — $C_9H_{18}N_2.2HCl + H_2O$. Zerfliefsliche Prismen. — $C_9H_{18}N_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen. — Das dithiocarbaminsaure Salz $C_9H_{18}N_2(CH_3NS_2)_2$ (= thiocarbaminsaures Diacetonamin?) entsteht beim Uebergiefsen von 30 g $NH_2.CS_2.NH_4$ mit 60 g Aceton in gelblichen, unbeständigen, in Wasser löslichen Krystallen.

HEINTZ (*A.* 201, 102) erhielt bei Wiederholung von MULDER's Versuchen nur Diacetonamin, neben Triacetonamin, einer sehr geringen Menge Triacetondiamin und einer schwefelhaltigen Base.

Thiacetonin $C_9H_{19}NS_2$ (?). *B.* Aceton wird abwechselnd mit NH_3 und mit H_2S gesättigt (STÄDELER, *A.* 111, 311). $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2S = C_9H_{19}NS_2 + 3H_2O$ (?). Es entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Thiacetonin krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol und bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

Schwefelhaltige Acetonbase (Heintz, *A.* 203, 236). Gelegentlich der Darstellung von Triacetondiamin (aus Aceton, NH_3 und CS_2) schied die vom Dioxalat dieser Base abfiltrirte alkoholische Lösung, beim Abkühlen, einen krystallisirten Körper $C_6H_{12}N_2SO_8$, das äthyloxalsaure Salz einer schwefelhaltigen Base, ab. Dieser Körper löste sich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren lieferte er Oxalsäure. Die freie Base war sehr unbeständig; sie zersetzte sich unter Bildung einer anderen Base $C_3H_8N_2S$, deren Platinsalz $(C_3H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ gelbe, mikroskopische Krystalle bildete.

Substitutionsprodukte des Acetons. Chlorderivate: Bischoff, *B.* 5, 863, 963; 8, 1329.

Monochloraceton $C_3H_5ClO = CH_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (Riche, *A.* 112, 321). Aus Aceton und HClO (Mulder, *B.* 5, 1010). Beim Einleiten von Chlor (2 Atome) in gut gekühltes Aceton (Mulder). Durch Lösen von $CH_2Cl.CCl:CH_2$ in koncentrirter Schwefelsäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (Henry, *B.* 5, 190). Aus Brompropylen oder Chlorpropylen mit HgO und ClHO (Linnemann, *A.* 138, 122). — *D.*: Barbaglia, *B.* 7, 467. Dem (nach Barbaglia dargestellten) Chloraceton ist Dichloraceton u. A. beigemischt (Tscherniac, *B.* 25, 262). — Siedep.: 119°; spec. Gew. = 1,162 bei 16° (Linnemann, *A.* 134, 171). Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 1,158 bei 13° (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] 9, 158). Nimmt, beim Stehen, einen heftigen Geruch an. Sehr wenig löslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Wasser. Trocknes Ammoniakgas erzeugt Amidoaceton. Färbt sich mit überschüssiger Potasche carminroth. Wird durch Zn und HCl zu Aceton reducirt. Feuchtes Silberoxyd oxydirt zu Glykol-, Essig- und Ameisensäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu schön krystallisirtem $C_3H_5ClO.NaHSO_3$ (Barbaglia, *B.* 6, 320). Kaliumsulfit bildet Acetonsulfonsäure; Kaliumacetat den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols. Verbindet sich mit CNH zum Nitril der Chloroxyisobuttersäure. Liefert mit KCN das Nitril $C_6H_{10}O_2(CN)_2$. Liefert mit Trimethylamin das Chlorid $CH_3.CO.CH_2.N(CH_3)_3Cl$ (s. Aminoketone). Durch Versetzen eines Gemisches aus Chloraceton und Acetessigsäureester mit konc. NH_3 entsteht 2, 5-Dimethylpyrrolcarbonsäureester.

Dichloracetone $C_3H_4Cl_2O$. a. ***a-Unsymmetrisches Dichloraceton, 1, 1-Dichlorpropanon*** $CH_3.CO.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aceton (Fittig, *A.* 110, 40). Chemisch reines Aceton mit trockenem Chlor, in der Kälte, völlig gesättigt, geht fast ganz in Dichloraceton über. Zur Reinigung erhält man das gechlorte Aceton am Kühler einige Stunden im Sieden und fraktionnirt hierauf (Borsche, Fittig, *A.* 133, 112). Beim Erhitzen von zweifach-gechlortem Acetessigsäureäthylester mit Wasser auf 180° (Conrad, *A.* 186, 235). — *D.* Man kocht vier bis fünf Stunden lang Dichloracetessigester mit Salzsäure (V. Meyer, Janny, *B.* 15, 1165). — Bei 120° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,326 bei 0° (Theegarten, *B.* 6, 897); = 1,236 bei 21°. In Wasser wenig löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird Gährungsmilchsäure gebildet (Linnemann, Zotta, *A.* 159, 248), während bei der Einwirkung von Kali blos Ameisensäure und Essigsäure entstehen (Mulder, *Z.* 1868, 51). PCl_5 erzeugt $C_3H_2Cl_4$ und wenig $C_3H_3Cl_5$. Liefert mit Hydroxylamin Acetoximsäure $C_3H_6N_2O_2$.. Verbindet sich mit HCN zum Nitril der Dichloroxyisobuttersäure. Liefert mit alkoholischem NH_3 Chloraminoaceton (?) $NH_2.CHCl.CO.CH_3$, aus welchem Kalilauge Methylamin entwickelt (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] 9, 165). KHS erzeugt einen gelben, zähflüssigen Körper C_3H_4SO, dessen alkoholische Lösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_3H_4SO.PbO.H_2O$ giebt (Mulder, *B.* 5, 1008). — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (Fittig).

Durch Einleiten von trockenem Chlor in stark abgekühltes Aceton erhielt Barbaglia (*B.* 7, 468), außer a-Dichloraceton, noch ein Dichloraceton, das in großen Prismen krystallisirte, bei 44° schmolz und leicht sublimirte. Es war unlöslich in Wasser, löste sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Bischoff (*B.* 8, 1332) vermochte nicht die Bildung dieses Dichloracetons zu beobachten. Nach Ch. Cloëz (*A. ch.* [6] 9, 212) siedet dieses Dichloraceton bei 170° und liefert mit Brom dasselbe Dichlordibromaceton, wie a-Dichloraceton. Cloëz hält daher das feste Dichloraceton von Barbaglia für polymeres a-Dichloraceton.

Beim Chloriren des Acetons erhält man zuweilen ein bei 130—140° siedendes Dichloraceton. Dasselbe ist wahrscheinlich nur eine polymere Modifikation des gewöhnlichen, denn durch wiederholtes Destilliren geht es ganz in dieses über (Grabowsky, *B.* 8, 1438).

b. ***s-Symmetrisches Dichloraceton, 1,3-Dichlorpropanon*** $(CH_2Cl)_2.CO$ oder ***αγ-Chlorepichlorhydrin*** CHCl.CH.CH₂Cl (?) (mit -O- Brücke zwischen CHCl und CH). *B.* Bei der Oxydation von Dichlor-

hydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit Chromsäuregemisch (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531: MARKOWNIKOW, *Ж.* 5, 314; *A.* 208, 353). Beim Behandeln von s-Dijodaceton mit AgCl (VÖLKER, *A.* 192, 93). Aus $CH_2:CCl.CH_2Cl$ und ClOH (HENRY, *J.* 1882, 439). Beim Kochen von Aethoxylchloracetessigester mit verd. HCl (ERLENBACH, *A.* 269, 18). — *D.* Man erhitzt Dichlorhydrin zum Sieden und lässt ziemlich rasch eine 15procentige Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in (23procentiger) Schwefelsäure eintropfen. Das gebildete Dichloraceton destillirt man ab, das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand im Kältgemisch zum Erstarren gebracht (HÖRMANN, *B.* 13, 1707; vgl. GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 19; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 168). — Aeufserst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 172,5° (kor.) (MARKOWNIKOW). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. In Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Dämpfe riechen ätzend und entzünden die Schleimhäute. Ruft, im flüssigen Zustande, nach einigen Stunden auf der Haut Blasen hervor. Verbindet sich langsam mit Blausäure zu $C_3H_4Cl_2O.CNH$, dem Nitril der Dichloracetonsäure. Wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien leicht verändert. Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt. — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + 2^1/_2 H_2O$. Entsteht rasch bei 0°. Lange vierseitige Prismen (MARKOWNIKOW). Hält $3H_2O$ (HÖRMANN). Trikline, flache Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1881, 608).

Symmetrisches Dichloraceton in Aether gelöst giebt mit trockenem KCN Tetrachlordiacetoncyanhydrin $2C_3H_4Cl_2O.CNH$, das (aus Aether und Alkohol) krystallisirt (GLUTZ, FISCHER). Unlöslich in Wasser.

Nach CH. CLOËZ (*A. ch.* [6] 9, 172) ist nur das Dichloraceton aus s-Dijodaceton s-Dichloraceton $(CH_2Cl)_2CO$, während dem aus Dichlorhydrin dargestellten Dichloraceton die Formel $CHCl.\overset{O}{CH}.CH_2Cl$ zukommt. Das s-Dichloraceton (aus s-Dijodaceton) liefert mit Brom ein Derivat $(CHBrCl)_2.CO$, aus welchem, durch $HgCl_2$, s-Tetrachloraceton $(CHCl_2)_2CO$ dargestellt werden kann. Das Dichloraceton aus Dichlorhydrin liefert mit Brom eine isomere Verbindung $C_3H_2Br_2Cl_2O$.

Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O$. a. ***1,1,1-Trichloraceton*** $CH_3.CO.CCl_3$. Bildet sich, wenn Chlor, namentlich nicht völlig trockenes, auf Aceton bei ungenügender Kühlung einwirkt. Leichter erhält man es durch Sättigen von rohem, holzgeisthaltigem Aceton mit Chlor (BISCHOFF, *B.* 8, 1331). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf citrakonsaures oder chlorcitramalsaures Natron (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 379). Beim Uebergiefsen von Hexachloracetylaceton mit (1 Mol.) Natronlauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 239). $CCl_3.CO.CH_2.CO.CCl_3 + NaOH = CCl_3.CO.CH_3 + CCl_3.CO_2.Na$. — Bei 170—172° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem bei 43—44° schmelzenden Hydrat $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$, das in vierseitigen Tafeln krystallisirt und beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt. Trockenes Salzsäuregas, in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet wasserfreies Trichloraceton ab (KRÄMER, *B.* 7, 257). Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzen das Trichloraceton in Essigsäure und Chloroform (MORAWSKY). Ammoniak bewirkt Spaltung in $CHCl_3$ und Acetamid. Verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Trichloracetonsäure. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (?).

Nach CLOËZ (*A. ch.* [6] 9, 177) ist das durch Chloriren von Aceton erhaltene Trichloraceton ein Gemisch von $CH_3.CO.CCl_3$ und $CH_2Cl.CO.CHCl_2$. Es liefert mit NH_3 nur wenig $CHCl_3$, daneben aber NH_4Cl und Dichloramidoaceton (?).

b. ***1,3,3-Trichloraceton*** $CHCl_2.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln des Dichlorbromacetons $CHCl_2.CO.CH_2Br$ mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$ (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 176). — Siedep.: 172°. Liefert mit NH_3 kein Chloroform. Mit Anilin und KOH entsteht kein Phenylcarbylamin.

Tetrachloraceton $C_3H_2Cl_4O$. a. ***α-1,3,3,3,-Tetrachloraceton*** $CH_2Cl.CO.CCl_3$. *B.* Beim Sättigen von (holzgeisthaltigem) Aceton mit Chlor (BOUIS, *A.* 64, 316). — *D.* Die bei 160—180° übergehenden Antheile des gechlorten Acetons werden wiederholt mit kleinen Mengen Wasser der Kälte ausgesetzt. Erst krystallisirt das Hydrat des Trichloracetons, dann eine Doppelverbindung desselben mit Tetrachloracetonhydrat, und endlich das letztere Hydrat für sich (BISCHOFF, *B.* 8, 1341; vgl. CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 180). — $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$ bildet grofse Prismen. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 177—180°. Trockenes Salzsäuregas, in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das freie Tetrachloraceton als eine äufserst heftig riechende, überaus flüchtige Flüssigkeit ab. Siedep.: 180—182°; spec. Gew. = 1,482 bei 17° (CLOËZ). Ammoniakgas spaltet bei niederer Temperatur in $CHCl_3$ und Chloracetamid. Mit Kalilauge und Anilin giebt es Isonitrilreaktion.

Tritetrachloracetonhydrat $C_3H_3Cl_3O + C_3H_2Cl_4O + 6H_2O$. Dünne Prismen. Schmelzp.: 30—32° (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). Salzsäuregas scheidet daraus ein Gemenge von Tri- und Tetrachloraceton ab.

b. ***s-1,1,3,3-Tetrachloracetonhydrat*** $(CHCl_2)_2CO + 4H_2O$. *B.* Beim Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Dichlordibromaceton $CHCl_2.CO.CHBr_2$ mit $HgCl_2$ und Alkohol (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 182). Entsteht, neben s-Tetrachlordiacetyl und Oxalsäure, beim Behandeln von Chloranilsäure $(OH)_2.C_6Cl_2.O_2$ mit $KClO_3$ und roher Salzsäure (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 89; 254, 87). Aus Trichlortriketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_3Cl_3O_5$ oder Trichlortriketopentamethylen $C_5HCl_3O_3$ mit $KClO_3$ und HCl (HANTZSCH, *B.* 21, 2438). Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 10 Thln. Eisessig mit Chlorgas (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1478). Man verjagt das überschüssige Chlor durch Stehen an der Luft, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit $CaCO_3$ neutralisirt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum. Entsteht auch, neben Dichloressigsäure, beim Behandeln von Hexachlortriketohexylen mit Wasser (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1474). $\begin{matrix} CO.CCl_2.CO \\ CCl_2.CO.CCl_2 \end{matrix} + 2H_2O = C_3H_2Cl_4O + C_2H_2Cl_2O_2 + CO_2$. Beim allmählichen Eintragen von 16 g $KClO_3$ in ein Gemisch aus 20 g salzsaurem s-Triamidophenol, 30 g H_2O und 86 g roher Salzsäure (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 332). Man schüttelt die röthlichgelbe, filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit verd. Sodalösung. Die Sodalösung wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. — Grofse, trikline (LE ROYER, DUPARC, *A.* 252, 334) Tafeln. Schmelzp.: 48—49°. Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen oder beim Stehen über H_2SO_4. Siedet fast unzersetzt bei 180—189° (i. D.) bei 718 mm (L., J.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Zn + H_2SO_4 in Aceton umgewandelt. Liefert mit PCl_5: $CHCl_2.CCl_2.CHCl_2$ und $CCl_2:CCl.CHCl_2$. Ammoniak erzeugt Tetrachloracetonammoniak $(CHCl_2)_2.C(OH).NH_2$. Alkalien spalten kein Chloroform ab. Verbindet sich mit $NaSHO_3$. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$.

c. ***Isotetrachloraceton.*** *B.* Beim Behandeln von $C_3H_2Cl_2Br_2O$ (gebildet durch Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin) mit $HgCl_2$ entsteht ein bei 180° siedendes Tetrachloraceton, das sich nicht mit $NaHSO_3$ verbindet. Mit NH_3 liefert es Dichloracetamid, aber kein $CHCl_3$. Mit Anilin entsteht Dichloracetanilid (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 184).

Pentachloraceton $C_3HCl_5O = CHCl_2.CO.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine koncentrirte Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, *Berz. Jahresb.* 26, 429). Beim Destilliren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo u. s. w.) mit HCl und $KClO_3$ (STÄDELER, *A.* 111, 293). Beim Einleiten von Chlor in (acetonhaltigen) Holzgeist, zuletzt unter Erwärmen (ST. CLOËZ, *A.* 111, 180). Beim Einleiten von trockenem Chlor in entwässertes Aceton, an der Sonne (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 189). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von (60 g) Chloranilsäure, (20 g) Jod und (20 g) Wasser (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 87). — *D.* Man leitet Chlor durch eine auf 100° erhitzte Citronensäurelösung (2 Thle. Citronensäure, 3 Thle. Wasser) (CH. CLOËZ). — Nach Chloral riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192° bei 753 mm; spec. Gew. = 1,576 bei 14° (CH. CLOËZ). Siedet, unter geringer Zersetzung bei 186—188° (L., J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wasser löst bei 0° $^1/_{10}$ seines Volumens auf. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Lässt man Pentachloraceton mit dem ein- bis zweifachen Volumen Wasser bei 0° stehen, so krystallisirt das Hydrat $C_3HCl_5O + 4H_2O$ in rhombischen Tafeln; Schmelzp.: 15—17°. Aetzende Alkalien zerlegen das Pentachloraceton in CO_2, HCl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dichloracetamid und Chloroform.

Isopentachloraceton (Pentachlorpropylenoxyd?) entsteht beim Behandeln von geschmolzenem s-Dichloraceton (aus s-Dijodaceton bereitet) mit Chlor an der Sonne (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 195). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,617 bei 8°. Liefert mit wässerigem Ammoniak Trichloracetamid.

Perchloraceton $C_3Cl_6O = (CCl_3)_2CO$ wurde von PLANTAMOUR (*Berzel. Jahresb.* 26, 428) beobachtet, beim Sättigen einer koncentrirten wässserigen Citronensäurelösung mit Chlorgas im Sonnenlichte (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 201). Beim Behandeln von Aceton mit Chlor an der Sonne (CH. CLOËZ). — Erstarrt im Kältegemisch zu grofsen Tafeln, die bei —2° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 202—204°; spec. Gew. = 1,744 bei 12° (CLOËZ, *A.* 122, 120). Wenig löslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in $CHCl_3$ und Trichloressigsäure. Durch Aetzkali wird Perchloraceton in KCl, K_2CO_3 und trichloressigsaures Kalium zerlegt. Ammoniak erzeugt Trichloracetamid und $CHCl_3$. Verbindet sich mit Wasser bei 0° zu einem Hydrat $C_3Cl_6O + H_2O$, das in Blättern krystallisirt und bei 15° schmilzt.

GRABOWSKY (*B.* 8, 1438) leitete Chlor in reines Aceton, zuletzt unter Erwärmen, und

erhielt, aufser Dichloraceton, zwei Körper, $C_5H_7Cl_3O$ und $C_6H_7Cl_3O$. Der erstere ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 186° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,330 bei 29°; Dampfdichte = 6,60. Koncentrirte Kalilauge spaltet daraus Chloroform ab.

Der andere Körper $C_6H_7Cl_3O$ ist ebenfalls flüssig, siedet bei 206—208°; spec. Gew. = 1,326 bei 26°; Dampfdichte = 7,55. Koncentrirte Kalilauge oder H_2SO_4 wirken völlig zersetzend ein. Vielleicht ist der Körper Trichlormesityloxyd.

Lässt man überschüssiges Chlor auf Aceton einwirken und behandelt das Produkt mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, so entsteht Isapoglucinsäure $C_9H_{10}O_5$. Wendet man aber alkoholisches Kali an, so bildet sich ein Körper $C_6H_{10}O_5$ (?) und eine Säure, deren Bleisalz $Pb(C_7H_9O_3)_2$ ist (Mulder, *Z.* 1868, 51).

Monobromaceton $C_3H_5BrO = CH_3.CO.CH_2Br$. Brom wirkt sehr heftig auf Aceton ein. Mischt man beide Körper bei 0°, so entsteht das sehr unbeständige Additionsprodukt $C_3H_6O.Br_2$ (?) (Linnemann, *A.* 125, 307), das sich unter Wasser langsam, in freiem Zustande aber sofort, mit Explosion zersetzt (vgl. dagegen: Norton, Westenhoff, *Am.* 10, 215). — *D.* Man trägt 1 Mol. Brom in eine Lösung von 1 Mol. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destillirt das ausgefällte Oel im Dampfstrome (Sokolowsky, *Ж.* 8, 330). — Man leitet 138 Thle. Brom durch einen Luftstrom in 100 Thle. gut gekühltes, reines Aceton (Emmerling, Wagner, *A.* 204, 29. — Heftig riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,99. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Trockenes Ammoniak, in die ätherische Lösung des Monobromacetons geleitet, giebt einen Niederschlag von Krystallnadeln $C_3H_5BrO.NH_3$ (Sokolowsky). Silberoxyd bildet mit Bromaceton nur Ameisen- und Essigsäure (Linnemann, *J.* 1873, 480). Emmerling erhielt hierbei eine syrupförmige Säure $C_{12}H_{16}O_8.H_2O$, deren Barymsalz $(C_{12}H_{13}O_7)_2Ba$ ein Gummi ist. Nach Emmerling und Wagner (*A.* 204, 37) hat die Säure die Formel $C_{12}H_{18}O_7$, und gleichzeitig entsteht wahrscheinlich Acetylcarbinol $CH_3.CO.CH_2(OH)$. Dieser Körper bildet sich leichter bei der Einwirkung von K_2CO_3 auf Bromaceton.

Dibromaceton $C_3H_4Br_2O$. a. ***Unsymmetrisches*** $CH_3.CO.CHBr_2$. *B.* Aus Aceton und 2 Mol. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (Sokolowsky). — Flüssig. Lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Spec. Gew. = 2,5. Riecht weniger heftig als Monobromaceton. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

b. ***Symmetrisches Dibromaceton*** $(CH_2Br)_2.CO$. *B.* Aus symmetrischem Dijodaceton und AgBr (Völker, *A.* 192, 96). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 24°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in CS_2.

Dasselbe (?) ***Dibromaceton*** entsteht beim Behandeln von 50 g Dibromhydrin mit 25 g $K_2Cr_2O_7$, 40 g H_2SO_4 und 40 g H_2O (Hjelt, Siven, *B.* 21, 3288). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft, destillirt fast unzersetzt im Vakuum. Spec. Gew. = 2,167 bei 18°. — $C_3H_4Br_2O.NaHSO_3 + 1\frac{1}{2}$ (?) H_2O. Monokline (Wick, *B.* 21, 3289) Tafeln.

α-Tribromaceton $C_3H_3Br_3O = CH_3.CO.CBr_3$. *B.* Entsteht, neben Isopropylbromid, aus Isopropylalkohol und Brom (Etard, *B.* 25 [2] 501). — Siedet bei 255° unter Zersetzung.

α-Tetrabromaceton $C_3H_2Br_4O = CBr_3.CO.CH_2Br$. *B.* 1 Thl. Aceton wird, unter Kühlung, allmählich mit 10 Thln. Brom vermischt (Mulder, *J.* 1864, 330). Nach zwei Tagen wäscht man mit Wasser, löst in Weingeist und versetzt mit Wasser. Erst setzt sich ein Gemenge von Penta- und Tetrabromaceton, zuletzt reines Tetrabromacetonhydrat $C_3H_2Br_4O + 2H_2O$ in Prismen und Tafeln ab. Schmelzp.: 42—43°. Unlöslich in Wasser. Wird von NH_3 in Bromoform und Bromacetamid zerlegt (Ch. Cloëz. *A. ch.* [6] 9, 214).

Pentabromaceton C_3HBr_5O. Bildet sich, neben Tetrabromaceton, aus 1 Thl. Aceton und 12 Thln. Brom, Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit wenig Wasser (Mulder, *J.* 1864, 330; vgl. Steiner, *B.* 7, 505 u. 1284). Beim Erwärmen von Hepta- oder Oktobromacetylaceton mit Wasser auf 150° (Benedikt, *A.* 189, 168; Zincke, Kegel, *B.* 23, 1725). Aus citronensaurem Kalium (Cahours, *A.* 64, 351; Grimaux, *J.* 1874, 522) oder Chelidonsäure (Wilde, *A.* 127, 167) und Brom. Aus wässeriger Brenztraubensäure und vier Atomen Brom bei 100° (Wichelhaus, *A.* 152, 260). — In Wasser unlösliche Nadeln, rhombische Krystalle (Ditscheiner, Friedländer, *J.* 1878, 626). Schmelzp.: 76°. Schwache Kalilauge zerlegt es in $CHBr_3$, KBr, ameisensaures und kohlensaures Kalium. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (Cloëz, *A.* 122, 121).

Perbromaceton C_3Br_6O. *B.* Aus salzsaurem Triamidophenol und überschüssigem Brom (Weidel, Gruber, *B.* 10, 1145). Beim Behandeln von Bromanilsäure (Hantzsch, Schniter, *B.* 20, 2040; vgl. Stenhouse, *A. Supplbd.* 8, 21; Levy, Jedlicka, *A.* 249, 80) oder Tribromtriketopentamethylen (Hantzsch, *B.* 21, 2441) mit Brom und Wasser. — Krystal-

lisirt aus $CHCl_3$ in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und reinem Aether. Löst sich unter Zersetzung in Alkohol. Kochende koncentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung; beim Erhitzen damit, im Rohr, auf 150° entstehen CO_2 und Brompikrin. Beim Kochen mit schwacher Natronlauge tritt Spaltung in CO_2 und $CHBr_3$ ein. Natriumamalgam führt in Isopropylalkohol über. Ammoniakgas, über Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und Bromoform. Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Biuret werden zwei isomere Cyansäuren gebildet. Liefert mit Phenylhydrazin Brombenzol u. a. Körper.

1,3-Chlorbromaceton $C_3H_4ClBrO = CH_2Cl.CO.CH_2Br$. *B.* Durch Oxydation von Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (Theegarten, *B.* 6, 1276). — Stechend riechende Krystalle, in Wasser wenig löslich. Schmelzp.: 34—35,5°. Siedep.: 177—180°. — $C_3H_4ClBrO.NaHSO_3$. Schuppen.

Trichlorbromaceton $C_3H_2Cl_3BrO = CCl_3.CO.CH_2Br$. *B.* Beim Behandeln von 1,1,1-Trichloraceton mit Brom bei 100° (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] 9, 213). — Sehr hygroskopische Flüssigkeit. Siedep.: 190°; 107° bei 25 mm. Wird von NH_3 in Chloroform und Bromacetamid zerlegt. — *Hydrat* $C_3H_2BrCl_3O + 4H_2O$. Hexagonale Tafeln. Schmilzt unzersetzt bei 48°. Verliert im Vakuum leicht das Wasser.

Tetrachlorbromaceton $C_3HCl_4BrO = CHCl_2.CO.CCl_2Br$. *B.* Entsteht, neben Dichlorbrommethan, bei 8 stündigem Erhitzen auf 150—160° von (5 g) Hexachlordibromacetylaceton $CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$ mit (5 g) Wasser (Zincke, Kegel, *B.* 23, 237). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 112—114° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,9582 bei 15°.

Dichlordibromaceton $C_3H_2Cl_2Br_2O$. a. ***Dichlordibrompropylenoxyd*** (?) $CH_2Cl.CO.CClBr_2 + 4H_2O = CHCl.CH.CClBr_2 + 4H_2O$ (?) [—O— bridge]. *B.* Beim Digeriren von $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ mit Brom bei 100° (Carius, *A.* 155, 38). Beim Kochen von Dichlordibromacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Salzsäure (Conrad, Guthzeit, *B.* 16, 1552). $C_4HCl_2Br_2O_3.C_2H_5 + HCl = C_2H_5Cl + CO_2 + C_3H_2Cl_2Br_2O$. — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° bis zum annähernden Verschwinden des Broms (Claus, Lindhorst, *B.* 13, 1209; vgl. Grimaux, Adam, *Bl.* 32, 14). — Krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) in rhombischen, sechsseitigen Tafeln (Wolff, *A.* 150, 32). Schmelzp.: 55—56° (Grimaux, Adam). In Wasser wenig löslich. Durch Erhitzen auf 60° spaltet sich der Körper in zwei Schichten: die untere ist öliges, in Wasser wenig lösliches wasserfreies Dichlordibromaceton, das sich bei 15—20°, unter Erwärmung, mit Wasser verbindet. Das wasserfreie Dichlordibromaceton siedet bei 140—141° bei 20 mm (Gr., A.); es krystallisirt in Blättchen, die bei Blutwärme schmelzen. Wird durch HJ oder Zink und Schwefelsäure zu Aceton reducirt (Lange, *B.* 6, 98). Beim Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf 160° erhält man C_2H_5Cl, C_2H_5Br, Ameisen- und Glykolsäure. Wird von koncentrirter Barytlösung, in der Kälte, zerlegt unter Bildung von Ameisensäure und Glykolsäure. Beim Kochen mit Baryt entsteht daneben CO_2, aber keine Oxalsäure (Claus, Lindhorst).

Die Dichlordibromacetone aus Dichlorhydrin und Dichlordibromacetsäure sind verschieden?

b. ***Dichlordibrompropylenoxyd*** $CBrCl.CH.CHBrCl$ (?) [—O— bridge]. *B.* Beim Behandeln von Dichloraceton (aus Dichlorhydrin) mit Brom (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] 9, 209). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt gegen —8°. Siedep.: 135° bei 40 mm. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. — *Hydrat* $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$. Lange Prismen. Schmelzp.: 53—54°.

c. ***Dichlordibromaceton*** $CHCl_2.CO.CHBr_2$. *B.* Beim Behandeln von a-Dichloraceton mit Brom bei 100° (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] 9, 211). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 120° bei 25 mm; spec. Gew. = 2,193. Liefert mit NH_3 kein Chlorbromoform. — *Hydrat* $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$. Heftig riechende, hexagonale Tafeln. Zersetzt sich rasch an der Luft.

s-Tetrachlordibromaceton $C_3Cl_4Br_2O = CCl_2Br.CO.CCl_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_4Cl_4O_6$ mit überschüssigem Brom und Wasser auf 130° (Hantzsch, *B.* 22, 2847). Aus Dibromtriketopentamethylenhydrat $C_5H_2Br_2O_3 + H_2O$ mit HClO und etwas HCl (Landolt, *B.* 25, 857). — Krystalle (aus heifser HNO_3). Schmelzp.: 53°. NH_3 erzeugt Dichlorbromacetamid.

Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$. a. ***1-Chlor-3,3,3-Tribromaceton*** $CBr_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloraceton und Brom bei 100° (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] 9, 207). Man übergiefst das Produkt mit H_2O und zerlegt das auskrystallisirte Hydrat durch Salzsäuregas. — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 215°; 130° bei 25 mm; spec. Gew. = 2,270. Wird von wässerigem NH_3 in $CHBr_3$ und Chloracetamid zerlegt. — *Hydrat*

$C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$. Hexagonale Tafeln (CL.). Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft.

b. ***Chlortribrompropylenoxyd.*** *B.* Entsteht, neben Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (?), beim Eintröpfeln von Brom in, auf 100° erhitztes, Epichlorhydrin (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 33, 257). $C_3H_5ClO + 6Br = C_3H_2ClBr_3O + 3HBr$. — Schweres, sehr stechend riechendes Oel. Verbindet sich, beim Schütteln mit Wasser, zu dem krystallisirten Hydrat $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$, das bei 55° schmilzt und, beim Trocknen, leicht das Wasser verliert.

Ein isomeres Chlortribromaceton erhielten CLAUS und LINDHORST (*B.* 13, 1210) durch längeres Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit (3 Mol.) Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110°. — Rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 50° (?).

Trichlortribromaceton $C_3Cl_3Br_3O = CBrCl_2.CO.CClBr_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure $\begin{matrix}CO.CHCl\\ CO\ .\ CCl_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$ oder von Trichlortriketopentamethylen $\begin{matrix}CO.CHCl\\ CO\ .\ CCl_2\end{matrix}\!\!>\!CO$ mit überschüssigem Brom (HANTZSCH, *B.* 21, 2437). — Spiefse. Schmelzp.: 57°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Löst sich schwer und nicht unzersetzt in Alkohol.

Dichlortetrabromaceton $C_3Cl_2Br_4O$. a. ***s-Derivat*** $CO(CClBr_2)_2$. *B.* Entsteht, neben $CHClBr_2$ (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 68), beim Vermischen von 2 Thln. Chloranilsäure mit 20 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 17). — Grofse, monokline (FOCK, *A.* 249, 70) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 79,5°. Destillirt unzersetzt bei 156—157° bei 3 mm (L., J.). Leicht löslich in CS_2, Aether und Benzol und in siedendem Eisessig. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in $CHClBr_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$ und $BaCO_3$. Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung entstehen $CHClBr_2$ und Chlordibromacetamid.

b. ***a-Derivat*** $CCl_2Br.CO.CBr_3$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlorpentendioxycarbonsäure mit (10 Thln.) Brom und (1 Thl.) Wasser auf 120° (HANTZSCH, *B.* 22, 1254). $\begin{matrix}C(OH).CCl_2\\ CCl\ .\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H + 12Br + 3H_2O = C_3Cl_2Br_4O + HCl + CO_2 + 8HBr + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). — Lange Spiefse. Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Krystallisirt unzersetzt aus siedender, konc. HNO_3. Liefert mit NH_3 Tribromacetamid und Dichlorbromacetamid.

Chlorpentabromaceton $C_3ClBr_5O = CClBr_2.CO.CBr_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlorpentendioxycarbonsäure mit (10 Thln.) Brom und (1 Thl.) Wasser auf 100° (HANTZSCH, *B.* 22, 1255). $\begin{matrix}C(OH).CHCl\\ CCl\ .\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H + 14Br + 3H_2O = C_3ClBr_5O + CO_2 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ 9HBr + HCl$. — Strahlige Krystalle (aus HNO_3). Schmelzp.: 91—92°. Liefert mit NH_3 Tribromacetamid und Chlordibromacetamid.

Jodaceton C_3H_5JO. *B.* Aus Chloraceton und KJ (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 530). Bei achttägigem Stehen von 200 ccm reinem Aceton mit 100 g Jod und 40 g HJO_3 (CLERMONT, CHAUTARD, *Bl.* 43, 614). Man kocht dann zwei bis drei Stunden lang, giefst 500 ccm Wasser hinzu und trocknet die gefällte Oelschicht erst über $CaCl_2$ und dann im Vakuum, im Dunkeln. — Schweres, nicht destillirbares Oel; erstarrt nach einiger Zeit gallertartig. Spec. Gew. = 2,17 (CL., CH.). Bräunt sich am Lichte. Riecht heftig. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Säuren in s-Dijodaceton umgewandelt.

s-Dijodaceton $C_3H_4J_2O = (CH_2J)_2.CO$. *B.* Aus Aceton und JCl_3 (SIMPSON, *Z.* 1867, 375). $4C_3H_6O + 3JCl_3 = C_3H_4J_2O + 3C_3H_5ClO$ (Monochloraceton) $+ 5HCl + JCl$. Beim Erwärmen von symmetrischem Dichloraceton, in wässeriger Lösung, mit KJ (VÖLKER, *A.* 192, 89). Beim Stehen von Monojodaceton im Vakuum oder beim Behandeln desselben mit Mineralsäuren (CLERMONT, CHAUTARD, *Bl.* 43, 615). — *D.* Man löst je 96 g festes JCl_3 in 1 l Wasser, giebt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden Trübung (V.). — Feine weifse, durchdringend stechend riechende Nadeln. Schmelzp.: 61,5—62,5°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, leicht in Benzol, Aether, Aceton. Wird von Chlorsilber in symmetrisches Dichloraceton übergeführt. Wird von Zink und Essigsäure, und ebenso von Hg_2J_2, bei Gegenwart von Wasser, zu Aceton reducirt. Mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird keine Akrylsäure gebildet, sondern wahrscheinlich nur Essig- und Ameisensäure.

Isonitrosoaceton $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CH(N.OH)$. *B.* Beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695; CERESOLE, *B.* 15, 1328). Beim Erwärmen von Aceton mit Isoamylnitrit und etwas HCl (CLAISEN, *B.* 20, 252). — *D.* Man löst 4,5 g Acetessigester in 2,1 g KOH und 80 g H_2O, giebt die Lösung

von 2,5 g $NaNO_2$ in 10 g H_2O hinzu, lässt 24 Stunden stehen und säuert dann an (Ceresole). — Silberglänzende Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 65°. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sublimirt leicht in silberglänzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Giebt mit Phenol und koncentrirter H_2SO_4 eine gelbe Lösung. Wird, durch Erwärmen mit Acetylchlorid, in Acetylcyanid umgewandelt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 140°, in NH_3, Ameisensäure und Essigsäure (Treadwell, Steiger, *B.* 15, 1059). $C_3H_5NO_2 + 2H_2O = NH_3 + CH_2O_2 + C_2H_4O_2$. Wird von Zinn und Salzsäure zu Ketin $C_6H_8N_2$ reducirt. Liefert mit Hydroxylamin Acetoximsäure $C_3H_6N_2O_2$. Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Methylglyoxim und einen Körper $C_6H_9N_3O_3$ (s. Methylglyoxim). Verbindet sich lebhaft mit Anilin zu Isonitrosoanilaceton $CH_3.C(N.C_6H_5).CH.N.OH$. Liefert mit mp-Toluylendiamin und Phenylhydrazin dieselben Derivate wie Methylglyoxal $CH_3.CO.CHO$. — $Ag.C_3H_4NO_2$. Goldgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen von Isonitrosoaceton mit NH_3 und $AgNO_3$ (T., St.).

Methyläther $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.CH:N.OCH_3$. *D.* Man trägt (1 Mol.) Isonitrosoaceton in die Auflösung von (1 Atom) Natrium in dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols ein, giebt überschüssiges Methyljodid hinzu und kocht vier bis fünf Minuten lang. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung über Na_2SO_4 und fraktionnirt (Ceresole, *B.* 16, 833). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei 115—116°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren (aufser H_2SO_4). Mit Alkohol mischbar. Die wässerige Lösung giebt mit sehr wenig Eisenchlorid, erst beim Aufkochen, eine intensiv braunrothe Färbung. Rauchende Jodwasserstoffsäure reagirt sehr lebhaft unter Abscheidung von Jod.

Aethyläther $C_5H_9NO_2 = C_3H_4NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 130°. Leichter als Wasser (Ceresole). Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—180°, C_2H_5Cl, NH_4Cl u. s. w.

Isonitrosodiacetonnitrat $C_6H_{10}N_2O_5 = CH_3.CO.C(N.OH).C(CH_3)_2.NO_3$ (?). *B.* Beim Zusammenbringen von Aceton und N_2O_3 bei höchstens 30° (Sandmeyer, *B.* 20, 639). — Schweres, gelbes Oel. Löslich in viel Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Stickoxyden. Beim Erwärmen mit HCl wird Chlornitrosoaceton gebildet. Beim Kochen mit Wasser entstehen Brenztraubensäure, Aceton und etwas HCN.

Diisonitrosoaceton $C_3H_4N_2O_3 = CO(CH:N.OH)_2$. *B.* Man versetzt 50 g rohe Acetondicarbonsäure mit 100 g Wasser und giebt, unter Eiskühlung, die koncentrirte Lösung von 40 g $NaNO_2$ in Wasser hinzu (Pechmann, Wehsarg, *B.* 19, 2465). $CO(CH_2.CO_2H)_2 + 2NaNO_2 = C_3H_4N_2O_3 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Man säuert allmählich mit verd. HNO_3 an, kühlt ab, saugt rasch ab und wäscht mit kaltem Wasser. — Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei 143—144°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. $C_3H_4N_2O_3 = CO_2 + 2HCN + H_2O$. Daneben entstehen NH_3 und Oxalsäure. Aehnlich wirken Mineralsäuren, welche zugleich Hydroxylamin abspalten. Beim Kochen mit Eisessig entsteht Oxaminsäure (P., W., *B.* 21, 2990). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Zeigt nicht die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosokörper. Verbindet sich mit Basen. Wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Hydroxylamin erzeugt Trinitrosopropan $C_3H_5N_3O_3$. Liefert mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Verbindung $C_3H_4N_2O_2.N_2H.C_6H_5$ und mit 3 Mol. Phenylhydrazin die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$.

Chlornitrosoaceton $C_3H_4(NO)ClO$. *B.* Aus Chloraceton und rauchender Salpetersäure (Glutz, *Z.* 1870, 529). Beim Erwärmen von Isonitrosodiacetonnitrat mit mäfsig konc. HCl (Sandmeyer, *B.* 20, 640). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und daraus in Prismen oder Täfelchen krystallisirend. Schmelzp.: 110°. Mit H_2O auf 100° erhitzt, entstehen bei 171° schmelzende Krystalle (Barbaglia, *B.* 6, 321).

1,3-Diaminoaceton $C_3H_8N_2O = NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2$. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Dibenzamidodioxytetrol mit 8 Thln. eines Gemisches aus gleichen Vol. Vitriolöl, Eisessig und Wasser (Rügheimer, *B.* 21, 3328). $\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH.CH. \\ \quad CO. \end{matrix}$

$\begin{matrix} CO \\ CH.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} + 3H_2O = C_3H_8N_2O + 2C_6H_5.CO_2H + CO_2$. α-Oxy-β-Benzamido-β-Oxypyrrolin $C_{11}H_{10}N_2O_3$ zerfällt, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen H_2SO_4, Eisessig und Wasser, in Diaminoaceton und Benzoësäure (Rügheimer, *B.* 22, 1955). — Liefert mit Benzoylchlorid Benzenyldiaminoaceton $C_{10}H_{10}N_2O$. — $C_3H_8N_2O.2HCl$

$+ 1^1/_2 H_2O$. Grofse, glänzende Krystalle (RÜGHEIMER, MISCHEL, *B.* 25, 1563). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_3H_8N_2O.2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). — $C_3H_8N_2O.H_2SO_4$. Aeufserst löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol gefällt.

Cyanaceton $C_4H_5NO = CH_3.CO.CH_2.CN$. *B.* Beim Digeriren von Chloraceton mit einer Lösung von KCN in wässerigem Alkohol (MATTHEWS, HODGKINSON, *B.* 15, 2679; JAMES, *A.* 231, 247). Beim Auflösen von Diacetonitril in Salzsäure (von 25%) (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 238). $C_4H_6N_2 + H_2O = C_4H_5NO + NH_3$. — Flüssig. Siedep.: 120—125°.

Rhodanaceton $C_4H_5NSO = CH_3.CO.CH_2.SCN$. *D.* Man schüttelt (2 Mol.) Chloraceton mit (1 Mol.) krystall. Rhodanbaryum und einigen Glaskugeln, unter Kühlung (TSCHERNIAC, *B.* 25, 2623; vgl. TSCHERNIAC, HELLON, *B.* 16, 349). Nach 15 Stunden schüttelt man mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und destillirt den Aether ab. Den öligen Rückstand versetzt man mit halb so viel Wasser, als Chloraceton angewandt worden ist, und destillirt das Wasser, im Vakuum, bei 40—50° im CO_2-Strom ab. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit 1% Thierkohle in der Kälte, filtrirt und extrahirt das Filtrat mit Aether. Die ätherische Lösung wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. — Flüssig. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,200 bei 0°; 1,180 bei 20°/4°. Löst sich bei 15° in 14,3 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in CS_2, sehr schwer in Ligroïn. Wird von Soda oder Natron in meso-Oxymethylthiazol umgewandelt.

Bestimmung des Rhodanacetons: TSCHERNIAC, *B.* 25, 2621.

Dithioaceton (Duplothiaceton) $(C_3H_6S)_2$. *B.* Aus 1 Mol. P_2S_3 und 6 Mol. Aceton (WISLICENUS, *Z.* 1869, 324). Bei längerem Erhitzen von Trithioaceton auf 200° (FROMM, BAUMANN, *B.* 22, 1043). — *D.* Man erhitzt 50 g reines Aceton mit 50 g P_2S_3 6 bis 8 Stunden lang, im Rohr, auf 120—130° und destillirt das Produkt im Dampfstrome (AUTENRIETH, *B.* 20, 375). — Gelbes, in Wasser unlösliches Oel. Siedep.: 183—185° (kor.). Dampfdichte = 5,08. Die alkoholische Lösung giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag. Wird von Natriumamalgam zu Isopropylmerkaptan $(CH_3)_2.CH.SH$ reducirt (SPRING, *Bl.* 40, 69). Duplothioaceton verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BACH, *B.* 16, 1787). Verbindet sich mit CH_3J. Wird von $KMnO_4$ zu dem Sulfon $C_6H_{12}S_2O_4$ oxydirt. Verhalten des Duplothioacetons: SPRING.

Nach CLAUS (*B.* 8, 532) entsteht Duplothiaceton bei der Einwirkung von Chromsäure auf Isopropylmerkaptan. Durch Salpetersäure wird es in Propan-2-Sulfonsäure übergeführt.

Tetramethyldimethylendisulfon $C_6H_{12}S_2O_4 = (CH_3)_2.C\langle{SO_2 \atop SO_2}\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Duplothioaceton mit Chamäleonlösung (von 5%), in der Kälte (AUTENRIETH, *B.* 20, 375). Man versetzt die Lösung von Zeit zu Zeit mit etwas Oxalsäure oder Schwefelsäure und schüttelt schliefslich mit Aether aus. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in kalten koncentrirten Mineralsäuren. Wird durch Kochen mit verd. Alkalien nicht verändert. Natriumamalgam wirkt allmählich reducirend.

Trithioaceton $(C_3H_6S)_3 = {(CH_3)_2C\langle{S \atop S} \atop (CH_3)_2C\langle{S \atop S}}\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Bei 10—12stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von gleichen Theilen Aceton und koncentrirter Salzsäure (FROMM, BAUMANN, *B.* 22, 1037). Man verdünnt mit Wasser und destillirt das ausgeschiedene Oel mit Wasserdampf über. Im Rückstand befindet sich Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$ (s. S. 994). Das Destillat bringt man in eine Kältemischung und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt aus (2 Thln.) Alkohol um. Aus Trimethylentrisulfon $[(CH_2.SO_2)]_3$ mit überschüssigem, alkoholischem Natron und CH_3J (BAUMANN, CAMPS, *B.* 23, 71). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 24°. Siedet, unter Zersetzung, bei 225—230°; Siedep.: 130° bei 13 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, bei langsamer Einwirkung von $KMnO_4$ in saurer Lösung, Triacetontrisulfon $C_9H_{18}S_3O_6$ und einen Körper $C_9H_{18}S_3O_4$. Geht, bei längerem Erhitzen auf 200°, in Dithioaceton über.

Triacetontrisulfon $C_9H_{18}S_3O_6 = {(CH_3)_2.C—SO_2—C(CH_3)_2 \atop SO_2.C(CH_3)_2.SO_2}$. *B.* Entsteht, neben dem Körper $C_9H_{18}S_3O_4$, bei der Oxydation von Trithioaceton mit $KMnO_4$ in, durch H_2SO_4, angesäuerter Lösung (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2597). Man operirt rasch und in der Wärme und trennt die gebildeten Körper durch fraktionnirte Krystallisation aus heifsem Alkohol. Entsteht auch aus dem Sulfon $C_6H_{12}S_3O_6$ des Thioacetaldehyds mit CH_3J und

alkoholischem Natron (B., Fr.). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 302°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Körper $C_9H_{18}S_3O_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{---}S\text{---}C(CH_3)_2 \\ SO_2.C(CH_3)_2.SO_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Triacetontrisulfon, bei der Oxydation von Trithioaceton mit $KMnO_4$ in angesäuerter Lösung (Baumann, Fromm, *B.* 22, 2597). Man operirt in der Kälte. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Leichter löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ als Triacetontrisulfon. Rauchende Salpetersäure erzeugt H_2SO_4.

Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$. *B.* S. Trithioaceton (Fromm, Baumann, *B.* 22, 1044). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Sublimirbar. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser.

Duplodithioaceton $(C_3H_6S_2)_2$. *B.* Aus Aceton und gelbem Schwefelammonium, in der Kälte (Willgerodt, *B.* 20, 2467). — Tetragonale (Stuhlmann, *B.* 20, 2467), stark glänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt gegen 98° und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 243°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht widerlich. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

Dimethylsulfondimethylmethan $C_5H_{12}S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.C(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (s. u.) (Baumann, Kast, *H.* 14, 59). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. 1 Thl. löst sich in 140 Thln. kalten Wassers.

Acetonäthylmerkaptol (Dithioäthyldimethylmethan) $C_7H_{16}S_2 = (CH_3)_2.C(S.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. Aceton und 2 Thln. Merkaptan (Baumann, *B.* 18, 887; 19, 2806). — Flüssig. Siedep.: 190—191°. Zerfällt, bei der Destillation, theilweise in Aethylsulfid und das äufserst heftig riechende Thioaceton (Baumann, Fromm, *B.* 22, 2594). Verbindet sich mit CH_3J. Brom wirkt substituirend.

Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal) $C_7H_{16}S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.C(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Dithioäthyldimethylmethan mit einer fünfprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (Baumann, *B.* 19, 2808). Man fügt von Zeit zu Zeit einige Tropfen H_2SO_4 hinzu, filtrirt heifs und verdunstet das Filtrat. Entsteht auch durch Kochen von Aethylidendiäthylsulfon $CH_3.CH(SO_2.C_2H_5)_2$ (S. 939) oder Diäthylsulfonmethan $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$ (S. 351) mit alkoholischer Kalilauge und CH_3J (Fromm, *A.* 253, 147). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 125—126°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 300°. Löslich in 500 Thln. Wasser bei 15° und in 15 Thln. siedendem Wasser, in 2 Thln. siedendem, absol. Alkohol, in 133 Thln. Aether bei 15° (Scholvien, *Fr.* 27, 664). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich sehr leicht in Vitriolöl und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natronlauge oder mit koncentrirter Salpetersäure. Brom und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung bei 100°. Ebenso Sn und HCl. Nachweis des Sulfonals: *Fr.* 27, 665. Wird als Schlafmittel benutzt.

Chlorsulfonal $C_7H_{15}ClS_2O_4 = CH_2Cl.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man schüttelt ein Gemisch aus (1 Mol.) Chloraceton und (2 Mol.) Aethylmerkaptan mit wenig koncentrirter Salzsäure und oxydirt das Reaktionsprodukt mit angesäuerter Chamäleonlösung (Autenrieth, *B.* 24, 171). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 78—79°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Kochende Kalilauge spaltet in HCl und Aethansulfinsäure.

Diisobutylsulfondimethylmethan $C_{11}H_{24}S_2O_4 = (CH_3)_2.C[SO_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Aceton und Isobutylmerkaptan u. s. w. wie Sulfonal (Stuffer, *B.* 23, 3228). — Krystalle. Schmelzp.: 64°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Diisoamylsulfondimethylmethan $C_{13}H_{28}S_2O_4 = (CH_3)_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Aceton und Isoamylmerkaptan u. s. w. wie Sulfonal (Stuffer, *B.* 23, 3229). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 72°.

Dimethylmethylenäthylendisulfid $C_5H_{10}S_2 = (CH_3)_2.C\left\langle\begin{matrix}S \\ S\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Aceton und Dithioglykol (Fasbender, *B.* 21, 1476). — Flüssig. Siedep.: 171°. Liefert, in essigsaurer Lösung, mit $KMnO_4$ das **Sulfon** $C_5H_{10}S_2O_4 = (CH_3)_2.C\left\langle\begin{matrix}SO_2 \\ SO_2\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. — *D.:* Fasbender, *B.* 21, 1477. — Dasselbe bildet dicke, bei 232° schmelzende Nadeln, die unzersetzt destilliren.

Dimethylmethylendithioglykolsäure $C_7H_{12}S_2O_4 = (CH_3)_2.C(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Aceton und Thioglykolsäure (Bongartz, *B.* 21, 482). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 126—127°.

Acetonsulfonsäure $C_3H_6SO_4 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.OH$. *B.* Aus Chloraceton und K_2SO_3 (BENDER, Z. 1870, 162). — Syrup; wird von verdünnten Mineralsäuren, in der Wärme, nicht angegriffen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht krystallisirtes Cyanaceton.

Salze: BENDER, *B.* 4, 517. Die Salze sind in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. — $K.C_3H_5SO_4$. Blätterige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. Schmelzp.: 140°. — $Cu.\bar{A}_2 + {}^4/_3H_2O$. Bläulichgrüne Blättchen.

Eine Säure $C_3H_6SO_4$ entsteht auch bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure (WILDE, *A.* 127, 174).

Aethylsulfonacton $C_5H_{10}SO_3 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloraceton und $C_2H_5.SO_2.Na$ (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 868). — Oel. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Aether. $KMnO_4$ oxydirt zu Aethansulfonsäure, Essigsäure und CO_2. Kalilauge spaltet in Methyläthylsulfon und Essigsäure.

Das **Oxim** schmilzt bei 101° (OTTO, TRÖGER).

Diäthylsulfonaceton $C_7H_{14}S_2O_5 = CO(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus $CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Aethylsulfonaceton und Brom) mit $C_2H_5.SO_2Na$ (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 869). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge, in $C_2H_5.SO_2.CH_3$ und $C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$.

Selencyanaceton $C_4H_5NSeO = CH_3.CO.CH_2.SeCN$. *B.* Aus Chloraceton und Selencyankalium, gelöst in Alkohol (G. HOFMANN, *A.* 250, 296). — Gelbes, übelriechendes Oel.

2. Ketone C_4H_8O.

1. ***Methyläthylketon, Butanon*** $CH_3.CO.C_2H_5$. *V.* Findet sich im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1921). — *B.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Acetylchlorid (FREUND, *A.* 118, 3) oder aus $Zn(CH_3)_2$ und Propionylchlorid (POPOW, *A.* 145, 289). Aus Zinknatrium, 2 Mol. C_2H_5J und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104). Bei der Destillation von rohem, essigsaurem Kalk (FITTIG, *A.* 110, 18) oder eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (GRIMM, *A.* 157, 258). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und propionsaurem Calcium (SCHRAMM, *B.* 16, 1581). Bei der Oxydation von sekundärem Butylalkohol (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 175, 377; vgl. LIEBEN, *A.* 150, 121). Beim Kochen von Methylacetessigester mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 336). Durch Erhitzen von 2, 2-Dibrombutan mit Wasser auf 160° (HÖLZ, *A.* 250, 234). Beim Erhitzen von 2, 3-Dibrombutan mit PbO und 20 Vol. Wasser auf 150° (ELTEKOW, *Ж.* 10, 219; V. MEYER, PETRENKO, *B.* 25, 3309). — *D.* Man kocht je 100 Thle. Methylacetessigester mit 25 Thln. Schwefelsäure (von 20%) am Rückflusskühler (BÖCKING, *A.* 204, 17). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80,6°; spec. Gew. = 0,82961 bei 0°; = 0,74222 bei 80,6° (THORPE, JONES, *Proc. chem. soc.* 118, 4). Spec. Gew. = 0,8125 bei 13° (FR., D.); = 0,8045 bei 19,8° (SCHRAMM). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3, nur Essigsäure. PCl_5 erzeugt $C_2H_5.CCl_2.CH_3$. Liefert mit Natrium: $C_8H_{14}O$ (homolog dem Mesityloxyd), $C_{19}H_{24}O$ (homolog dem Phoron) und das Pinakon $C_8H_{16}(OH)_2$ (SCHRAMM).

3-Chlor-2-Butanon, Methyl-α-Chloräthylketon $C_4H_7ClO = CH_3.CO.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in abgekühltes Methyläthylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 408, 807). — Flüssig. Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,032 bei 0°. Mit Kali entsteht der Alkohol $CH_3.CO.CH(OH).CH_3$. Alkoholisches NH_3 erzeugt, in der Kälte, Aminoäthylaceton, beim Verdampfen wird aber Tetramethylpyrazin $C_8H_{12}N_2$ gebildet. Mit Anilin entsteht bei 100° Py-2, 3-Dimethylindol $C_{10}H_{11}N$. Natrium erzeugt das Diketon $C_8H_{14}O_2$.

3, 3-Dichlor-2-Butanon, Methyl-α-Dichloräthylketon $C_4H_6Cl_2O = CH_3.CO.CCl_2.CH_3$. *B.* Beim Chloriren von Methyläthylketon (VLADESCO). — Flüssig. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 1,096 bei 0°. Liefert mit NH_3O die Verbindung $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$.

1, 1, 1, 4, 4, 4-Hexabrombutanon, Hexabrommethyläthylketon $C_4H_2Br_6O = CBr_3.CO.CH_2.CBr_3$. *B.* Aus 1, 1-Dibromäthylen und HBrO (DEMOLE, *B.* 11, 1710). $2CH_2:CBr_2 + 3HBrO = C_4H_2Br_6O + 2H_2O + HBr$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Spec. Gew. (geschmolzen) = 2,88 (bei 0°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methyläthylketon reducirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure.

Isonitrosomethyläthylketon $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$. *B.* Aus Methylacetessigsäureäthylester, überschüssigem Kali (3 Mol.) und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 322). Beim Schmelzen von β-Isonitrosolävulinsäure (THAL, *B.* 25, 1720). $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CO_2H = C_4H_7NO_2 + CO_2$. — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.:

74°; Siedep.: 185—186° (kor.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Weniger löslich in Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Löslich in Alkalien. Verhält sich gegen Phenol und koncentrirte Schwefelsäure oder gegen Anilin und Eisessig wie Nitrosoacetessigester. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 140°, glatt in NH_3 und Essigsäure. $C_4H_7NO_2 + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + NH_3$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter HCl, Essigsäure, Hydroxylamin und wenig Diacetyldioxim $C_4H_8N_2O_2$ (SCHRAMM, *B.* 16, 177). Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Kali, schon in der Kälte, quantitativ zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt (GUTKNECHT, *B.* 12, 2290). $C_4H_7NO_2 + O_3 + H_2O = 2C_2H_4O_2 + NHO_2$. Bei der Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür entstehen Tetradimethylaldin $C_8H_{12}N_2$ und eine Base C_4H_6N (?), deren Platinsalz der Formel $(C_4H_7NCl)_2.PtCl_4$ entspricht (BRAUN, *B.* 22, 559). — Silbersalz: CERESOLE, *B.* 16, 836.

Methyläther $C_5H_9NO_2 = C_4H_6NO_2.CH_3$. Siedep.: 125° (PETRACZEK, *B.* 16, 834).

3-Aminomethyläthylketon $C_4H_9NO = CH_3.CO.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Isonitrosomethyläthylketon (GUTKNECHT, *B.* 12, 2291). Aus 3-Chlorbutanon und alkoholischem NH_3, in der Kälte (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 818). — Höchst unbeständig. — $(C_4H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (VL.). Hält $2H_2O$ (G.).

Dimethylsulfonmethyläthylmethan $C_6H_{14}S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.C(CH_3).C_2H_5$. *B.* Analog dem Sulfonal (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 60). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 74°.

Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional) $C_8H_{18}S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.C(CH_3).C_2H_5$. *B.* Wie bei Sulfonal (BAUMANN, KAST; FROMM, *A.* 253, 150). Entsteht auch aus Propylidendiäthylsulfon $C_2H_5.CH(SO_2.C_2H_5)_2$ mit Natronlauge und CH_3J (FROMM). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 76°. Löslich in 320 Thln. kalten Wassers.

Pentamethyläthyltrimethylentrisulfon $C_{10}H_{20}S_3O_6 = \frac{C_2H_5.C(CH_3).SO_2.C(CH_3)_2}{SO_2.C(CH_3)_2.SO_2}$. *B.* Durch Erhitzen auf 100° einer stark alkalischen Lösung von Aethyltrimethylentrisulfon mit überschüssigem CH_3J (und etwas Alkohol) (CAMPS, *B.* 25, 255). — Nadeln (aus Alkohol und etwas Benzol). Schmelzp.: 241°. Unverändert löslich in Vitriolöl.

2. ***Butyral*** C_4H_8O (?). *B.* Bei der trockenen Destillation von Calciumbutyrat (CHANCEL, *A.* 52, 298; *Berz. J.* 26, 798). — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,821 (bei 22°). Chlor erzeugt C_4H_7ClO (Siedep.: 141°) und $C_4H_6Cl_2O$ (Siedep.: 200°). PCl_5 bildet C_4H_7Cl, das etwas über 100° siedet. Butyral reducirt Silberoxyd; koncentrirte Salpetersäure führt es in Buttersäure über. Es verbindet sich nicht mit NH_3 (LIMPRICHT, *A.* 90, 111), wohl aber mit Alkalidisulfit (LIMPRICHT, *A.* 93, 241).

3. Ketone $C_5H_{10}O$.

1. ***Methylpropylketon, 2-Pentanon*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, *A.* 108, 124; GRIMM, *A.* 157, 251). Aus $Zn(CH_3)_2$ und Butyrylchlorid (BUTLEROW, *Z.* 1865, 614). Beim Kochen von Aethylacetessigsäureäthylester mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 216). Durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WÜRTZ, *A.* 148, 133; SCHORLEMMER, *A.* 161, 269; WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322). Beim Erwärmen von Valerylen C_5H_8 mit Wasser und $HgBr_2$ (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1542). Beim Erwärmen von Aethylacetylaceton mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 248). $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3 + KHO = CH_3.CO_2K + C_5H_{10}O$. Findet sich auch im rohen Holzgeist (VLADESCO, *Bl.* [3] 3, 511). — Siedep.: 102° (kor.); spec. Gew. = 0,81236 bei 15°; = 0,80435 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 479). Siedep.: 102,4° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8264 bei 0°/4°; kubischer Ausdehnungskoëfficient zwischen 0 und 35° = 0,000 951 (CHANCEL, *J.* 1884, 1048). Siedep.: 101,7°; spec. Gew. = 0,82585 bei 0°; = 0,72568 bei 101,7° (THORPE, JONES, *Proc. chem. soc.* 118, 4). In Wasser sehr wenig löslich. Bei der Oxydation entstehen Essig- und Propionsäure (vgl. HERCZ, *A.* 186, 259). PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$. Ebenso erhält man mit PCl_3Br_2 das Bromid $C_5H_{10}Br_2$. Liefert mit HNO_3 Dinitropropan. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GR.).

3-Chlor-2-Pentanon, Methylchlorpropylketon $C_5H_9ClO = CH_3.CO.CHCl.C_2H_5$. *B.* Gechlorter Aethylacetessigester $CH_3.CO.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180°, in CO_2, Alkohol und bei 130° siedendes Methylchlorpropylketon (CONRAD, *A.* 186, 241). Beim Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Methylpropylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 832). — NH_3 liefert s-Dimethyldiäthylpyrazin $C_{10}H_{16}N_2$.

Methyltrichlorpropylketon $C_5H_7Cl_3O = CH_3.CO.C_3H_4Cl_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol $C_3H_4Cl_3.CH(CH_3).OH$ mit Chromsäuregemisch (GARZAROLLI, *A.* 223, 152). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 191—193° bei 743,8 mm.

Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf 150—160°, CO_2, HCl und Essigsäure.

5-Brom-2-Pentanon, Methyl-ω-Brompropylketon $C_5H_9BrO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei ½ stündigem Stehen von (1 Thl.) n-Acetylpropylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ mit (4—5 Thln.) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (LIPP, *B.* 22, 1206). Ebenso aus Acetyltrimethylen $CH_3.CO.CH:C_2H_4$ und HBr (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 876). — Flüssig. Siedet, nicht unzersetzt, bei 188—190°; Siedep.: 105—106° (i. D.) bei 60 mm (L.); 118° bei 90 mm (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 357). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Acetylpropylalkohol. Mit festem Aetzkali entsteht Acetyltrimethylen.

Isonitrosomethylpropylketon $C_5H_9NO_2$. a. ***Derivat*** $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylacetessigester, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 323). — Krystalle. Schmelzp.: 53—55°. Siedet zum gröfsten Theil unzersetzt bei 183—187° (kor.) (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ziemlich schwierig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

b. ***Derivat*** $C_3H_7.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus Methylpropylketon, Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48—51°.

Diäthylsulfonmethylpropylmethan $C_9H_{20}S_2O_4 = (C_2H_5SO_2)_2.C(CH_3).C_3H_7$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $(C_2H_5S)_2.C(CH_3).C_3H_7$ (dargestellt aus Methylpropylketon, Merkaptan $C_2H_5.SH$ und Salzsäuregas) mit $KMnO_4$, in Gegenwart von etwas H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* 19, 2809). — Lange Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 86°.

2. ***Diäthylketon (Propion, 3-Pentanon)*** $(C_2H_5)_2.CO$. *B.* Durch Destillation von propionsaurem Baryum (MORLEY, *A.* 78, 187). Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Propionylchlorid (FREUND, *A.* 118, 9). Aus NaC_2H_5 und CO (WANKLYN, *A.* 140, 211). Bei der Oxydation von Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322) oder von Diäthoxalsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 452). Aus Diäthoxalsäure und koncentrirter HCl bei 150° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 709). Beim Kochen von Dimethylacetondicarbonsäurediäthylester $CO[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$ mit verd. Schwefelsäure (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 183). Beim Erwärmen von 4 Molekülen Acetylchlorid mit 2 Mol. $FeCl_3$, bis 2 Mol. HCl entwichen sind, und Zerlegen des Produktes durch Wasser (HAMONET, *Bl.* 50, 356). Beim Schütteln von Bromamylen (Siedep.: 115°) mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und Destilliren des Produktes mit Wasser (?) (BOUCHARDAT, *J.* 1881, 389). — Siedep.: 102,7° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,8335 bei 0°/4°; kubischer Ausdehnungskoëfficient zwischen 0 und 35° = 0,000973 (CHANCEL, *J.* 1884, 1048; vgl. THORPE, JONES, *Proc. chem. soc.* 118, 4). Verbrennungswärme = 736,934 Cal. (LUGININ, *J.* 1884, 206). Löslich in 24 Thln. Wasser. Verbindet sich schwer mit Natriumdisulfit (W., S.). Liefert mit HNO_3 Dinitroäthan. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Essig- und Propionsäure. Liefert mit Natrium (in Gegenwart von Wasser) das Pinakon $C_{10}H_{20}(OH)_2$ und Diäthylcarbinol.

$C_5H_{10}O.NaHSO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2-Chlor-3-Pentanon, α-Chlordiäthylketon $C_5H_9ClO = C_2H_5.CO.CHCl.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Diäthylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 834). — Flüssig. Siedep.: 145°. Liefert mit alkoholischem NH_3 s-Dimethyldiäthylpyrazin $C_{10}H_{16}N_2$.

Isonitrosodiäthylketon $C_5H_9NO_2 = CH_3.C(N.OH).CO.C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 59—62°.

α-Cyandiäthylketon $C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN$. Siehe Propionitril.

Dimethylsulfondiäthylmethan $C_7H_{16}S_2O_4 = (CH_3.SO_2)_2.C(C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 61). — Lange Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 132—133°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 840 Thln. Wasser und in 20 Thln. siedendem Wasser. Wirkt ganz wie Sulfonal.

Diäthylsulfondiäthylmethan (Tetronal) $C_9H_{20}S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.C(C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 64). — Glänzende Tafeln und Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. 1 Thl. löst sich in 450 Thln. kaltem Wasser; leicht in Alkohol. Wirkt noch stärker hypnotisch als Sulfonal.

Diisopropylsulfondiäthylmethan $C_{11}H_{24}S_2O_4 = (C_3H_7.SO_2)_2.C(C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet in ein Gemisch aus (1 Mol.) Diäthylketon und (2 Mol.) Isopropylmerkaptan Salzsäuregas ein und oxydirt das erhaltene Produkt mit angesäuerter Chamäleonlösung (STUFFER, *B.* 23, 3227). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 97°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tetraäthyltrimethylentrisulfon $C_{11}H_{22}S_3O_6 = \begin{matrix} C_2H_5.CH-SO_2-C(C_2H_5)_2 \\ SO_2.CH(C_2H_5).SO_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Hexaäthyltrimethylentrisulfon, bei mehrtägigem Erhitzen von Trimethylentrisulfon mit einem grofsen Ueberschuss von C_2H_5J, Kalilauge und etwas Alkohol (CAMPS, *B.* 25, 243). — Glänzende Prismen (aus Alkohol und $^1/_4$ Vol. Benzol). Schmelzp.: 175°.

Hexaäthyltrimethylentrisulfon $C_{15}H_{30}S_3O_6 = \begin{matrix} (C_2H_5)_2.C-SO_2-C(C_2H_5)_2 \\ SO_2.C(C_2H_5)_2.SO_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe Tetraäthyltrimethylentrisulfon (CAMPS, *B.* 25, 243). — Lange Nadeln (aus benzolhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Unlöslich in Natronlauge. Unverändert löslich in Vitriolöl.

3. ***Methylisopropylketon, Methylbutanon*** $CH_3.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Dimethylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 332). Durch Destillation von essigsaurem mit isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, *A.* 180, 327). Beim Schütteln von Isopropylacetylen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, KRYLOW, *Ж.* 10, 347). Beim Erhitzen von Amylenglykol $(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).OH$ mit verdünnter HCl auf 100° und Behandeln des Produktes mit Kali (BAUER, *A.* 115, 91; vgl. *J.* 1861, 661; ELTEKOW, *Ж.* 14, 358) oder aus Amylenglykol und P_2O_5 (FLAWITZKY, *B.* 10, 240). Beim Kochen von Trimethyläthylenbromid mit Wasser und Bleioxyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 215) oder auch blos mit Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 360; NÄGELI, *B.* 16, 2983). Beim Erhitzen von Methylisopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3).CH(OH).CH_3$ mit überschüssiger Schwefelsäure (von 1%) auf 100° (KONDAKOW, *Ж.* 17, 300). Bei der Reduktion von Mono- oder Dinitrocapronsäure mit Zinn und Salzsäure (KACHLER, *A.* 191, 162). Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 284). — Siedep.: 93,5°; 95° (W.); spec. Gew. = 0,822 bei 0° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 338); = 0,8099 bei 13° (FR., D.); = 0,8045 bei 19° (W.); = 0,815 bei 15° (M.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Giebt, bei der Oxydation, CO_2 und Essigsäure.

Aus den Destillationsprodukten des rohen Calciumacetates isolirte FITTIG (*A.* 110, 19) ein zwischen 90—95° siedendes Keton $C_5H_{10}O$, offenbar Methylisopropylketon, das sich mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ verband.

Gechlortes Keton C_5H_9ClO. *B.* Aus Amylchlorid oder Pentan und CrO_2Cl_2 (ETARD, *Bl.* 29, 229). — Siedet unter Zersetzung oberhalb 120°. Löslich in Wasser und Alkalien. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Vielleicht ist das Produkt aus C_5H_{12} verschieden von dem aus $C_5H_{11}.Cl$.

4. Ketone $C_6H_{12}O$.

1. ***Methylbutylketon, 2-Hexanon*** $CH_3.CO(CH_2)_3.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von Calciumbutyrat (FRIEDEL, *A.* 108, 125). Bei der Oxydation von Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 144; SCHORLEMMER, *A.* 161, 273). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 0,8298 bei 0°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation durch CrO_3 (gelöst in H_2O) bei 100°: nur Buttersäure, bei 150° aber daneben noch Valeriansäure (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 306).

6-Brom-2-Hexanon, Methyl-ω-Brombutylketon $C_6H_{11}BrO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Beim Destilliren von Acetobutylalkohol $CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_2.OH$ mit 5 Thln. konc. Bromwasserstoffsäure (LIPP, *B.* 18, 3282). Aus Methyldehydrohexoncarbonsäureäthylester und koncentrirter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 51, 725; 55, 332).

$$\begin{matrix} CH_3.C.O \\ C_2H_5.O.CO.\dot{C}.C_3H_6 \end{matrix} + HBr + H_2O = C_6H_{11}BrO + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

— Flüssig. Siedep.: 214—216° bei 718 mm (L.); 155—160° bei 150 mm (P.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich allmählich in heifsem Wasser, dabei in HBr und Acetobutylalkohol zerfallend. Liefert mit NH_3 Tetrahydromethylpyridin $C_6H_{11}N$.

Isonitrosomethylbutylketon $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Propylacetessigester mit salpetriger Säure (TREADWELL, *B.* 14, 2159). — *D.* Man schüttelt 43,2 g Propylacetessigester mit einer möglichst koncentrirten Lösung von 15 g KOH, löst den Niederschlag in 1 l Wasser, setzt 14,3 g $NaNO_2$ hinzu und säuert, unter Abkühlen, mit verdünnter H_2SO_4 an. Dann macht man die Lösung durch NaOH alkalisch, schüttelt den freien Propylacetessigester mit Aether aus, säuert mit H_2SO_4 an und zieht nun das Isonitrosoketon mit Aether aus. — Grofse, glasglänzende Blätter. Schmelzp.: 49,5°.

Dimethylacetobutylamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-ω-Brombutylketon und wässerigem $NH(CH_3)_2$ (LIPP, *B.* 25, 2196). — Flüssig.

Siedep.: 195° (i. D.) bei 720 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

1, 5-Hexanolon $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ s. S. 269.

2. ***Aethylpropylketon, 3-Hexanon*** $C_2H_5.CO.C_3H_7$. *B.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Butyrylchlorid (Popow, *A.* 161, 289). Durch Destillation von butter- und propionsaurem Calcium (Völker, *B.* 8, 1019), oder des Calciumbutyrats für sich (Oechsner, *B.* 8, 1195). — Siedep.: 122—124°; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,818 bei 17,5°. Wird durch Natriumamalgam und Wasser in den sekundären Alkohol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ übergeführt. Liefert, bei der Oxydation, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (Wagner, *J. pr.* [2] 44, 264).

3. ***Methyläthylaceton, 3-Methyl-2-Pentanon*** $CH_3.CO.CH(CH_3).C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Methyläthylacetessigsäureäthylester mit zehnprocentiger, wässeriger Kalilauge (Wislicenus, *A.* 219, 308) oder mit Barytwasser (G. Wagner, *Ж.* 16, 711). — Flüssig. Siedep.: 118° (i. D.); spec. Gew. = 0,8181 bei 14,5°/4° (Wi.). Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,831 bei 24°; 0,811 bei 24°/0° (Wa.). Riecht pfefferminzartig. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Methyläthylketon.

Methoxylmethyläthylaceton $C_7H_{14}O_2 = CH_3O.CH_2.CO.CH(CH_3).C_2H_5$ s. S. 610.

4. ***Aethylisopropylketon, 2-Methyl-3-Pentanon*** $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Isobutyrylchlorid (Pawlow, *Ж.* 8, 242). Beim Erhitzen von Trimethylpyrolon $C_7H_{11}NO$ (s. Propionitril) mit konc. Salzsäure auf 140—150° (Hanriot, Bouveault, *Bl.* [3] 1, 549). — Siedep.: 113,8—114° bei 745 mm; spec. Gew. = 0,830 bei 0°; 0,814 bei 18°/0° (G. Wagner, *J. pr.* [2] 44, 280). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit. Chromsäure oxydirt zu Aceton, Propionsäure, Essigsäure und Isobuttersäure.

5. ***Methylisobutylketon, 2-Methyl-4-Pentanon*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isopropylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (Frankland, Duppa, *A.* 145, 82). Bei der Oxydation von Methylisobutylcarbinol (Kuwschinow, *Ж.* 19, 207). — Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 115,5° bei 745 mm; spec. Gew. = 0,8195 bei 0°; 0,8034 bei 19°/0° (G. Wagner, *J. pr.* [2] 44, 281). Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Essigsäure und Isobuttersäure, neben Isovaleriansäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat und Kaliumisovalerianat erhielt Williamson (*A.* 71, 86) das bei 120° siedende Keton $C_6H_{12}O$; identisch mit Methylisobutylketon?

2-Methyl-1-Brompentanon, Methyl-ω-Bromisobutylketon $C_6H_{11}BrO = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2Br$. *B.* Aus Acetylisobutylalkohol und HBr (Perkin, Stenhouse, *Soc.* 61, 73). — Dickflüssig. Siedep.: 135—140° bei 100 mm.

3-Isonitrosomethylisobutylketon $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH(CH_3)_2$. *D.* Man löst Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge, giebt 1 Mol. Natriumnitrit hinzu, übersättigt mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus (Westenberger, *B.* 16, 2991). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Aminomethylisobutylketon $C_6H_{13}NO$ s. Diacetonamin S. 980.

2-Methyl-1,4-Pentanolon $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$ und **2-Methyl 2, 4-Pentanolon** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$ s. S. 269.

Sulfonsäure $CH_3.CO.CH_2.C(SO_3H)(CH_3)_2$ s. Mesityloxyd.

6. ***Methylpseudobutylketon, Dimethylbutanon, Pinakolin*** $CH_3.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Beim Destilliren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (Fittig, *A.* 114, 56). Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Trimethylessigsäure (Butlerow, *A.* 174, 125). Bei der trockenen Destillation von Calciumisobutyrat (Barbaglia, Gucci, *B.* 13, 1572). Beim Erhitzen von 2, 3-Dimethyl-1, 3-Butadiën $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$ mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 auf 100° (Couturier, *A. ch.* [6] 26, 491). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 106° (i. D.); spec. Gew. = 0,8265 bei 0° (B.); = 0,7999 bei 16° (F.); = 0,7217 bei 105,5°/4° (R. Schiff, *B.* 19, 562). In Wasser so gut wie unlöslich. Durch Natriumamalgam geht es in Methylpseudobutylcarbinol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ über. Wird von akalischer Chamäleonlösung zu Trimethylbrenztraubensäure $C_6H_{10}O_3$, von Chromsäure zu Trimethylessigsäure oxydirt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Dichlorpinakolin $C_6H_{10}Cl_2O$ entsteht beim Einleiten von Chlor in gekühltes Pinakolin (Fittig, *A.* 114, 60). — Heftig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; Siedep.: 178°;

in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung.

7. ***Pinakoline aus Methylisopropyläthylenglykol.*** a. *α-Derivat* $C_6H_{12}O$. *B.* Beim Eintröpfeln von Methylisopropyläthylenglykol in eiskaltes Vitriolöl (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 397). — Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 120—122°.

b. *β-Derivat* $(C_6H_{12}O)_2$. *B.* Beim Kochen von Methylisopropyläthylenglykol mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. H_2O) (SWOBODA, FOSSEK). — Geruchlose Flüssigkeit. Siedep.: 210°.

8. ***Keton*** $C_6H_{12}O$. *B.* Beim Behandeln von Chlorhexylen (aus $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$ und KHO bereitet) mit Vitriolöl (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig. Siedep.: 125° bei 753 mm; spec. Gew. = 0,8343. Unlöslich in Wasser.

Aus Normalhexan und CrO_2Cl_2 entsteht ein bei 145—150° siedendes Oel $C_6H_{11}ClO$ (S. 103), das ammoniakalische Silberlösung reducirt und vielleicht ein **gechlortes Keton** ist.

Ketone $C_6H_{10}Br_2O$ und $C_6H_{11}JO$ s. Mesityloxyd.

5. Ketone $C_7H_{14}O$.

1. ***Methylamylketon, 2-Heptanon*** $CH_3.CO(CH_2)_4.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methylamylcarbinol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279). Beim Behandeln von 1-Heptin $C_5H_{11}.C:CH$ mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 270). Durch Erhitzen von 1-Heptin oder 2-Heptin mit Essigsäure auf 280° und Zerlegen des Produktes durch Wasser (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 [2] 504). — Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 0,8366 bei 0° (B.). Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.

$C_7H_{14}O.NaHSO_3$. Tafeln (aus Alkohol) (B.).

2. ***Dipropylketon, 4-Heptanon, Butyron*** $(C_3H_7)_2CO$. *B.* Durch Destillation von Calciumbutyrat (CHANCEL, *A.* 52, 295). Aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid und bei der Oxydation von Dipropylcarbinol (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 346). Beim Auflösen von Aethylpropylacetylen bei 0° in Vitriolöl und Destilliren der, mit Soda neutralisirten, Lösung mit Wasser (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 416). Beim Erwärmen von 2 Mol. Butyrylchlorid mit 1 Mol. $FeCl_3$ auf 50° und Zerlegen des Produktes durch Wasser (HAMONET, *Bl.* 50, 358). — Siedep.: 144°; spec. Gew. = 0,8195 bei 20° (K.). Siedep.: 141 bis 142,5° (SCH.). Verbrennungswärme = 1053,873 Cal. (LUGININ, *J.* 1884, 206). Verbindet sich nicht mit NH_3 und nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Propionsäure und Buttersäure (KURTZ, *A.* 161, 207; HERCZ, *A.* 186, 261); Salpetersäure zu Nitropropionsäure (KURTZ), zu Dinitropropan (CHANCEL). Natriumamalgam und Wasser geben den sekundären Alkohol $C_7H_{16}O$ und das Pinakon $C_{14}H_{30}O_2$. PCl_5 erzeugt $C_7H_{14}Cl_2$ (Siedep.: 181°) und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: 141°). P_2O_5 bildet polymeres Heptin C_7H_{12}.

3-Chlordipropylketon $C_7H_{13}ClO = C_3H_7.CO.CHCl_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in stark gekühltes Dipropylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 835). — Flüssig. Siedep.: 167°. Liefert mit NH_3 die Base $C_{14}H_{24}N_2$.

Hexapropyltrimethylentrisulfon $C_{21}H_{42}S_3O_3 = \begin{matrix}(C_3H_7)_2.C—SO_2—C(C_3H_7)_2 \\ SO_2.C(C_3H_7)_2.SO_2\end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Natriumtrimethylentrisulfon mit überschüssigem Propyljodid und alkohol. Natron (CAMPS, *B.* 25, 244). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, heifsem Eisessig und Benzol.

3. ***Methyl-α-Methylbutylketon, 3-Methyl-2-Hexanon*** $CH_3.CO.CH(CH_3).C_3H_7$. *B.* Beim Kochen von Methylpropylacetessigsäureäthylester mit verdünnter alkoholischer Kalilösung (JONES, *A.* 226, 293). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 142—147°.

4. ***Aethylisobutylketon, 2-Methyl-4-Hexanon*** $C_2H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumäthylat bei 160° (LOOS, *A.* 202, 327). Aus Zinkäthyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 274). — Siedep.: 134,8—135° bei 735 mm; spec. Gew. = 0,829 bei 0°; 0,815 bei 17°/0°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, wesentlich Essigsäure und Isovaleriansäure, neben kleinen Mengen von Propionsäure, Isobuttersäure und Aceton.

5. ***Aethyl-α-Butylcarbonyl, 3-Methyl-4-Hexanon*** $C_2H_5.CO.CH(CH_3).C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyläthylpyrrolon $C_8H_{13}NO$ mit konc. Salzsäure auf 140—150° (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 550). — Flüssig. Siedep.: 134—135°.

6. ***Methylisoamylketon, 2-Methyl-5-Hexanon*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Isobutylessigsäure oder aus Zinkisoamyl und Acetylchlorid

(Popow, *Z.* 1865, 578 und *A.* 145, 283). Bei der Destillation von essigsaurem und isobutylessigsaurem Calcium (Schmidt, *B.* 5, 604). Bei der Oxydation von Methylisoamylcarbinol (Grimshaw, *A.* 166, 169). Durch Kochen von Isobutylacetessigsäureäthylester mit Baryt (Mixter, *B.* 7, 501) oder besser mit (4 Mol.) Aetzkali, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser (Purdie, *Soc.* 39, 467). — Siedep.: 144° (kor.). Spec. Gew. = 0,8285 bei 0°; = 0,8175 bei 17,2° (Rohn, *A.* 190, 308); = 0,813 bei 20° (Schm.); = 0,830 bei 0°; = 0,821 bei 17°/0° (Wagner, *Ж.* 16, 705). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocapronsäure.

4-Isonitrosomethylisoamylketon $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_2.CH(CH_3)_2$. *D.* Man versetzt die Lösung von 27 g Isobutylacetessigester in 300 ccm Wasser und 8 g KHO, mit der Lösung von 10 g $NaNO_2$ in wenig Wasser, kühlt ab, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (Treadwell, Westenberger, *B.* 15, 2788). — Blättchen. Schmelzp.: 42°. Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

7. ***Methyl-α-Aethylpropylketon, 3-Aethyl-2-Pentanon*** $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylacetessigester mit Barytwasser (Frankland, Duppa, *A.* 138, 212). Beim Erwärmen von Diäthylacetylaceton $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO.CH_3$ mit Kalilauge (Combes, *A. ch.* [6] 12, 250). — Siedep.: 137,5—139°; spec. Gew. = 0,8171 bei 22°. Bildet mit $NaHSO_3$ eine ölige Verbindung.

Dimethoxyldiäthylaceton $C_9H_{18}O_3 = (CH_3O)_2.CH.CO.CH(C_2H_5)_2$ s. S. 610.

8. ***Methylamylpinakolin, 3, 3-Dimethyl-2-Pentanon*** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure (Wyschnegradsky, *A.* 178, 103). — Siedep.: 131,5—132,5°; spec. Gew. = 0,842 bei 0°; = 0,825 bei 21°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure.

9. ***Aethylpseudobutylpinakolin, 2,2-Dimethyl-3-Pentanon*** $C_2H_5.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Trimethylessigsäure (Wyschnegradsky, *A.* 178, 104). — Nach Campher und Minze riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,5—126°; spec. Gew. = 0,831 bei 0°; = 0,810 bei 21°. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

10. ***Diisopropylketon, 2,4-Dimethyl-3-Pentanon*** $[(CH_3)_2.CH]_2.CO$. *B.* Durch Destillation von Calciumisobutyrat (Popow, *B.* 6, 1255; Münch, *A.* 180, 327). Bei der Oxydation von Diisopropyloxalsäure mit Chromsäure (Markownikow, *Z.* 1870, 518). — Siedep.: 123,7° (Poletajew, *B.* 24, 1309). Spec. Gew. = 0,8254 bei 17°. Dispersionskonstante und Brechungsvermögen: Poletajew, *Ж.* 20, 679. Spec. Gew. bei 0°/4° = 0,8230; bei 20°/4° = 0,8062 (P.). Verbrennungswärme = 1045,654 Cal. (Luginin, *J.* 1884, 206). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäure zu CO_2, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt.

Chlordiisopropylketon $C_7H_{13}ClO$. *D.* Man leitet Chlor in, durch Eis und Kochsalz gekühltes, Diisopropylketon (Barbaglia, Gucci, *B.* 13, 1570). — Flüssig. Siedep.: 141—142°. Riecht nach Campher und Terpentin.

Dichlordiisopropylketon $C_7H_{12}Cl_2O$. *D.* Man leitet Chlor in Chlordiisopropylketon bei gewöhnlicher Temperatur (Barbaglia, Gucci). — Flüssig. Siedep.: 175—176°. Riecht terpentinähnlich.

Trichlordiisopropylketon $C_7H_{11}Cl_3O$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Diisopropylketon (Barbaglia, Gucci). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 228—229°.

11. ***Methylpseudoamylketon, 2,2-Dimethyl-4-Pentanon*** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation von Isodibutol (S. 238) (Butlerow, *A.* 189, 78). — Siedep.: 125 bis 130°; verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

12. ***Methyl-α-Methylisobutylketon, Methylisopropylaceton, 2, 3-Dimethyl-4-Pentanon*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylisopropylacetessigsäureäthylester mit konc. Kalilauge (Romburgh, *R.* 5, 233). — Flüssig. Siedep.: 135—140°; spec. Gew. = 0,815 bei 20°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

13. Aus ***Petroleumheptan*** (Aethylisoamyl?) vom Siedep.: 90° stellte Schorlemmer (*A.* 166, 172) einen sekundären Alkohol $C_7H_{16}O$ dar, welcher, bei der Oxydation, ein bei 142—146° siedendes Keton gab, das aber, bei weiterer Oxydation, völlig in Essigsäure überging.

14. ***Keton*** $C_7H_{13}ClO$. *B.* Aus Heptan und $CrO_2.Cl_2$ (Etard, *Bl.* 29, 230).

6. Ketone $C_8H_{16}O$.

1. ***Methylhexylketon, 2-Oktanon*** $CH_3.CO.C_6H_{13}$. *B.* Durch Destillation von ricinölsaurem Natrium mit Aetznatron (LIMPRICHT, *A.* 93, 242; BOUIS, *A.* 97, 34). Aus 1-Oktin oder 2-Oktin und Essigsäure bei 280° und Zerlegen des Produktes durch Wasser (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 [2] 504). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Calcium (STÄDELER, *J.* 1857, 359). Beim Eintragen von 1 Thl. Capryliden C_8H_{14} (aus dem Aldehyd $C_8H_{16}O$ aus Ricinusöl dargestellt) in 1,5 Thl. eiskaltes Vitriolöl und destilliren der (mit Soda neutralisirten) Lösung im Dampfstrome (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 275). Bei der Oxydation von Methylhexylcarbinol; aus Oenanthylchlorid und Zinkmethyl (BÉHAL, *Bl.* [3] 6, 132). — Siedep.: 171—171,5°; spec. Gew. = 0,817 bei 23° (ST.). Siedep.: 172,6—173,1° bei 752,7 mm; spec. Gew. = 0,8185 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 29). Siedep.: 172,3—172,6° bei 754,8 mm; spec. Gew. = 0,68435 bei 172,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Verbrennungswärme = 1211,789 Cal. (LUGININ, *J.* 1884, 207). Salpetersäure oxydirt zu Oenanthsäure (PETERSEN, *A.* 118, 78) und Essigsäure (BÉHAL). PCl_5 liefert das bei 190—200° siedende Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ (DACHAUER, *A.* 106, 271). — $C_8H_{16}O + NH_4.HSO_3$. In Wasser leicht löslich. — $C_8H_{16}O + KHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (L.).

Isonitrosomethylhexylketon $C_8H_{15}NO_2 = C_6H_{13}.CO.CH:N.OH$ (?). Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 59° (HOLLEMAN, *R.* 10, 214). Sehr leicht löslich in Aether. Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Capronsäure.

2. ***Aethylamylketon, 3-Oktanon*** $C_2H_5.CO.C_5H_{11}$. *B.* Entsteht, neben Methylhexylketon, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Oktin $C_5H_{11}.C:C.CH_3$ (BÉHAL, *Bl.* 50, 359). — Flüssig. Siedep.: 164—166°; spec. Gew. = 0,8502 bei 0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

3. ***Propylisobutylketon, 2-Methyl-4-Heptanon*** $C_3H_7.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zinkpropyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, *Ж.* 16, 668). — Flüssig. Siedep.: 155° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,831 bei 0°; 0,813 bei 22°/0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Propionsäure, Isovaleriansäure und Aceton. — Das von HARTWIG (*B.* 14, 1409) in den Nebenprodukten der Darstellung von Aethyläther aufgefundene Aethylamylketon $C_8H_{16}O$ ist wahrscheinlich identisch mit Propylisobutylketon.

4. ***Isoamylaceton, 2-Methyl-6-Heptanon*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isoamylacetylaceton mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 249). $CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.CH_3 + KOH = CH_3.CO_2K + C_8H_{16}O$. — Flüssig. Siedep.: 170—171°. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_3$.

5. ***Aethylamylpinakolin, 3,3-Dimethyl-4-Hexanon*** $C_2H_5.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 107). Beim Kochen von 3,4-Dimethylhexan-3,4-diol $(CH_3)(C_2H_5)C(OH).C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$ mit schwacher H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126). — Siedep.: 150,5—151,5°; spec. Gew. = 0,845 bei 0°; = 0,829 bei 21°. Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure.

6. ***Methylisohexylketon*** (?). *B.* Entsteht, neben Isoönanthsäure $C_7H_{14}O_2$ u. a. Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat und Natriumisoamylat in einem Strome von CO auf 180° (POETSCH, *A.* 218, 61). $C_7H_{13}NaO_2 + C_2H_3NaO_2 = C_8H_{16}O + Na_2OC_3$. — Flüssig. Siedep.: 202—204°; spec. Gew. = 0,8430 bei 15°.

7. ***Methylbutyron.*** *B.* Durch Destillation von Calciumbutyrat (LIMPRICHT, *A.* 108, 184). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,827 bei 16°. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oenanthsäure.

8. ***Keton,*** gebildet durch Oxydation von sekundärem Diisobutylhydrat $C_8H_{17}(OH)$ (WILLIAMS, *Soc.* 35, 130). — Flüssig; Siedep.: 159—161°; spec. Gew. = 0,865 bei 14°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Giebt, bei der Oxydation, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (?).

9. ***Ketone*** $C_8H_{16}O$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von (1 Thl.) Diisopropylglykol $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ mit (3 Thln.) Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O) entstehen zwei Ketone $C_8H_{16}O$ (FOSSEK, *M.* 4, 671). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verdunstet den Aether und fraktionnirt den Rückstand.

α-Keton. Entsteht in kleinerer Menge. Flüssig. Siedep.: 120—122°. Riecht betäubend nach Campher. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reducirt nicht Silberlösung. Wird von Chromsäuregemisch schwer angegriffen.

β-Keton. Dickflüssig. Siedep.: 260—262°. Geruchlos. Verhält sich wie das α-Keton.

10. ***Keton*** $C_8H_{15}JO$ siehe Mesityloxyd.

7. Ketone $C_9H_{18}O$.

1. ***Aethylhexylketon, 3-Nonanon*** $C_2H_5.CO.C_6H_{13}$. *B.* Durch Oxydation von Aethylhexylcarbinol (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 267). — Lange Prismen. Schmelzp.: —8°. Siedep.: 190°. Spec. Gew. = 0,840 bei 0°; 0,825 bei 20°/0°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure und Oenanthsäure.

2. ***5-Nonanon*** $CO(CH_2.CH_2.CH_2.CH_3)_2$. **2, 8-Dibromnonanon (γ-Dibromvaleron)** $C_9H_{16}Br_2O = CO(CH_2.CH_2.CHBr.CH_3)_2$. *B.* Aus Diallylaceton und HBr (bei 0° gesättigt) (VOLHARD, *A.* 267, 89). Aus Dimethyloxeton $C_9H_{16}O_2$ und HBr (bei 0° gesättigt) (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 133). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 42°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Wasser entsteht Dimethyloxeton.

3. ***Valeron, 2, 6-Dimethyl-4-Heptanon*** $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2.CO$. *B.* Bei der Destillation von isovaleriansaurem Calcium entsteht wesentlich Isovaleraldehyd und nur wenig Valeron (SCHMIDT, *B.* 5, 600). — Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,833 bei 20°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Koncentrirte Salpetersäure bildet Nitrobuttersäure.

4. ***Dipropylaceton, 4-Aethanoylheptan*** $(CH_3.CH_2.CH)_2.CH.CO.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dipropylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (BURTON, *Am.* 3, 390). — Flüssig. Siedep.: 173—174°.

5. ***Diäthylmethylpropylketon*** $C_3H_7.CO.CH(C_2H_5)_2$ (?). *B.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 311). — Flüssig; Siedep.: 180—190°.

6. ***Pinakoline*** (aus Isopropylisobutyläthenylglykol). a. ***α-Derivat*** $(C_9H_{18}O)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Vitriolöl in, auf 0° gehaltenen, Isopropylisobutyläthylenglykol (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 393). — Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 150°.

b. ***β-Derivat.*** *B.* Bei ½stündigem Kochen von Isopropylisobutyläthylenglykol mit Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 393). — Geruchlose Flüssigkeit. Siedep.: 274°.

7. ***Keton*** $C_9H_{18}O$. *B.* Entsteht, neben Butyron u. a. Körpern, beim Erhitzen von Buttersäure mit Zinkstaub (JAHN, *M.* 1, 703). — Siedep.: 192—195°.

8. ***Diisobutylketon*** $(C_4H_9)_2.CO$. **Sulfonsäure** $(CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3H).(CH_3)_2$ s. Phoron $C_9H_{14}O$.

8. Ketone $C_{10}H_{20}O$.

1. ***Methylnormaloktylketon, 2-Dekanon*** $CH_3.CO.C_8H_{17}$. *B.* Beim Kochen von Heptylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (JOURDAN, *A.* 200, 106). Beim Glühen eines Gemenges von pelargonsaurem und essigsaurem Baryum (KRAFFT, *B.* 15, 1695). — Nach Apfelsinen riechende Flüssigkeit. Schmelzp.: +3,5°; Siedep.: 142° bei 100 mm; 211° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,8379 bei 3,5°; = 0,8247 bei 20° (KR.). Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

2. ***Propylhexylketon, 4-Dekanon*** $C_3H_7.CO.C_6H_{13}$. *B.* Bei der Oxydation von Propylhexylcarbinol durch Chromsäuregemisch (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 271). — Krystallisirt im Kältegemisch und schmilzt bei —9° bis —9,5°. Siedep.: 206—207°. Spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,824 bei 20,5°/0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, Propionsäure und Oenanthsäure.

3. ***Methyloktylketon, 4-Methyl-2-Oktanon*** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).C_5H_{11}$. *B.* Durch Verseifen von Sekundärheptylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Siedep.: 196—198°.

4. ***Isopropylhexylketon, 2-Methyl-3-Oktanon*** $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_{13}$. *B.* Bei der Destillation von isobuttersaurem mit önanthsaurem Calcium (FUCHS, *Ж.* 7, 334). — Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 0,841 bei 17°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure.

5. ***Methylpropylpinakolin*** $C_3H_7.CO.C(CH_3)_2.C_3H_7$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Kochen des Pinakons $(C_3H_7,CH_3).C(OH).C(OH)(CH_3,C_3H_7)$ mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) (SZYMANSKI, *B.* 19, 1533). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 182—187°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ und nicht mit Phenylhydrazin.

6. ***Ketone*** $C_{10}H_{19}ClO$ und $C_{10}H_{19}JO$ siehe Ketone $C_{10}H_{18}O$.

9. Ketone $C_{11}H_{22}O$.

1. ***Methylnonylketon, 2-Undekanon (Rautenöl)*** $CH_3.CO.C_9H_{19}$. *V.* Das durch Destillation der Gartenraute (Ruta graveolens) mit Wasser erhaltene Oel besteht wesentlich aus dem Keton $C_{11}H_{22}O$. Daneben ist wenig $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 232°) (WILLIAMS, *A.* 107, 374) und (im käuflichen Oel wahrscheinlich absichtlich zugesetztes) Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160—175°) (HALLWACHS, *A.* 113, 109) enthalten. — *B.* Bei der Destillation von essigsaurem und caprinsaurem Calcium (GORUP, GRIMM, *A.* 157, 275). Beim Kochen von Oktylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 4). — Erstarrt bei +6° und schmilzt dann bei +15° (GIESECKE, *Z.* 1870, 429). Siedep.: 224°; spec. Gew. = 0,8295 bei 17,5°; = 0,8268 bei 20,5°. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Pelargonsäure. Kochende Salpetersäure erzeugt wenig Pelargonsäurenitril. Verbindet sich nicht mit Ammoniak (HARBORDT, *A.* 123, 297). — $C_{11}H_{22}O + NH_4.HSO_3 + H_2O$. Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Zerfällt schon beim gelinden Erwärmen für sich oder beim Erwärmen mit Wasser (GORUP, GRIMM).

2. ***Capron, 6-Undekanon*** $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2.CO$. *B.* Bei der Destillation von capronsaurem Calcium (SCHMIDT, *B.* 5, 601; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 134). — Blätter; Schmelzp.: 14,6°; Siedep.: 226,3° (kor.); spec. Gew. = 0,8262 bei 20°; = 0,8159 bei 40°. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Capronsäure, Oxalsäure und Nitrovaleriansäure. Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valeriansäure und daneben niedere Fettsäuren (HERCZ, *A.* 186, 263). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

3. ***Diisoamylketon, 2, 8-Dimethyl-5-Nonanon*** $[(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von Dicapronitril mit konc. HCl auf 150° (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 250). $C_{12}H_{22}N_2 + 3H_2O = C_{11}H_{22}O + CO_2 + 2NH_3$. — Gelbes Oel. Siedep.: 226°.

4. ***Tetraäthylaceton, 3, 5-Diäthyl-4-Heptanon*** $CO[CH(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei mehrwöchentlichem Stehen von Pentaäthylphloroglucin an der Luft (ULRICH, *M.* 13, 247). — Flüssig. Siedep.: 200—205°.

5. ***Butylbutyron.*** *B.* Bei der Destillation von Calciumbutyrat (LIMPRICHT, *A.* 108, 185). — Erstarrt bei +12° zu grofsen Blättern. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 0,828 bei 20°.

10. Ketone $C_{12}H_{24}O$.

1. ***2-Dodekanon*** $C_{10}H_{21}.CO.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Undekansäure $C_{11}H_{24}O_2$ und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — Schmelzp.: 21°. Siedep.: 177—178° bei 100 mm; 246—247° bei 760 mm. Liefert, bei der Oxydation, Essigsäure und Caprinsäure.

2. Beim Kochen von Methyl-β-Butylpinakon $CH_3.CH(C_2H_5).C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH(CH_3)(C_2H_5)$ mit verd. H_2SO_4 entstehen wahrscheinlich zwei isomere ***Pinakoline*** $C_{12}H_{24}O$. Das erhaltene Gemenge ist flüssig und siedet bei 217—223° (WISLICENUS, *A.* 219, 311).

3. ***Ketone*** $C_{12}H_{23}ClO$ und $C_{12}H_{23}JO$ s. Addidionsprodukte des Ketons $C_{12}H_{22}O$.

11. Ketone $C_{13}H_{26}O$.

1. ***Methylundekylketon, 2-Tridekanon*** $CH_3.CO.C_{11}H_{23}$. *B.* Beim Destilliren eines Gemenges der Baryumsalze von Laurinsäure und Essigsäure unter vermindertem Druck (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Krystalle; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 263°; 195,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8229 bei 28° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Undekansäure.

2. ***Dihexylketon (Oenanthon, 7-Tridekanon)*** $(C_6H_{13})_2CO$. *B.* Bei der Destillation von önanthsaurem Calcium (USLAR, SEEKAMP, *A.* 108, 179). Bei längerem Stehen von Oenanthol mit Kalk (FITTIG, *A.* 117, 80). Beim Eintragen von 6 g P_2O_5 in 10 g siedende Oenanthsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 533). — Krystallisirt (aus Weingeist) in grofsen Blättern. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 264° (kor.); spec. Gew. = 0,825 bei 30° (U., S.). Siedep.: 253—254° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

3. ***Keton*** $C_{13}H_{26}O$. *B.* Entsteht, neben vielen anderen Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat und Natriumisoamylat in einem Strome von CO auf 180° (POETSCH, *A.* 218, 62). — Flüssig. Siedep.: 265—275°; spec. Gew. = 0,8870 bei 15°.

12. Ketone $C_{14}H_{28}O$.

1. ***2-Tetradekanon*** $CH_3.CO.C_{12}H_{25}$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Tridekansäure $C_{13}H_{26}O_2$ und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — Schmelzp.: 33—34°; Siedep.: 205—206° bei 100 mm. Liefert, bei der Oxydation, Laurinsäure und Essigsäure.

2. ***Amylvaleron*** $C_4H_9.CO.C_9H_{19}$ (?). *B.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 301). — Flüssig; Siedep.: 208—209°; spec. Gew. = 0,845 bei 12°. Riecht nach Quitten.

13. Ketone $C_{15}H_{30}O$.

1. ***Methyltridekylketon, 2-Pentadekanon*** $CH_3.CO.C_{13}H_{27}$. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von myristinsaurem und essigsaurem Baryum im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle; Schmelzp.: 39°; Siedep.: 294°; 223,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8182 bei 39° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Tridekansäure.

2. ***Diheptylketon (Caprylon, 8-Pentadekanon)*** $(C_7H_{15})_2CO$. *B.* Bei der Destillation von Baryumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrats (GUCKELBERGER, *A.* 69, 201). — Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 178°.

3. ***Keton,*** erhalten durch Ueberleiten von CO bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 327). — Flüssig; Siedep.: 163—168°.

14. 2-Hexadekanon $C_{16}H_{32}O = CH_3.CO.C_{14}H_{29}$.

B. Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Pentadekansäure und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707). — Schmelzp.: 43—43,5°; Siedep.: 230—231°. Liefert, bei der Oxydation, Myristinsäure und Essigsäure.

15. Ketone $C_{17}H_{34}O$.

1. ***Methylquindekylketon, 2-Heptadekanon*** $CH_3.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von Baryumpalmitat und Baryumacetat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 12, 1671). — Schmelzp.: 48°; Siedep.: 319—320°; 246° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8140 bei 48° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Quindekansäure $C_{15}H_{30}O_2$.

2. ***Di(normal)heptylaceton, 8-Aethanoyl-Pentadekanon*** $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. *B.* Beim Kochen von Diheptylacetessigsäureäthylester mit zwanzigprocentiger wässeriger Kalilauge (JOURDAN, *A.* 200, 115). — Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 300—304°; spec. Gew. = 0,826 bei 17°. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

16. 2-Oktadekanon $C_{18}H_{36}O = C_{16}H_{33}.CO.CH_3$.

B. Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Margarinsäure (aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$ dargestellt) und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707). — Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 251—252° bei 100 mm. Liefert, bei der Oxydation, Palmitinsäure und Essigsäure.

17. Ketone $C_{19}H_{38}O$.

1. ***Methylheptdekylketon, 2-Enneadekanon*** $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von Baryumacetat und Baryumstearat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Schmilzt etwas über 55,5°. Siedep.: 266,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8108 bei 55,5° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Essigsäure.

2. ***Dinonylketon (Caprinon, 10-Enneadekanon)*** $(C_9H_{19})_2.CO$. *B.* Bei der Destillation von Calciumcaprinat (GRIMM, *A.* 157, 270). — Krystallisirt (aus Alkohol) in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 58°. Siedet gröfstentheils unzersetzt über 350°. Koncentrirte Salpetersäure bildet Caprinsäure und andere Körper.

3. ***Dioktylaceton, 9-Aethanoylheptadekanon*** $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$. *B.* Beim Kochen von Dioktylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 10). — Flüssig. Siedep.: 325—330°.

18. 7-Eikosanon $C_{20}H_{40}O = C_6H_{13}.CO.C_{13}H_{27}$.

B. Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Myristinsäure und Heptansäure (KRAFFT, *B.* 15, 1717). — Fest. Siedep.: 210—211° bei 11 mm.

19. Keton $C_{22}H_{44}O = C_6H_{13}.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Palmitinsäure und Heptansäure (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Krystalle. Siedep.: 231° bei 10 mm.

20. Lauron $C_{23}H_{46}O = (C_{11}H_{23})_2CO$. *B.* Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, *A.* 84, 289). Bei allmählichem Eintragen von 7 g P_2O_5 in 10 g, auf 220° erhitzte, Laurinsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 981). — Schuppen; Schmelzp.: 69°. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8086 bei 69° (flüssig), = 0,7888 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1712). Unlöslich in kaltem Alkohol.

21. Keton $C_{24}H_{48}O = C_6H_{13}.CO.C_{17}H_{35}$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Stearinsäure und Oenanthsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Siedep.: 248° bei 10 mm.

22. Myriston $C_{27}H_{54}O = (C_{13}H_{27})_2CO$. *B.* Bei der Destillation von myristinsaurem Calcium (OVERBECK, *A.* 84, 290). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 76,3°. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8013 bei 76,3° (flüssig), = 0,7986 bei 80,8°, = 0,7922 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1723).

23. Lactaron $C_{29}H_{58}O = CO(C_{14}H_{29})_2$. *B.* Beim Glühen von lactarsaurem Baryum (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 158). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81,5—82,5°.

24. Palmiton $C_{31}H_{62}O = (C_{15}H_{31})_2.CO$. *B.* Palmitinsäure wird mit $^1/_4$ ihres Gewichts an Kalk destillirt (PIRIA, *A.* 82, 249; MASKELYNE, *J.* 1855, 519). Beim allmählichen Eintragen von 6 g P_2O_5 in 10 g, auf 200—210° erhitzte, Palmitinsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 985). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 82,8°; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7997 bei 82,8° (flüssig), = 0,7947 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1714). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LIMPRICHT, *A.* 94, 246). Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei Buttersäure und Essigsäure. Brom erzeugt **Dibrompalmiton** $C_{31}H_{60}Br_2O$, bei 55° schmelzende Blättchen, und $C_{31}H_{60}Br_2O.HBr$, ölig, Schmelzp.: 5,5° (HERCZ, *A.* 166, 267).

25. Daturon $C_{33}H_{66}O = CO(C_{16}H_{33})_2$. *B.* Durch Destillation von 1 Thl. daturinsaurem Calcium mit $^1/_4$ Thl. CaO (GERARD, *A. ch.* [6] 27, 563). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75,5—76°. Unlöslich in kaltem Alkohol (von 75%).

26. Stearon $C_{35}H_{70}O = (C_{17}H_{35})_2CO$. *B.* Bei der Destillation der Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk (HEINTZ, *J.* 1855, 515, 516). Beim Eintragen von 1 Thl. P_2O_5 in 2 Thle., auf 210° erhitzte, reine Stearinsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 538). — Blättchen, selbst in kochendem Alkohol oder Aether schwer löslich. Schmelzp.: 87,8° (H.). Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7979 bei 89,4° (flüssig); = 0,7932 bei 95° (KRAFFT, *B.* 15, 1715). Brom bildet krystallinisch-blätteriges Dibromostearin $C_{35}H_{68}Br_2O$ — Schmelzpunkt: 72°.

27. Ketone $C_{53}H_{106}O$.

1. ***Cerotinon*** $(C_{26}H_{53})_2.CO$. *B.* Bei der Destillation von cerotinsaurem Blei (BRÜCKNER, *J. pr.* 57, 17). — Krystallisirt aus Aether in Blättern. Schmelzp.: 62°.

Bei der Destillation von freier Cerotinsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Cerotinon, welches aus Aceton in Blättchen krystallisirt und bei 92° schmilzt (NAFZGER, *A.* 224, 237). Es ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Aceton.

2. ***β-Cerotinon.*** *V.* In den Cocablättern (HESSE, *A.* 271, 220). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 66°.

B. Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Aus den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind bis jetzt keine Ketone dargestellt worden. Die ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$ durch Wasserentziehung. $2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$. Dem Dimethylketon $(CH_3)_2CO$ kann durch Schwefelsäure, Aetzkalk u. s. w. Wasser entzogen werden. Bei den höheren Ketonen $C_nH_{2n}O$

gelingt dies nur durch Zinkalkyle. Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen auch durch Zersetzung der Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$, ganz ebenso wie die Ketone $C_nH_{2n}O$ aus den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ verbinden sich direkt mit Brom, HCl, HJ, NH_3 und Wasserstoff.

1. Ketone C_5H_8O.

1. ***Aethylidenaceton, 2-Pentenon*** $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2,4-Pentanolon $CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *B.* 25, 3166). — Flüssig. Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,861 bei 15°.

1,1,2,3,5,5-Hexachlor-2-Pentenon(4) $C_5H_2Cl_6O = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CHCl_2$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure mit 2 Thln. Eisessig und 25 Thln. Wasser (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2692). $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H = C_5H_2Cl_6O + CO_2$. — Bernsteingelbes, durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 147—148° bei 20 bis 25 mm. Liefert mit Anilin das Derivat $C_5H_2Cl_5O.NH.C_6H_5$ und mit o-Phenylendiamin den Körper $C_5H_2Cl_5.N_2H.C_6H_4$.

1,1,2,3,5,5,5-Heptachlor-2-Pentenon(4) $C_5HCl_7O = CCl_3.CO.CCl:CCl.CHCl_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure mit essigsäurehaltigem Wasser (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2695). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 182—185° bei 13—15 mm. Kalilauge spaltet $CHCl_3$ ab. Anilin erzeugt das Anilid $C_6HCl_6O.NH(C_6H_5)$; mit o-Phenylendiamin entsteht $C_5HCl_6.N_2H.C_6H_4$.

Derivate $CH_3.CO.CH:C(NH_2).CH_3$, $C_2H_4[NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3]_2$ u. A. s. 2, 4-Pentandion.

2. ***2-Methyl-1,3-Butenon*** $CH_3.CO.C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von (20 g) des entsprechendem Oxims $C_5H_8N.OH$ mit (200 ccm) verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 262, 345). — Oel. Siedep.: 98—102°.

3. ***Acetyltrimethylen, Aethanoyl-Cyclopropan*** $CH_3.CO.CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Aethylenacetessigsäure auf 200° (PERKIN, *B.* 17, 1441). $CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2H = CO_2 + C_5H_8O$. Beim tropfenweisen Versetzen von 5-Brom-2-Pentanon mit KOH (LIPP, *B.* 22, 1207). — Flüssig. Siedep.: 112—113° bei 720 mm. Polymerisirt sich leicht, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. Wird von Natrium (und wässerigem Aether) zu Methylpropylcarbinol und s-Dimethyldipropylglykol $C_{10}H_{22}O_2$ reducirt (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 875). Verbindet sich leicht mit HBr zu $CH_3.CO.C_2H_4.CH_2Br$. Beim Erhitzen mit HCl (auf 100°) entsteht Acetylpropylalkohol.

4. ***Keton*** C_5H_8O. *B.* Findet sich im rohen Holzgeist (CLAISEN, *B.* 8, 1257; PINNER, *B.* 15, 594). — Flüssig. Siedep.: 129—131°. Liefert mit Natriumdisulfit ein Additionsprodukt, das sich schwer in Wasser löst und mit Säuren oder Alkalien sofort wieder das Keton C_5H_8O abscheidet. Identisch mit Dumasin S. 1009.

Keton C_5Cl_8O siehe Tetrachlordiketo-k-penten $C_5Cl_4O_2$.

2. Ketone $C_6H_{10}O$.

1. ***Mesityloxyd (Isopropylidenaceton, 2-Methyl-2-Pentenon)(4)*** $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von H_2SO_4 (KANE, *P.* 44, 475), Kalk (FITTIG, *A.* 110, 32), Zinkmethyl oder Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 130) auf Aceton. Mit Salzsäure gesättigtes Aceton giebt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, Mesityloxyd (KANE). Beim Behandeln von Diacetonalkohol mit Vitriolöl (HEINTZ, *A.* 178, 351). $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH = C_6H_{10}O + H_2O$. Diacetonamin zerfällt, in der Wärme, in NH_3 und Mesityloxyd (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1387, 1777; HEINTZ, *A.* 174, 156). $C_6H_{13}NO = C_6H_{10}O + NH_3$. Entsteht, neben Diacetonalkohol (HEINTZ, *A.* 178, 342), beim Behandeln von Diacetonaminsalzen mit Kaliumnitrit (SOKOLOW, LATSCHINOW). Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$ und Oxymesitendicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$ zerfallen, beim Erhitzen mit Kalk, in CO_2 und Mesityloxyd (HANTZSCH, *A.* 222, 21). — *D.* Reines, wasserfreies Aceton wird ohne Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann 2—3 Wochen in der Kälte stehen gelassen. Man wäscht das Produkt mit Wasser, schüttelt es mit koncentrirter Natronlauge und destillirt das abgehobene, durch Waschen nicht ganz von Natron befreite Produkt mit Wasserdämpfen. Das Destillat zerfällt, beim Fraktionniren, in Mesityloxyd (Siedep.: 129—131°) und Phoron $C_9H_{14}O$ (Siedep.: 180—200° (KASANZEW, *Ж.* 7, 173; vgl. CLAISEN, *A.* 180, 4).

Stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Siedep.: 129,5—130° (kor.); spec. Gew. = 0,8706 bei 4°; 0,8612 bei 15°; 0,8548 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 587). Siedep.: 24,5° bei 8,84 mm; 37° bei 18,78 mm; 41° bei 23 mm; 50° bei 37 mm; 57,1° bei

55,22 mm; 62,5° bei 82 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 85). Molek.-Brechungsvermögen = 49,7 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). Spec. Gew. = 0,8578 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: μ_α = 1,44028 (BRÜHL, *A.* 235, 8). Verbrennungswärme (flüssig) = 846,138 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192). Unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Geht, beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, in Aceton über. Bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure entstehen Mesitylen C_9H_{12} und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 193—195°). Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit verdünnter Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen Essigsäure und Oxyisobuttersäure (PINNER, *B.* 15, 591). PCl_5 erzeugt das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, das stark nach Terpentinöl riecht, in Wasser unlöslich ist und an der Luft verharzt. Bei der Destillation über Kalk zerfällt es in HCl und C_6H_9Cl, eine bei 130° siedende, terpentinartig riechende Flüssigkeit (BAEYER, *A.* 140, 298). Salzsäuregas, in ein Gemenge von Mesityloxyd und Bittermandelöl geleitet, erzeugt das Keton $C_4H_7.CO.C_8H_7$. Beim Erhitzen von Mesityloxyd mit Acetamid und $ZnCl_2$ entsteht bei 175—180° siedendes Oxyhydrocollidin $C_8H_{13}NO$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 349).

Verbindungen. Mesityloxyd verbindet sich leicht mit Ammoniak zu Diacetonamin $C_6H_{13}NO$ (S. 980).

a. **Verbindung** $C_{12}H_{20}O$. *B.* Beim Behandeln von Mesityloxyd mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 140, 299). — *D.* Man trägt (dreiprocentiges) Natriumamalgam in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser ein und fällt, nach einigen Tagen, mit Wasser (CLAISEN, *A.* 180, 7). — Campherartig riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 213—217°. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ (?) u. a.

b. **Verbindung** $C_{24}H_{42}O$ (?). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ziemlich verdünnte, wässerig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* 180, 8). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 110—120°.

Mesityloxyddibromid $C_6H_{10}O.Br_2$. Die Lösung von Mesityloxyd in (10 Thln.) CS_2 nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Das Produkt kann mit Wasserdämpfen überdestillirt werden (CLAISEN, *A.* 180, 11). — Schweres, äuſserst leicht zersetzbares Oel.

Keton $C_6H_{11}JO$. Mesityloxyd absorbirt Jodwasserstoffgas (PAWLOW, *A.* 188, 138). Die Verbindung ist ein schweres, dunkles Oel, das durch alkoholisches Kali wieder in HJ und $C_6H_{10}O$ zerfällt.

Methylisobutylketonsulfonsäure $C_6H_{12}SO_4 = (CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Stehen von Mesityloxyd mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, *B.* 15, 592). — $Na.C_6H_{11}SO_4 + H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 95° unter beginnender Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser. Wird von koncentrirter Natronlauge leicht zersetzt, unter Abscheidung von Mesityloxyd.

Mesitylschwefelsäure $C_6H_{10}O.H_2SO_4$, **Mesitylphosphorsäure** $C_8H_7PO_4$ u. s. w. siehe S. 798.

Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3 + H_2O = (CH_3)_2.C\langle{}^{CH_2.C(CH_3).CO_2H}_{CO\,.\,NH} + H_2O$. *B.* Beim Kochen von, mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem, Aceton mit KCN und Alkohol (SIMPSON, *A.* 148, 351). $C_6H_{10}O + 2HCN + 2H_2O = C_8H_{13}NO_3 + NH_3$. Ebenso aus Mesityloxyd (WEIDEL, HOPPE, *M.* 13, 605). Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$, die sich mit HCl zu $(CH_3)_2.CCl.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$ verbindet. Dann erfolgt der Austausch von Chlor gegen Cyan; das entstandene Nitril zerlegt sich dann weiter. $(CH_3)_2.C(CN).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + H_2O = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H = C_8H_{13}NO_3 + H_2O$. — *D.* Siehe Mesitonsäure S. 607. — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen prismatischen (*M.* 13, 607) Nadeln. Verliert, schon unter 100°, das Krystallwasser und schmilzt dann bei 174° (PINNER, *B.* 14, 1074). Destillirbar. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heiſsem Wasser und in kaltem Alkohol. Leicht löslich in koncentrirten Säuren und daraus durch Wasser fällbar. Reagirt sauer, treibt CO_2 aus; die Salze sind meist sehr löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen und auch nicht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°. Bleibt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure unverändert; beim Erhitzen damit, auf 160°, entstehen CO_2, NH_3 und Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$. $KMnO_4$ greift die Säure $C_8H_{13}NO_3$ nur in saurer Lösung an und erzeugt dann Essigsäure, Dimethylmalonaminsäure $(CH_3)_2.C(CO.NH_2).CO_2H$ und Dimethylsuccinimid $(CH_3)_2C\langle{}^{CH_2.CO}_{CO\,.\,NH}$.

$Ag.C_8H_{12}NO_3$. Perlmutterglänzende Tafeln, in Wasser sehr löslich.

Aethylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_8H_{12}NO_3.C_2H_5$. Prismen (PINNER; vgl. *B.* 15, 578; WEIDEL, HOPPE, *M.* 13, 608). Schmelzp.: 90°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Verbindet sich nicht mit C_2H_5.Br. Liefert mit Benzoylchlorid bei 74° schmelzende indifferente Krystalle $C_{17}H_{21}NO_4$.

Amid $C_8H_{14}N_2O_2 = C_8H_{12}NO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100°; entsteht auch direkt beim Verarbeiten des Produktes aus Aceton, HCl und KCN auf Mesitylsäure (PINNER, *B.* 15, 577). — Warzige Konglomerate. Schmelzpunkt: 222°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Mesityloxydplatinchlorür (?) $C_6H_{10}O.PtCl_2$. *B.* Aus Aceton und $PtCl_4$ (S. 978).

Trichlormesitylchlorid (?) $C_6H_7Cl_3O$. *B.* Aus Aceton und Chlor (S. 989).

Isonitrosomesityloxyd $C_6H_9NO_2 = (CH_3)_2.C:CH.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus Mesityloxyd mit Isoamylnitrit und alkoholischem Natriumäthylat (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 529). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 102°.

2. ***Dumasin.*** *B.* Beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre oder bei raschem und starkem Erhitzen von Acetaten (KANE, *P.* 44, 494), namentlich von 2 Thln. Bleizucker mit 1 Thl. CaO (HEINTZ, *P.* 68, 277). Vgl. Keton C_5H_8O (S. 1007). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 120—125° (FITTIG, *A.* 110, 21). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (Unterschied von Mesityloxyd). — $C_6H_{10}O + NaHSO_3 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser bewirkt sofortige Spaltung.

Dichlordumasin $C_6H_8Cl_2O$. *B.* Beim Destilliren von Dumasin mit MnO_2 und HCl (FITTIG). — Oel. Siedep.: 150—155°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

3. ***Allylaceton, 1,5-Hexenon*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 70 g Allylacetessigsäureäthylester mit 215 g krystallisirtem Aetzbaryt und 1650 ccm H_2O (ZEIDLER, *A.* 187, 35; MERLING, *A.* 264, 323). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 128—130°; spec. Gew. = 0,834 bei 27°/17,5°. Giebt mit PCl_5: C_6H_9Cl und $C_6H_{10}Cl_2$ (HENRY, *J.* 1878, 379). Liefert mit Natriumamalgam Methylcrotylcarbinol $C_6H_{12}O$ und eine kleine Menge eines bei 254—262° siedenden Oeles $C_{12}H_{22}O_2 = C_4H_7.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).C_4H_7$ (?) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 358). Verbindet sich, unter gewissen Umständen, mit Natriumdisulfit zu einer amorphen, in Wasser äuſserst löslichen Verbindung $C_6H_{10}O(NaHSO_3)_2$ (Sulfonsäuresalz?) (O. HOFMANN, *A.* 201, 81). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

4. ***3-Methyl-2,4-Pentenon*** $CH_3.CO.C(CH_3):CH.CH_3$. **Derivat** $CH_3.CO.C(CH_3):C(NH_2).CH_3$ s. Methylacetylaceton.

5. ***Methyltetramethylenketon (Acetyltetramethylen, Aethanoyl-Cyclobutan)*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_3.CO.\dot{C}H.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von tetramethylencarbonsaurem Calcium mit Kalkhydrat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 237). Aus Tetramethylencarbonsäurechlorid und $Zn(CH_3)_2$ (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 47). — Flüssig. Siedep.: 134° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,9160 bei 4°; 0,9065 bei 15°. Riecht nach Pfefferminze. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Acetyltetramethylen (?). *B.* Bei der trockenen Destillation der Trimethylenacetessigsäure (W. H. PERKIN, *B.* 16, 1789). $C_3H_6:C(CO.CH_3).CO_2H = C_6H_{10}O + CO_2$. Nach Campher riechende Flüssigkeit. Siedep.: 109—110°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

6. ***Methyl-3-Ketopentamethylen (1-Methyl-3-Cyclopentanon)*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Durch Destillation von 1 Thl. 3-Methyladipinsäure mit 2 Thln. Natronkalk (SEMMLER, *B.* 25, 3517). — Oel. Siedep.: 141—143°; 42,5—44° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9042 bei 20°. Rechtsdrehend. Molekularrefraktion = 28,08.

3. Ketone $C_7H_{12}O$.

1. ***Aethyltetramethylenketon, Propanoyl-Cyclobutan*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ C_2H_5.CO.\dot{C}H.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Aus $C_3H_6:CH.COCl$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 51). — Flüssig. Siedep.: 155—156°; spec. Gew. = 0,9094 bei 4°; 0,9004 bei 15°. — $C_7H_{12}O.NaHSO_3$. Glänzende Prismen.

2. ***Suberon*** $C_7H_{12}O = C_6H_{12}:CO$. *B.* Bei der Destillation von Korksäure mit Kalk, neben wenig Hexan (BOUSSINGAULT, *A.* 19, 308; TILLEY, *A.* 39. 166). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 179—181° (i. D.). Dampfdichte = 3,73 (DALE, SCHORLEMMER, *A.*

199, 147). Wird von koncentrirter Salpetersäure zu α-Pimelinsäure oxydirt. Reducirt nicht Silber- oder alkalische Kupferlösung. Nimmt sehr leicht Brom auf; das Produkt verliert, schon in der Kälte, HBr und liefert, bei der Destillation über KOH, ein bei 180—185° siedendes Oel $C_7H_{12}O$ (LADENBURG, *B.* 14, 2406).

Hydrocyanid $C_8H_{13}NO = OH.C_7H_{12}.CN$. *B.* Suberon verbindet sich leicht mit nascirender Blausäure zu einem flüssigen Hydrocyanid (SPIEGEL, *A.* 211, 118). — Koncentrirte Salzsäure zerlegt dieses Hydrocyanid in Oxysuberansäure $C_8H_{14}O_3$ und zwei indifferente Körper, von denen der eine (aus heißem Wasser) in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 130° schmilzt, während der andere bei 179° schmilzt, in Wasser unlöslich ist und (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt.

3. ***Keton*** $C_7H_{12}O$. *B.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, *A.* 159, 294). $C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2$. — Oel. Siedep.: 100—115°.

4. Ketone $C_8H_{14}O$.

1. *B.* Bei der Einwirkung von 1 Mol. Propionylchlorid auf 1 Mol. Zinkmethyl, in der Kälte, neben Methyläthylketon (PAWLOW, *A.* 188, 138). — Oel. Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,8770 bei 0°; 0,8620 bei 18°. Verbindet sich mit Jodwasserstoffgas zu dunklem, öligem $C_8H_{15}JO$.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Methyläthylketon und Benzol (SCHRAMM, *B.* 16, 1581). — Siedep.: 163—165° bei 729 mm. Spec. Gew. = 0,8547 bei 15,4°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

2. ***4,2-Oktenon*** $CH_3.CO.CH_2.CH:CH.C_3H_7$. *B.* Bei langsamer Destillation von Cineolsäureanhydrid (WALLACH, *A.* 258, 324). $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14}O + CO + CO_2$. — Flüssig. Riecht nach Amylacetat. Siedep.: 173—174°; spec. Gew. = 0,8530 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,44003$. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entstehen m-Hydroxylol C_8H_{12} und Poly-m-Hydroxylol.

3. ***1-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclopentan, Methyl-Methylpentamethylenketon*** $CH_2\langle{CH_2.CH.CH_3 \atop CH_2.CH.CO.CH_3}$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von Methylacetylpentamethylencarbonsäureester mit alkoholischem KOH (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 200). $CH_2\langle{CH_2.CH.CH_3 \atop CH_2.C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5} + 2KOH = C_8H_{14}O + C_2H_5.OH + K_2CO_3$. — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 170—171°. spec. Gew. = 0,9222 bei 4°; 0.9136 bei 15°; 0,9070 bei 25°; magnetische Molekularrotation bei 18° = 8,019.

5. Ketone $C_9H_{16}O$.

1. ***Methyl-Methylhexamethylenketon, 1-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclohexan*** ${CH_2.CH_2.CH.CH_3 \atop CH_2.CH_2.CH.CO.CH_3}$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von Methylacethexamethylencarbonsäureester mit sehr koncentrirtem, alkoholischem Kali (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 214). $C_4H_8\langle{CH.CH_3 \atop C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5} + 2KOH = C_9H_{16}O + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$. — Flüssig. Siedep.: 197—200°.

2. ***Methylheptylenketon, 2-Nonenon*** $CH_3.CO.C_7H_{13}$. *B.* Bei der Destillation von β-Thujaketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (WALLACH, *A.* 272, 116). — Flüssig. Siedep.: 184—186°; spec. Gew. = 0,854 bei 20°. $n_D = 1,44104$.

3. ***Keton*** $C_9H_{16}O$. *B.* Entsteht, neben der Base $C_9H_{19}N$, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrononaphtylen mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* 25 [2] 107). — Flüssig. Siedep.: 180—182°; spec. Gew. = 0,8903 bei 0°.

Das **Oxim** $C_9H_{17}NO$ siedet bei 220—225° unter Zersetzung.

6. Keton $C_{10}H_{18}O$.

B. Aus 1 Mol. Isobutyrylchlorid und 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ (PAWLOW, *A.* 188, 139). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 189—191°; spec. Gew. = 0,8700 bei 0°; = 0,8550 bei 20°. Verbindet sich mit Salzsäuregas zu öligem $C_{10}H_{19}ClO$.

Die **Verbindung** $C_{10}H_{19}JO$ ist dunkel gefärbt und krystallinisch.

7. Keton $C_{12}H_{22}O$.

B. Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol aus (1 Mol.) Isovalerylchlorid und 2 Mol. $Zn(CH_3)_2$ entsteht oft gar kein tertiärer Alkohol, sondern

Methylisobutylketon und das Keton $C_{12}H_{22}O$ (PAWLOW, *A.* 188, 140). — Flüssig. Siedep.: 217—219°; spec. Gew. = 0,8640 bei 0°; = 0,8490 bei 20°.

Die Verbindung $C_{12}H_{22}O.HCl$ ist ein hellgelbes Oel. — $C_{12}H_{22}O.HJ$.

8. Keton $C_{14}H_{26}O$ (?).

Amenylvaleron $C_4H_9.CO.C_9H_{17}$ (?). *B.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 302. — Flüssig. Siedep.: 279—285°; spec. Gew. = 0,836 bei 7°.

C. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

1. Ketopenten C_5H_6O.

Hexachlorketopenten C_5Cl_6O. a. βγ-***Hexachlorketo-r-Penten*** $\left.\begin{matrix}CCl_2.CCl_2\\ \ddot{C}Cl:CCl\end{matrix}\right>CO$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hexachlorpentenoxycarbonsäure $\left.\begin{matrix}CCl.CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CCl_2\end{matrix}\right>C(OH).CO_2H$ mit einer 10procentigen Lösung von CrO_3 (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2727). Man fällt mit Wasser, destillirt das gefällte Oel im Dampfstrome und rektificirt es im Vakuum. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 31,5°; Siedep.: 155—158° bei 80 mm. Destillirt an der Luft nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,7605 bei 19°/4°, im flüssigen Zustande. Riecht stechend. Leichtflüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Soda. Löst sich in Natron, dabei in die Säure $C_5HCl_5O_2$ übergebend. Ammoniak erzeugt einen Körper $C_5H_2Cl_5NO$ (s. u.). Mit Anilin entsteht ein Anilid $C_5Cl_5.NH(C_6H_5)$. Geht bei 300° zum gröfseren Theil in γγ-Hexachlorketopenten über. Diese Umwandlung erfolgt mit $MnO_2(+HCl)$ schon bei 120°. Verbindet sich nicht mit Blausäure. KCN erzeugt Pentachlorpentolsäure.

Körper $C_5H_2Cl_5NO = \begin{matrix}CCl.CO.NH\\ \ddot{C}Cl.CCl_2.\dot{C}HCl\end{matrix}$ (?). Beim Stehen einer mit Ammoniakgas gesättigten Lösung von βγ-Hexachlorketopenten in Benzol (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2224). — Lange Nadeln (aus Wasser); Schmelzp.: 127°; rhombische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, schwer in Ligroïn.

b. γγ-***Hexachlorketo-r-Penten*** $\left.\begin{matrix}CCl.CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CCl_2\end{matrix}\right>CO$. *B.* Durch Oxydation von γγ-Hexachlorpentenoxycarbonsäure $\left.\begin{matrix}CCl.CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CCl_2\end{matrix}\right>C(OH)CO_2H$ mit unterchlorigsaurem Natrium oder, neben einem Körper $C_{10}H_2Cl_{10}O_3$, mit CrO_3 (und Eisessig) (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2203). Beim Erhitzen von Hexachlordiketo-r-Hexen $C_6Cl_6O_2$, im Rohr, auf 300° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 24, 926). Bei wiederholtem Destilliren der Trichloracetyltetracrotonsäure $C_6HCl_7O_3$ (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2697). — Grofse, monokline (JANDER, *B.* 23, 2209) Krystalle. Schmelzp.: 92°. Siedep.: 235,5° bei 740,5 mm; 148° bei 75 mm. Sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht bei 300° z. Th. in die βγ-Verbindung über. Kali erzeugt zwei Säuren $C_5HCl_5O_2$. Mit Ammoniak entsteht Pentachlorpentolsäureamid $C_5Cl_5O.NH_2$. Verbindet sich mit Cyanwasserstoff zu Hexachlorpentenoxycarbonsäurenitril. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und mit Anilin.

γγ-**Pentachlorbromketo-r-Penten** $C_5Cl_5BrO = \left.\begin{matrix}CBr.CCl_2\\ \ddot{C}Cl.CCl_2\end{matrix}\right>CO$. *B.* Durch Oxydation von βγ- oder besser γγ-Hexachlorpentenoxycarbonsäure $C_6H_2Cl_6O_3$ mit Brom oder unterbromigsaurem Natrium (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2204). — Monokline (JANDER, *B.* 23, 2210) Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 102°; spec. Gew. = 2,159 bei 15°. Natron erzeugt Pentachlorpentolsäure, Tetrachlorbrompentolsäure und eine Säure $C_5Cl_4Br.CO_2H$. Ammoniak erzeugt Pentachlorpentolsäureamid. Verbindet sich nicht mit Blausäure.

2. Acetyldimethyldiacetylen, 2-Hexinon (5) $C_6H_8O = CH_3.CO.CH_2.C\vdots C.CH_3$.

B. Entsteht, neben dem Diketon $C_6H_{10}O_2$, beim Behandeln von Dimethyldiacetylen mit Vitriolöl (bei 0°) und dann mit Wasser, oder durch Erhitzen desselben mit alkoholischer Sublimatlösung auf 100° (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 359). Man wäscht das Produkt mit wässeriger Kalilauge, wodurch das Diketon entfernt wird. — Flüssig. Siedep.: 149—150°; spec. Gew. = 0,9137 bei 0°.

3. Dimethylketopenten $C_7H_{10}O = CO\langle{}^{CH\ :\ C.CH_3}_{CH(CH_3).CH_2}$ (?). *B.* Bei längerem Kochen von Methyluvinsäure (FITTIG, DIETZEL, *A.* 250, 210). $C_8H_{10}O_3 = C_7H_{10}O + CO_2$. — Oel. Siedep.: 118—119°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Alkalien und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung.

4. Ketone $C_8H_{12}O$.

1. ***Keton*** $CH_3.CO.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_3$ (?). *B.* Entsteht, neben einem Oele $C_8H_{14}O_2$, Hydrocollidin u. a. Körper, bei mehrstündigem Erhitzen von je 13,5 g Hydrocollidindicarbonsäureester mit 15 ccm Salzsäure (von 25%), im Rohr, auf 120—130° (HANTZSCH, *A.* 215, 48). $C_8H_{11}N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl + H_2O = C_8H_{12}O + NH_3 + 2C_2H_5Cl + 2CO_2$. Die in den Röhren obenauf schwimmende Oelschicht wird, nach Zusatz von etwas HCl, mit Wasser destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure auf eine hohe Temperatur erhitzt, um den Körper $C_8H_{14}O_2$ in das Keton $C_8H_{12}O$ überzuführen. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 208—209°. Löst sich leicht in einer warmen, koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit. Absorbirt sehr heftig Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines Tetrabromides $C_8H_{10}O.Br_4$. Mit überschüssigem Brom entsteht ein, aus Alkohol, in sehr feinen Nädelchen krystallisirender Körper $C_8H_8Br_4O$ oder $C_8H_6Br_4O$, der bei 138° schmilzt. Liefert mit Hydroxylamin bei 76° schmelzende Krystalle (HANTZSCH, *B.* 18, 2582).

2. ***Methyldihydropentenmethylketon, 1-Methyl-2-Aethanoyl-1-Cyclopenten*** $CH_3.CO.C\langle{}^{C(CH_3)}_{CH_2.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Kochen von (60 g) Diacetyladipinsäureester mit alkoholischem Kali (50—55 g KOH) (PERKIN, *Soc.* 57, 231). $C_2H_4[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 4KHO = C_8H_{12}O + 2C_2H_5.OH + 2K_2CO_3 + H_2O$. $\alpha\omega$-Diacetylbutan verliert sehr leicht Wasser (schon beim Kochen mit alkoholischem Kali) und liefert das Keton $C_8H_{12}O$ (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 242). $CH_3.CO.[CH_2]_4.CO.CH_3 = C_8H_{12}O + H_2O$. Entsteht auch in sehr kleiner Menge beim Verseifen von Diacetylvaleriansäureester durch alkoholisches Kali (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 191°. Riecht pfefferminzartig. Beim Eintragen von Natrium in eine mit Wasser vermischte, ätherische Lösung entstehen der Alkohol $C_6H_{11}.CH(OH).CH_3$ und ein sehr dickflüssiges Oel $C_{16}H_{28}O_2$ (?), das bei 250—255° bei 50 mm siedet (M., P.). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Ketons $C_6H_9.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam bilden sich das Pinakon $C_{16}H_{26}O_2$ und ein Oel $C_{16}H_{24}O$.

3. ***Tanacetophoron, 1-Methoäthen-2-Cyclopentanon*** $(CH_3)_2.C:C\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CO\ .\ CH_2}$. *B.* Bei der Destillation von Tanacetogendicarbonsäure $\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H).CH(CH_3)_2\\ CH_2.CH.CO_2H\end{matrix}$ mit Natronkalk (SEMMLER, *B.* 25, 3350). — Oel. Siedep.: 89—90° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9378 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen = 37,67. $KMnO_4$ erzeugt das Anhydrid $C_7H_{12}O_3$ der 2-Methyl-2, 3-Hexandiolsäure (6).

5. Ketone $C_9H_{14}O$.

1. ***Phoron (Diisopropylidenaceton, 2,6-Dimethyl-2, 5-Heptadiënon [4])*** $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Mesityloxyd, aus Aceton und Aetzkalk (FITTIG, *A.* 110, 32), oder beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und dann mit alkoholischem Kali (BAEYER, *A.* 140, 301). Nitrosotriacetonamin zerfällt, beim Erwärmen mit starker Natronlauge, glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff (HEINTZ, *A.* 187, 250). $C_9H_{16}N_2O_2 = C_9H_{14}O + H_2O + N_2$. — *D.* Siehe Mesityloxyd (S. 1007). — Große, gelblich grüne Prismen. Schmelzp.: 28°. Siedep.: 197,2° bei 743,3 mm; spec. Gew. = 0,8850 bei 20°/4°; 0,8776 bei 29°/4°; Brechungsvermögen: μ_α = 1,49393 (BRÜHL, *A.* 235, 15). Molekularbrechungsvermögen = 77,39 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349, 352). Zerfällt, beim Erhitzen mit P_2O_5, in wenig Aceton, H_2O und Pseudocumol C_9H_{12}. Mit koncentrirter H_2SO_4 erhält man Aceton, H_2O und Mesitylen C_9H_{12} und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Aceton und Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* 180, 18). Von verdünnter Salpetersäure wird Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Mit Chamäleonlösung erhält man wesentlich Aceton, neben CO_2 und Oxalsäure (PINNER, *B.* 15, 591). PCl_5 giebt ein Chlorid $C_9H_{13}Cl$, das, mit alkoholischem Kali, wieder in Phoron übergeht.

Aus Phoron, Bittermandelöl und HCl entsteht kein Kondensationsprodukt wie aus Bittermandelöl, HCl und Aceton oder Mesityloxyd. Phoron enthält daher nicht die Gruppe — $CO.CH_3$ (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 352).

Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronlösung mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phorontetrabromid (CLAISEN. *A.* 180, 9). — Krystallisirt (aus heifsem Alkohol oder Aether) in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Sublimirbar; lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol.

Phorontetrabromid $C_9H_{14}O.Br_4$. *D.* Brom wird in eine Lösung von Phoron in CS_2 getröpfelt (CLAISEN, *A.* 180, 12). — Flache, sechsseitige, monokline Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in Desoxyphoron über.

Verbindung $C_9H_{15}JO$. *D.* Man leitet HJ in ein Gemenge von Phoron und koncentrirter Jodwasserstoffsäure (KASANZEW, *Ж.* 7, 174). — Nicht flüchtiges Oel; krystallisirt in der Kälte und schmilzt dann bei + 13°. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HJ und Phoron.

Diisobutylketondisulfonsäure $C_9H_{18}S_2O_7 = (CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3H)(CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei längerem Stehen von Phoron mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, *B.* 15, 593). — Das Natriumsalz $Na_2.C_9H_{16}S_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt (aus Alkohol) in glänzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Phoron und Blausäure. Mit Salzsäuregas gesättiges Phoron wird mit Alkohol und KCN gekocht. Es entsteht ein neutrales, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das (aus siedendem Alkohol) in Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist der Körper unlöslich. Mit alkoholischem Kali gekocht, entweicht kein NH_3 (SIMPSON, *A.* 148, 356).

Xyliton (**Xylitöl**) $C_{12}H_{18}O$. *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Phoron (aus Aceton und HCl) (PINNER, *B.* 15, 589; vgl. WEIDMANN, SCHWEIZER, *P.* 49, 301; 50, 275). — Gelbliches Oel. Siedep.: 251—252°. Riecht nach Geraniumöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von koncentrirten Säuren leicht verharzt. Oxydationsmittel wirken lebhaft ein.

Dixyliton $C_{12}H_{20}O_2$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Phoron (aus Aceton und HCl) (PINNER). — Dicker Syrup. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310—320°. Liefert dieselben Oxydationsprodukte wie Xyliton.

2. ***Campherphoron (Camphren)*** $(CH_3)_2.C:C\langle{}^{CO}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 293). — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200—205° (FITTIG, *A.* 112, 311); spec. Gew. = 0,939 bei 12° (F.). Unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen α-Methylglutarsäure, Essig- und Ameisensäure (KÖNIGS, EPPENS, *B.* 25, 266). Verbindet sich mit NH_3O. Liefert mit Brom ein Tribromderivat.

Tribromcampherphoron $C_9H_{13}Br_3O$. *B.* Aus (2 g) Campherphoron, gelöst in (10 g) CS_2, und (35 g) Brom, gelöst in 25 g CS_2, bei 0° (KÖNIGS, EPPENS, *B.* 25, 263). — Nadeln. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. ***Keton*** $C_9H_{14}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ (?). *B.* Entsteht, neben dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, bei der Destillation von sulfocamphersaurem Ammoniak mit NH_4Cl (DAMSKY, *B.* 20, 2963). $C_9H_{16}SO_5 = C_9H_{14}O + H_2SO_4$. — Flüssig. Siedep.: 195—196°. Liefert mit Hydroxylamin eine ölige Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ (?).

4. ***Diallylaceton*** $CO(CH_2.C_3H_5)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diallylacetondicarbonsäure auf 100° (VOLHARD, *A.* 267, 87). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185 bis 186°; 116° bei 70 mm. Verbindet sich mit 2 Mol. HBr zu Di-γ-Bromvaleron.

5. ***Diallylaceton, 4-Aethanoyl-1,6-Heptadiën*** $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CO.CH_3$. *B.* Beim Zerlegen von Diallylacetessigsäureäthylester mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge, neben Diallylessigsäure u. a. K. (WOLFF, *A.* 201, 48). — Siedep.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

6. ***Ditetramethylenketon*** $CO[CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2]_2$. *B.* Beim Glühen des Calciumsalzes der Tetramethylencarbonsäure mit Kalkhydrat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 236). $(C_4H_7.CO_2)_2.Ca = CaCO_3 + C_9H_{14}O$. — Flüssig. Siedep.: 204—205°. Riecht nach Pfefferminze. Giebt mit $NaHSO_3$ eine im Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung. Brom wirkt sofort ein, unter Entwickelung von HBr. Verbindet sich mit NH_3O und mit Phenylhydrazin.

7. ***Methyldimethyldihydropentenketon, 1,4-Dimethyl-2-Aethanoyl-1-Cyclopenten*** $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3).CH_2 \\ C(CH_3) = C.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man destillirt Methyldiacetyladipinsäureester bei 100 mm und kocht den bei 200—220° bei 75 mm siedenden Antheil mit alkoholischem Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 77). $C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + H_2O = C_9H_{14}O + 2C_2H_5.OH + 2CO_2$. — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 198—200°.

Verbindung $C_{18}H_{26}O$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Methyldimethyldihydropentenketon (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 78). — Flüssig. Siedep.: 230—240° bei 30 mm.

8. ***o-Methyltetrahydrobenzolmethylketon, 1-Methyl-2-Aethanoyl-1-Cyclohexen*** $CH_3.CO.C\langle\begin{matrix} C(CH_3).CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix}\rangle CH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g αω-Diacetylpentan in das 6—8fache Vol. abgekühlten Vitriolöls (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 16). $CH_3.CO.C_5H_{10}.CO.CH_3 = C_9H_{14}O + H_2O$. Man gießt, nach 1—2 Tagen, das Gemisch in Wasser, löst das gefällte Oel in Aether, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand. Der bei 190—210° siedende Theil wird noch einmal, in gleicher Weise, mit Vitriolöl behandelt. — Flüssig. Siedep.: 205—206°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht pfefferminzartig. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$; verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Wird von P_2O_5 nicht verändert. Mit Natrium (und feuchtem Aether) entstehen die Alkohole $C_9H_{16}O$, $C_9H_{18}O$ und ein dickes Oel $C_{18}H_{32}O_2$, das bei 255—265° bei 50 mm siedet.

6. Ketone $C_{10}H_{16}O$.

1. ***Keton*** $C_7H_{13}.C.CO.CH_3$. *B.* Beim Versetzen von Corianderöl $C_{10}H_{18}O$ mit (nicht zu viel einer) einprocentigen Chamäleonlösung, in der Kälte (GROSSER, *B.* 14, 2504). Man destillirt das Keton mit Wasserdämpfen ab, schüttelt das übergegangene Oel mit Natriumdisulfitlösung und etwas Alkohol und zerlegt das gebildete Doppelsalz durch H_2SO_4. — Flüssig. Siedep.: 185—186°; spec. Gew. = 0,8970. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung: CO_2, Essigsäure und Dimethylbernsteinsäure.

2. ***Methyläthylmethyldihydropentenketon, 2-Methyl-3-Aethyl-1-Aethanoyl-1-Cyclopenten*** $\begin{matrix} CH_3.C = C.CO.CH_3 \\ C_2H_5.CH.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Aethyldiacetyladipinsäureester $\begin{matrix} C_2H_3O.C(CO_2.C_2H_5).C_2H_4.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ mit alkoholischem Kali (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 252). — Flüssig. Siedep.: 210—215°.

7. Keton $C_{12}H_{20}O$.

B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Methyläthylketon in Benzol (SCHRAMM, *B.* 16, 1582). — Campherig riechendes Oel. Siedep.: 248—253°.

D. Keton $C_nH_{2n-6}O$ (?).

Methyltriäthenyldiäthylpropylketon $C_{15}H_{24}O = (C_2H_5)_2.CH.CO.C_3H_4(C_2H_3)_3$ (?). *B.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 250° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 203, 312). — Flüssig. Siedep.: 280—300°.

E. Ketone (Diketone) $C_nH_{2n-2}O_2$.

Ketone, in welchen die Gruppe CO zweimal vorkommt, nennt man Diketone.

Isonitrosoketone verbinden sich, schon in der Kälte, mit Alkalidisulfiten zu Salzen von Imidosulfonsäuren, welche, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (von 15%), in NH_3, H_2SO_4 und Diketone zerlegt werden (PECHMANN, *B.* 20, 3162; 22, 2115). $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3 + H_2SO_3 = CH_3.CO.C(N.SO_3H).CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CO.CH_3 + NH_3 + H_2SO_4$.

Isonitrosoketone zerfallen, beim Kochen mit 20 Thln. H_2SO_4 (von 15%), in Hydroxylamin und Diketone (PECHMANN, *B.* 20, 3213; 21, 1411). $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3 + H_2O = NH_3O + CH_3.CO.CO.CH_3$. Isonitrosoketone $R.CO.C(N.OH)R_2$ werden durch Erwärmen mit Isoamylnitrit zu Diketonen oxydirt (MANASSE, *B.* 21, 2177). $CH_3.C(N.OH).CO.C_2H_5 + C_5H_{11}.O.NO = CH_3.CO.CO.C_2H_5 + C_5H_{11}.OH + N_2O$.

Diketone entstehen durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Ketonen $C_nH_{2n}O$ und Estern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1011). $CH_3.CO.C_3H_7$ + $CH_3.CO_2.C_2H_5$ + Na = $C_3H_7.CO.CH_2.CO.CH_3$ + $C_2H_5O.Na$ + H.

Diketone entstehen beim Zerlegen der Einwirkungsprodukte von $AlCl_3$ auf Säurechloride durch Wasser (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 211). $3CH_3.COCl$ + $AlCl_3$ = $C_6H_7O_3AlCl_4$ + 2HCl und $C_6H_7O_3AlCl_4$ + $4H_2O$ = CO_2 + $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ + 4HCl + $Al(OH)_3$.

Bildung der Phenylhydrazinderivate von Diketonen aus Alkylacetessigsäuren siehe Phenylhydrazin.

Diketone von der Formel $R.CO.CHR_1.CHR_2.CO.R_3$ verbinden sich sehr leicht mit NH_3 zu Pyrrolderivaten, und zwar kommt diese Eigenschaft nicht blos den eigentlichen Ketonen, sondern auch den Ketonsäuren, wie z. B. $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CO.CH_3$. Alle diese Körper geben, nach dem Behandeln mit NH_3, die Pyrrolreaktion. Man kocht, zu diesem Zweck, eine Probe des Diketonkörpers $^1/_2$ Minute lang mit Eisessig und etwas NH_3, fügt dann verd. H_2SO_4 hinzu, trägt einen Fichtenspahn ein und kocht auf. Bestand die Substanz aus einem Diketon $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R_1$, so färbt sich der Spahn intensiv roth (KNORR, *B.* 19, 46; *A.* 236, 295). Diketone von der Formel —CO.CO— verbinden sich leicht mit (aromatischen) o-Diaminen zu Chinoxalinen (s. d.).

Diketone von der Formel $X.CH_2.CO.CO.Y$ werden durch verdünnte Alkalien zunächst in Triketone $\begin{matrix}X.C.CO.CO.Y\\ \ddot{Y.C}.CO.CH_2X\end{matrix}$ und dann in Chinone $\begin{matrix}X\,C.CO.CY\\ \ddot{Y.C}.CO.\ddot{C}X\end{matrix}$ umgewandelt.

1. Diacetyl, Butandion $C_4H_6O_2$ = $CH_3.CO.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isonitrosomethylaceton mit verd. H_2SO_4 (PECHMANN, *B.* 20, 3213). Beim Destilliren von Ketipinsäure für sich oder mit verd. H_2SO_4 (FITTIG, DAIMLER, HELLER, *A.* 249, 200). $CO_2H.CH_2.CO.CO.CH_2.CO_2H$ = $C_4H_6O_2$ + $2CO_2$. Beim Kochen von β-Isonitrosolävulinsäure mit verd. H_2SO_4 (THAL, *B.* 25, 1723). — *D.* Man lässt (100 g) Methylacetessigester 12 Stunden lang mit $1^3/_4$ l Wasser und 280 g Natronlauge (von 20%) in einem 5 l fassenden Kolben stehen, fügt (50 g) $NaNO_2$ (von 98%) hinzu und versetzt dann, unter Kühlung auf 0°, allmählich mit 700—800 ccm Schwefelsäure, indem man gleichzeitig einen Luftstrom hindurchsaugt, übersättigt die Lösung mit Natronlauge und fügt darauf Schwefelsäure bis zur eben auftretenden sauren Reaktion hinzu. Man theilt die gesammte Flüssigkeit in 2 Thle., versetzt jede der beiden Hälften mit Natron bis zur deutlichen Gelbfärbung und dann mit je (1500 g) krystallisirter Soda und destillirt rasch die Hälfte der Flüssigkeit ab. Den Rückstand neutralisirt man mit verd. H_2SO_4, verdünnt dann die Lösung mit Wasser bis zum Vol. von ca. 1,75 l, fügt darauf 250 g Vitriolöl hinzu und destillirt, bis eine Probe des Destillats, beim Erwärmen mit Natronlauge, nicht mehr braun gefärbt wird. Man vereinigt die beiden Destillate, fügt $^1/_7$ des Gewichts an Vitriolöl hinzu und destillirt. Das zuerst Uebergehende wird noch mehrmals destillirt, unter Zusatz von NaCl (PECHMANN, *B.* 24, 3954). — Gelbgrüne Flüssigkeit, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen. Riecht nach Chinon. Spec. Gew. = 0,9734 bei 22°; Siedep.: 87,5—88°. Löslich in 4 Thln. Wasser von 15°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ und mit 2 Mol. Blausäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Trimethylglyoxalin $C_6H_{10}N_2$, mit Anilin zu Diacetyldianil $C_{16}H_{16}N_2$; mit o-Diaminen u. s. w. Sehr beständig gegen Säuren. Wird von verdünntem Alkali rasch in Dimethylchinogen $C_8H_{10}O_3$ und dann in p-Xylochinon $C_8H_8O_2$ umgewandelt. Wird von Zinkstaub und verd. H_2SO_4 in die Alkohole $C_8H_{12}O_2(OH)_2$ und $C_4H_7O.HO$ übergeführt.

s-Tetrachlordiacetyl $C_4H_2Cl_4O$ = $CHCl_2.CO.CO.CHCl_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Oxalsäure und s-Tetrachloraceton, beim Behandeln von Chloranilsäure $(OH)_2.C_6Cl_2.O_2$ mit $KClO_3$ + HCl (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 93; 254, 87). — *D.* Siehe s-Tetrachloraceton (S. 988). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum. — Große, gelbe, monokline (FOCK, *A.* 249, 93) Tafeln (aus kaltem Aether). Schmelzp.: 83—84°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 204—206° bei 713 mm. Riecht stechend. Ziemlich leicht löslich in Aether. Beim Kochen mit Alkohol und Phenylhydrazin scheidet sich das charakteristische Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{14}Cl_2N_4O$ in orangerothen Nädelchen ab. Natronlauge spaltet kein $CHCl_3$ ab. Liefert, mit alkoholischem NH_3, den Körper $C_4H_4Cl_3NO_2$, mit Aethylendiamin entsteht die analoge Base $C_{10}H_{10}Cl_6N_2O_4$. Mit o-Phenylendiamin entsteht Tetrachlordimethylchinoxalin $C_{10}H_6Cl_4N_2$. Verbindet sich direkt mit zwei Mol. Blausäure.

Verbindung $C_{10}H_{10}Cl_6N_2O_4$ = $C_2H_4[NH.CO.\overbrace{C(CHCl_2).CHCl}^{O}]_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 1 Thl. s-Tetrachlordiacetyl in 30 Thln. Alkohol (von 95%) mit Aethylendiamin (gelöst in Alkohol von 95%) (LEVY, WITTE, *A.* 254, 94). Man fällt die rubinroth gewordene Lösung durch Wasser. — Haarfeine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt

unter Zersetzung bei 222—223°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Dibromdiacetyl $C_4H_4Br_2O_2$ = $CH_2Br.CO.CO.CH_2Br$ (?). *B.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von Diacetyl in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (gelöst in CS_2) (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 207). — Fettglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$ und in heifsem Ligroïn.

s-Tetrabromdiacetyl $C_4H_2Br_4O_2$ = $CHBr_2.CO.CO.CHBr_2$. *B.* Bei anhaltendem Erwärmen von Diacetyl, gelöst in CS_2, mit überschüssigem Brom (KELLER, *B.* 23, 35). — Grofse, gelbe Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 95—96°.

2. Ketone $C_5H_8O_2$.

1. ***Acetylpropionyl, 2,3-Pentandion*** $CH_3.CO.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Isonitrosoäthylaceton oder aus Aethylacetessigester mit HNO_2 u. s. w. (PECHMANN, *B.* 21, 1412). Entsteht auch beim Erwärmen von Isonitrosodiäthylketon mit Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* 21, 2177). — *D.* Wie Diacetyl (PECHMANN, *B.* 24, 3956). — Dunkelgelbes Oel. Siedep.: 108°. Riecht chinonartig, stechend. Löst sich bei 15° in 15 Thln. Wasser. Geht, durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Durochinon $C_{10}H_{12}O_2$ über. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Methyläthylketol $CH_3.CO.CH(OH).C_2H_5$ reducirt.

2. ***Acetylaceton, 2,4-Pentandion*** $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* 1. Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. der Verbindung $C_6H_7O_3AlCl_4$ (aus Acetylchlorid S. 459 und $AlCl_3$) in 8—10 Thln. Wasser (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 207). $C_6H_7O_3AlCl_4 + 4H_2O = C_5H_8O_2 + CO_2 + 4HCl + Al(OH)_3$. Man schüttelt die Lösung mit $CHCl_3$ aus, verdunstet die Chloroformlösung und fraktionnirt den Rückstand. 2. Man fügt zu einer gut gekühlten Lösung von (5,8 Thln.) Aceton in (30—35 Thln.) Aethylacetat (2,3 Thln.) Natriumdraht (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1011). Daneben entsteht Acetylmesityloxyd $C_8H_{12}O_2$. Man erwärmt, wenn fast alles Natrium gelöst ist, auf dem Wasserbade, giefst dann in $1\frac{1}{2}$ l Eiswasser, säuert die abgegossene, alkalische Lösung mit Essigsäure an und fällt mit einer konc. Lösung von Kupferacetat. Der abgesogene Kupferniederschlag wird mit Aether überschichtet und durch Zusatz von verd. Schwefelsäure gelöst. — Flüssig. Siedep.: 136° (kor.) bei 744 mm; spec. Gew. = 0,987 bei 15° (C.). Spec. Gew. = 0,9911 bei 4°; 0,9728 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 841. Riecht nach Aceton und Essigsäure. Löslich in 8 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_5H_6Cl_2$. Wird von Kali in Aceton und Essigsäure zerlegt; mit Natriumamalgam entstehen daher: Isopropylalkohol, Pinakon und Essigsäure. In Gegenwart von freier Säure bewirkt aber Natriumamalgam die Bildung des Glykols $C_5H_{12}O_2$ und eines bei 270° siedenden Oeles $C_{10}H_{18}O_3$ (Anhydrid des Alkohols $C_{10}H_{20}O_4$?). Natrium erzeugt die Verbindung $CH_3.CO.CHNa.COCH_3$; durch Alkyljodide kann darin das Natrium gegen Alkoholradikale ausgewechselt werden. HJ erzeugt die Jodide $CH_3.CHJ.CH_2.CHJ.CH_3$, $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$ und schliefslich Normalpentan. Wird von Oxydationsmitteln zu Essigsäure oxydirt. Verbindet sich direkt mit 1 Mol. Ammoniak. Liefert mit Anilin $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin; ähnlich wirken Naphtylamin u. s. w. Giebt mit 1,2-Diaminoäthan die Verbindung $C_2H_4[NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3]_2$. Mit kohlensaurem Guanidin entsteht 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin $C_6H_9N_3$. Beim Erwärmen mit Aldehydammoniak entsteht das Keton $(CH_3)_3.C_5H_2N(CO\,CH_3)_2$. — Verbindung $CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3$. *D.* Man trägt sehr fein zertheiltes Natrium in eine ätherische Lösung von Acetylaceton ein. — Unlöslich in Aether. Wird von Wasser sofort in Aceton und Natriumacetat zerlegt. — $Al(C_5H_7O_2)_3$. Nebenprodukt der Darstellung von Acetylaceton aus Acetylchlorid und $AlCl_3$ ((COMBES). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194°; siedet unzersetzt bei 314—315° (kor.) (COMBES, *Bl.* [3] 1, 345). Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn und Benzol. Wird von kalten Säuren nicht zersetzt.

Verbindung $C_5H_8O_2.NH_3$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine ätherische Lösung von Acetylaceton (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 243). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verliert schon an der Luft NH_3. Zerfällt, beim Aufbewahren, in Wasser und Aminopentenon. Zerfällt, beim Erwärmen im Rohr, in Aceton und Acetamid.

2-Amino-2,4-Pentenon (Acetylacetonamin) C_5H_9NO = $CH_3.CO.CH:C(NH_2).CH_3$. *B.* Man leitet einen raschen Strom von NH_3-Gas in Acetylaceton, zuletzt auf dem Wasserbade, und fraktionnirt das Produkt (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 779). — Zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 209°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt durch verd. Säuren oder beim Erwärmen mit Wasser in Acetylaceton und NH_3. Liefert mit NH_3O Dimethyloxazol und Acetylacetondioxim. Phenylhydrazin erzeugt Di-

methylphenylpyrazol. Liefert, beim Erhitzen mit CH_3J, 3-Methyl-2,4-Pentandion, NH_4J und Basen; bei anhaltendem Erhitzen auf 220° entsteht eine Base $C_{15}H_{18}N_2$. — $C_5H_9NO.HCl$. Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Aminopentenon. — Verliert, an der Luft, alle Salzsäure. — $Cu(C_5H_8NO)_2$.

2-Aethylamino-2,4-Pentenon $C_7H_{13}NO = CH_3.CO.CH:C(CH_3).NH.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von gasförmigem $NH_2.C_2H_5$, zuletzt bei 100°, in Acetylaceton (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 781). — Flüssig. Siedep.: 210—215°. Wird durch verd. Säuren in Acetylaceton und $C_2H_5.NH_2$ gespalten.

2-Diäthylamino-2,4-Pentenon $C_9H_{17}NO = CH_3.CO.CH:C(CH_3).N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von Acetylaceton mit Diäthylamin (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 782). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt, an der Luft. Siedep.: 155—156° bei 24 mm.

2-Aethylenamino-2,4-Pentenon $C_{12}H_{20}N_2O_2 = C_2H_4[NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3]_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Aethylendiamin und (2 Mol.) Acetylaceton (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 788). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,5° (kor.). Siedet im Vakuum unzersetzt bei 245°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, unlöslich in Aether. — $C_{12}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Schmilzt oberhalb 280°. Wird durch Wasser zersetzt. — $Cu.C_{12}H_{18}N_2O_2$. Violette, rechteckige Täfelchen. Schmelzp.: 137°.

3-Chloracetylaceton $C_5H_7ClO_2 = CHCl(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und 1 Mol. SO_2Cl_2 (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — Flüssig. Siedep.: 158—159°. Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht $CH_3.CO.CH_2.OC_2H_3O$, beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat wird aber das Diketonderivat $(CH_3.CO)_2.CH.O.C_2H_3O$ gebildet. — $Cu(C_5H_6ClO_2)_2$. Grüne Nadeln.

3,3-Dichloracetylaceton $C_5H_6Cl_2O_2 = CCl_2(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und 2 Mol. SO_2Cl_2 (COMBES). — Siedep.: 87° bei 18—20 mm.

1,1,1,5,5,5-Hexachloracetylaceton $C_5H_2Cl_6O_2 = CCl_3.CO.CH_2.CO.CCl_3$. *B.* Beim Sättigen von Acetylaceton mit Chlorgas, zuletzt in der Wärme und an der Sonne (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 237). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 190 bis 195° bei 20 mm. Wird von Natronlauge in Trichloraceton und Trichloressigsäure zerlegt.

Oktochloracetylaceton $C_5Cl_8O_2 = CCl_3.CO.CCl_2.CO.CCl_3$. *B.* Man löst Hexachlortriketon im gleichen Gewicht, mit Chlor gesättigtem, Eisessig und fügt, unter guter Kühlung, abgepresstes Chlorhydrat hinzu (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 240). — Dicke Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42—43°. Siedep.: 165—168° bei 30—32 mm. Wird durch Erhitzen mit Wasser in Trichloressigsäure und Pentachlormalonsäure zerlegt. Ammoniak erzeugt Trichloracetamid.

1,1,1,5,5,5-Hexabromacetylaceton $C_5H_2Br_6O_2 = CBr_3.CO.CH_2.CO.CBr_3$. *B.* Aus Acetylaceton und überschüssigem Brom (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 240). Man presst die gebildeten Krystalle ab und krystallisirt sie aus absol. Aether um. — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Wird durch Alkohol zersetzt. Natronlauge bewirkt Spaltung in Tribromaceton und Tribromessigsäure.

Heptabromacetylaceton $C_5HBr_7O_2 = CBr_3.CO.CBr_2.CO.CHBr_2$. *B.* Entsteht, neben Oktobromacetylaceton und Hexabromtriketo-r-Hexylen, bei allmählichem Versetzen einer auf 40° erwärmten Lösung von (10 g) Phloroglucin in (1 l) Wasser mit (70 g) Brom (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1723). Man extrahirt das gut über H_2SO_4 getrocknete Reaktionsprodukt mit kaltem CS_2 und fügt zur Lösung wenig Ligroïn. Erst scheidet sich Oktobromacetylaceton ab; auf weiteren Zusatz von Ligroïn krystallisirt Hexabromtriketohexylen und zuletzt Heptabromacetylaceton aus, das man mechanisch von Verunreinigungen befreit. — Grofse, glasglänzende, monokline Prismen (aus CS_2 + Ligroïn) oder perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Ligroïn und kaltem Eisessig. Unlöslich in Natron. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Pentabromaceton. Ammoniak erzeugt Tribromacetamid. Scheidet aus KJ Jod ab.

Oktobromacetylaceton (**Phlorobromin**) $C_5Br_8O_2 = CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) wasserhaltigem Phloroglucin in (200 Thln.) Wasser mit (8 Thln.) Brom (gelöst in Bromwasserstoffsäure) (BENEDIKT, *A.* 189, 165; *M.* 6, 702; ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1717). $C_6H_6O_3 + 8Br_2 + H_2O = C_5Br_8O_2 + 8HBr + CO_2$. — Glänzende, dicke Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 154—155° (Z., K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Ligroïn, leichter in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Löst sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen Pentabromaceton, Bromoform und CO_2. Ammoniak erzeugt Tetrabromacetamid. Scheidet aus KJ Jod ab.

1,3,5-Trichlorpentabromacetylaceton $C_5Cl_3Br_5O_2 = CClBr_2.CO.CClBr.CO.CClBr_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Trichlorphloroglucin in Eisessig in überschüssiges

Bromwasser oder beim Behandeln einer Lösung von Tribromphloroglucin in Eisessig mit Chlorhydrat (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1720). — Glasglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—98°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen in Ligroïn und namentlich in Aether sind unbeständig. Ammoniak erzeugt Chlordibromacetamid.

Hexachlordibromacetylaceton $C_5Cl_6Br_2O_2 = CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 1 Thl. Hexachlortriketon in (1 Thl.) Eisessig ($1\frac{1}{2}$ Thle.) Brom und dann (50—60 Thle.) Eiswasser (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 235). $\begin{matrix}CCl_2.CO.CCl_2\\ \dot{C}O.CCl_2.\dot{C}O\end{matrix} + Br_4 + H_2O = C_5Cl_6Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$. Man lässt einige Stunden stehen. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57—58°; Siedep.: 200—201° bei 25—26 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von verd. Kali, in der Kälte, nicht angegriffen. Koncentrirte Kalilauge bewirkt Spaltung in Dichloressigsäure und Dichlorbromessigsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen Tetrachlorbromaceton, Dichlorbrommethan und CO_2. NH_3 erzeugt Dichlorbromacetamid. Anilin erzeugt Dichloracetanilid und Bromacetanilid.

Diacetylcarbinolacetat $C_7H_{10}O_4 = (CH_3.CO)_2.CH.OC_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Chloracetylaceton mit Kaliumacetat und Eisessig (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — Siedep.: 111° bei 21 mm. Reagirt stark sauer. $Cu(C_7H_9O_4)_2$. Grüner Niederschlag.

3. Ketone $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Methylpropyldiketon (2,3-Hexandion, Acetylbutyryl)*** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isonitrosopropylaceton mit verdünnter Schwefelsäure (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2119). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,9343 bei 19°/4°.

2. ***Acetylmethyläthylketon (2,4-Hexandion, Acetylpropionylmethan)*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylketon mit Natrium und Aethylacetat (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1014). Man erwärmt zuletzt, giefst dann in Eiswasser, säuert mit Essigsäure an, hebt das Aethylacetat ab und schüttelt die saure Lösung noch einige Male mit Aether aus. Die vereinigten Aether- und Aethylacetatlösungen destillirt man ab, löst den Rückstand in verd. Alkohol und fällt die Lösung mit Kupferacetat. Entsteht, neben dem Keton C_6H_8O, beim Erhitzen von Dimethyldiacetylen C_6H_6 mit alkoholischer Sublimatlösung auf 100° (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 362). — Oel. Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,9538 bei 15°. — $Cu(C_6H_9O_2)_2$. Blaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°.

3. ***Acetonylaceton, 2,5-Hexandion*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrotritarsäure mit 5—6 Thln. Wasser auf 150—160° (PAAL, *B.* 18, 58). $C_7H_8O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + CO_2$. Entsteht in kleiner Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Acetonylacetessigsäureäthylester mit Wasser auf 160° (PAAL, *B.* 18, 59). $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + CO_2 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Dimethylfuran $\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\ \dot{C}H:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!O$ mit verd. HCl auf 170° (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1086). Durch Erhitzen von Sylvancarbonessigsäure $C_8H_8O_5$ mit verdünnter HCl auf 200° (POLONOWKY, *A.* 246, 24). Beim Kochen von Isocarbopyrotritarsäure mit Wasser (KNORR, *B.* 22, 164). $C_8H_8O_5 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + 2CO_2$. Bei 2—3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 10 g Diacetbernsteinsäureester mit 100 ccm Natronlauge (von 3%) (KNORR, *B.* 22, 169, 2100). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 + 4NaOH = C_6H_{10}O_2 + 2C_2H_6O + 2Na_2CO_3$. — Flüssig. Siedep.: 194° (i. D.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,9955 bei 11,6°; 0,9945 bei 19,1° (KNORR); 0,9696 bei 20,8°/4°; 0,9150 bei 80,4°/4°, Molekularrefraktion = 48,88 (EYKMAN, *B.* 25, 3074). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in koncentrirter Kalilauge oder Potaschelösung. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin und mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Verbindet sich leicht mit Amidoderivaten (von stark basischem Charakter, aber n i c h t mit Säureamiden, o-Nitranilin, p-Anilinsulfonsäure), unter Wasseraustritt, zu Pyrrolderivaten (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3157). Liefert mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol. Verbindet sich z. B. mit o-Amidophenol zu o-Dimethylpyrrolphenol $C_{12}H_{13}NO$ und mit m-Amidobenzoësäure zu m-Dimethylpyrrylbenzoësäure $C_{13}H_{13}NO_2$, mit Aethylendiamin zu der Base $C_{14}H_{20}N_2$ u. s. w. Mit P_2S_3 oder P_2S_5 entsteht glatt Thioxen C_6H_8S; ebenso erhält man mit Selenphosphor Selenoxen C_6H_8Se. Wird durch Destillation mit $ZnCl_2$ in α-Dimethylfuron umgewandelt. Konc. Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_6H_4N_2O_3$ (s. u.).

Körper $C_6H_4N_2O_3$. *B.* Man erwärmt gelinde (1 g) Acetonylaceton mit (5 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (ANGELI, *B.* 24, 1305). — Grofse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in Aceton, Essigäther und Benzol; schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Löst sich mit gelber Farbe in Natron. Liefert ein Phenylhydrazinderivat.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{10}N_4O_2 = C_6H_4N_2O_2(N_2H.C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer warmen Lösung des Körpers $C_6H_4N_2O_2$ (s. o.) in Eisessig mit Phenylhydrazin (Angeli, *B.* 24, 1306). — Kleine, gelbe Nädelchen (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 161°.

4. ***Methylisopropyldiketon (sekundäres α-β-Diketohexan, Acetylisobutyryl, 2-Methyl-2,3-Pentandion)*** $CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isonitrosomethylisopropylketon mit verd. Schwefelsäure (Otte, Pechmann, *B.* 22, 2121). — Gelbes, stechend riechendes Oel. Siedep.: 115—116°. Schwer löslich in Wasser.

5. ***Methylacetylaceton, 3-Methyl-2,4-Pentandion*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton, Natrium und CH_3J bei 140° (Dunstan, Dymond, *Soc.* 59, 428). Beim Erhitzen von 2-Amino-2,4-Pentenon $CH_3.CO.Cl:C(NH_2).CH_3$ mit CH_3J auf 100° (A. u. C. Combes, *Bl.* [3] 7, 785). — Flüssig. Siedep.: 169° (D., D.). Siedep.: 74—75° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,9941 bei 4°; 0,9773 bei 25°; 0,9408 bei 100°; magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 61, 848. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Trimethylisoxazol C_6H_9NO und mit NH_3 zu Dihydrotrimethylisoxazol $C_6H_{11}NO$.

2-Amino-3-Methyl-2,4-Pentenon $C_6H_{11}NO = CH_3.CO.C(CH_3):C(CH_3).NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3-Gas in Methylacetylaceton, zuletzt unter Erwärmen (A. u. C. Combes, *Bl.* [3] 7, 783). — Schmelzp.: 105.

4. Ketone $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Acetylmethylpropylketon, 2,4-Heptandion*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C_3H_7$. *B.* Aus Methylpropylketon, Aethylacetat und Natrium (Claisen, Ehrhardt, *B.* 22, 1015). Aus Aethylbutyrat, Aceton und Natrium (Cl., E.). — Oel. Siedep.: 174—175°; spec. Gew. = 0,9411 bei 15°. — Das Kupfersalz schmilzt bei 160—161°.

2. *α-**Acetylpropionyläthan, 3-Methyl-2,4-Hexandion*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon, Aethylacetat und Natrium (Claisen, Ehrhardt, *B.* 22, 1017). — Oel. Siedep.: 167—170°. — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Blauer Niederschlag, erhalten mit ammoniakalischer Kupferlösung. Schmelzp.: 192°.

3. ***Methylisobutyldiketon (sekundäres αβ-Diketoheptan, Acetylisovaleryl, 2-Methyl-4,5-Hexandion)*** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isonitrosoisobutylaceton mit verdünnter Schwefelsäure (Otte, Pechmann, *B.* 22, 2122). — Gelbes Oel. Siedep.: 138°; spec. Gew. = 0,9082 bei 22°/4°.

4. ***Aethylacetylaceton, 3-Aethyl-2,4-Pentandion*** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und C_2H_5J bei 150° (Combes, *A. ch.* [6] 12, 247). — Flüssig. Siedep.: 178—179°. Spec. Gew. = 0,9711 bei 4°; 0,9541 bei 25°; 0,9407 bei 50°; 0,9208 bei 100°; magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 61, 851. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von Kalilauge sofort zerlegt in Essigsäure und Methylpropylketon.

5. ***3,3-Dimethyl-2,4-Pentandion*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Natriummethylacetylaceton (dargestellt aus Methylacetylaceton und alkoholischem Natriumäthylat) mit CH_3J auf 120—130° (A. u. C. Combes, *Bl.* [3] 7, 783). Man entfernt gemengtes Methylacetylaceton durch Fällen mit Kupferacetat. — Flüssig. Siedepunkt: 175—177°. Verbindet sich nicht mit Ammoniakgas.

5. Ketone $C_8H_{14}O_2$.

1. *$\omega\omega_1$-**Diacetylbutan, 2,7-Oktandion*** $CH_3.CO(CH_2)_4.CO.CH_3$. *B.* Bei 1/4 Stunde langem Kochen von Diacetyladipinsäureester mit einer koncentrirten Lösung von Kali in Holzgeist (Marshall, Perkin, *Soc.* 57, 241). $C_2H_4[CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5]_2 + 4KHO = C_8H_{14}O_2 + 2C_2H_5.OH + 2K_2CO_3$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 43—44°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt sehr leicht, schon beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Methyldihydropentanmethylketon $CH_3CO.C_6H_9$ und Wasser.

2. ***Methylamyldiketon (sek. α-β-Diketooktan, Acetylcapronyl, 2-Methyl-5,6-Heptandion)*** $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. — Oel. Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,8814 bei 19°/4° (Otte, Pechmann, *B.* 22, 2123).

3. ***3,4-Dimethyl-2,5-Hexandion*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.CH_3$. **3,4-Dimethyl-3,4-Hexandioldion (2,5)** $CH_3.CO.C(OH, CH_3).C(OH, CH_3).CO.CH_3$ siehe S. 282.

6. Ketone $C_9H_{16}O_2$.

1. *αω-Diacetylpentan, 2,8-Nonandion* $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von αω-Diacetylcapronsäureester mit (2 Mol.) KOH, gelöst in wenig Holzgeist und einigen Tropfen Wasser (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 335). $CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_9H_{16}O_2 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$. Man setzt zunächst $^1/_3$ der Kalilösung hinzu, kocht 5 Minuten lang, gieſst dann das zweite Drittel hinzu, kocht 10 Minuten lang und fügt nun den Rest an Kalilauge hinzu. Man verjagt den Alkohol, setzt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. — Schmelzp.: 48—49°. Siedep.: 212—215° bei 300 mm; 175—178° bei 130 mm. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert mit Vitriolöl das Keton $CH_3.CO.C_6H_8.CH_3$. Mit Natrium (und Wasser) entsteht der Alkohol $C_9H_{16}(OH)_2$, neben einem dicken Oele $C_{18}H_{34}O_3$, das bei 305—310° bei 220 mm siedet (K., P., *Soc.* 59, 229).

2. *Diäthylacetylaceton, 3,3-Diäthyl-2,4-Pentandion* $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Aethylacetylacetons und C_2H_5J bei 180° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 250). — Flüssig. Siedep.: 200—205°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Diäthylaceton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ zerlegt.

3. *Dimethyloxeton* $CH_3.CH.CH_2.CH_2.C.CH_2.CH_2.CH.CH_3$ (?) (O-Brücken: O, O). *B.* Beim Erwärmen von Divalonsäure mit ganz verdünnter Salzsäure (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 130). $C_{10}H_{16}O_4 = C_9H_{16}O_2 + CO_2$. Beim Kochen von 2,8-Dibrom-5-Nonanon mit Potaschelösung (VOLHARD, *A.* 267, 91). — Flüssig. Siedep.: 169,5 (i. D.); spec. Gew. = 0,978 bei 0°. Aeuſserst leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich, bei Zimmertemperatur, in etwa 18 Thln. Wasser; schwerer löslich in heiſsem Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin. Mit Bromwasserstoff entsteht 2,8-Dibrom-5-Nonanon. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung.

7. Ketone $C_{10}H_{18}O_2$.

1. *Acetylmethylhexylketon, 2,4-Dekandion* $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_{13}$. *B.* Aus Methylhexylketon, Aethylacetat und Natrium (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1015). — Flüssig. Siedep.: 228—229°. — $Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Schmelzp.: 122°.

2. *α-Methyl-αω-Diacetylpentan, 3-Methyl-2,8-Nonandion* $CH_3.CO.C_4H_8.CH(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Methyl-αω-Diacetylcapronsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 346). $CH_3.CO.C_4H_8.C(CH_3, CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = C_{10}H_{18}O_2 + C_2H_5.OH + K_2CO_3$. — Flüssig. Siedep.: 232—235° bei 350 mm.

3. *Isoamylacetylaceton, 2-Methyl-5-Aethanoyl-7-Oktanon* $CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und Isoamyljodid bei 180° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 249). — Flüssig. Siedep.: 220—225°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Methylhexylketon gespalten.

8. Ketone $C_{11}H_{20}O_2$.

1. *1,5-Dimethyl-1,5-Diacetylpentan, 3,7-Dimethyl-2,8-Nonandion* $CH_2[CH_2.CH(CH_3).CO.CH_3]_2$. *B.* Entsteht, neben den Säuren $C_{10}H_{18}O_3$ und $C_9H_{16}O_4$, beim Verseifen von 2, 6-Dimethyl-2, 6-Diacetylpimelinsäureester durch verd. alkoholische Kalilösung (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 587). — Flüssig. Siedep.: 190—192° bei 100 mm; 202—204° bei 150 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Giebt mit Natrium und feuchtem Aether: Tetramethyldihydroxyheptamethylen $C_4H_{12}O_2$ und 3,7-Dimethyl-2,8-Dihydroxynonan $C_{11}H_{24}O_2$.

2. *Diäthyloxeton* $C_2H_5.CH.CH_2.CH_2.C.CH_2.CH_2.CH.C_2H_5$ (?) (O-Brücken: —O—, —O—). *B.* Beim Erwärmen von Dihexonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ mit angesäuertem Wasser (FITTIG, DUBOIS, *A.* 256, 141). — Flüssig. Siedep.: 209° (i. D.). Löst sich in 380 Thln. Wasser von 15°. In warmem Wasser schwerer löslich, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird, beim Kochen, von verd. Alkalien oder Säuren, und auch von Natriumamalgam nicht verändert. Bromwasserstoffsäure erzeugt den Körper $C_{11}H_{20}Br_2O$ (s. u.). Verdünnte Salpetersäure erzeugt γ-Oxycapronsäureanhydrid und Propionsäure. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin.

Körper $C_{11}H_{20}Br_2O$. *B.* Beim Stehen von Diäthyloxeton, Dihexonsäure oder Dihexonsäureanhydrid mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure (FITTIG, DUBOIS, *A.* 256,

145). — Spiefse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 35°. Beim Kochen mit Wasser wird Diäthyloxeton gebildet.

9. αω-Diacetyl-αω-Diäthylpentan, 3,7-Diäthyl-2,8-Nonandion $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3.CO.CH(C_2H_5).C_3H_6.CH(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Zusatz (von 4 Mol.) einer mäfsig koncentrirten alkoholischen Kalilösung zu einer alkoholischen Lösung von αω-Diacetyl-αω-Diäthylpimelinsäurediäthylester $(CO_2.C_2H_5).C(C_2H_5, C_2H_3O).C_3H_6.C(C_2H_5, C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ (Kipping, Perkin, *Soc.* 57, 32). Man erhält das Gemisch fortwährend im Kochen. — Flüssig. Siedep.: 207—208° bei 110 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird durch kaltes Vitriolöl nicht verändert.

F. Diketone $C_nH_{2n-4}O_2$.

I. Ketone $C_5H_6O_2$.

Chlordiketopentamethylen $C_5H_5ClO_2$. a. ***1, 2-Derivat*** $\begin{matrix}CH_2.CHCl \\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Beim Uebergiefsen des Natriumsalzes der Chlordiketopentamethylencarbonsäure mit verd. HCl (Hantzsch, *B.* 20, 2787). $C_6H_5ClO_4 = CO_2 + C_5H_5ClO_2$. Das Natriumsalz $Na.C_5H_4ClO_2$ scheidet sich aus bei anhaltendem Erwärmen auf 100° von Dichlordioxyamenylcarbonsäure $C_6H_6Cl_2O_4$ mit koncentrirtem Natron (Hantzsch). — Mikroskopische Nadeln (aus Aether). Sehr unbeständig. Schmilzt bei 96—97° unter totaler Zerstörung. Etwas löslich in Wasser, mäfsig in Aether, sehr leicht in Alkohol. Brom wirkt substituirend. Verbindet sich mit Basen unter Wasseraustritt. I. $C_5H_5ClO_2 + 2NH_2.C_6H_5 = C_5H_5Cl(N.C_6H_5)_2 + 2H_2O$; II. $C_5H_5ClO_2 + C_6H_5NH.CH_3 = C_5H_4ClO:N(CH_3)C_6H_5 + H_2O$. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, β-Chlorpyridin. H_2S erzeugt, in der Wärme, α-Thiophenaldehyd. Verbindet sich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu dem Körper $C_{17}H_{17}ClN_4$. Mit (a-)o-Toluylendiamin entsteht die Base $C_{12}H_{11}ClN_2$. Verbindet sich mit Basen zu gelben Salzen. — $Na.C_5H_4ClO_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natronlauge.

b. ***1, 3-Derivat*** $\begin{matrix}CH_2.CO \\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>CHCl$. *B.* Bei der Destillation der Chlordiketoamenylcarbonsäure (Hantzsch, *B.* 22, 1261). $C_6H_5ClO_4 = CO_2 + C_5H_5ClO_2$. Entsteht auch in kleiner Menge beim Behandeln von Dichlordiketopentamethylen mit Zinkstaub (und Wasser) (H.). — Krystalle. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol u. s. w. Eisenchlorid erzeugt eine tiefrothe Färbung.

Dichlordiketopentamethylen $C_5H_4Cl_2O_2 = \begin{matrix}CH_2.CO \\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>CCl_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation der Dichlordiketoamenylcarbonsäure (Hantzsch, *B.* 22, 1260). $C_6H_4Cl_2O_4 = C_5H_4Cl_2O_2 + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Sublimirt leicht, ist aber nicht unzersetzt destillirbar. Sehr beständig gegen Vitriolöl.

Dichlorbromdiketopentamethylen $C_5H_3Cl_2BrO_2 + H_2O = \begin{matrix}CHBr.CO \\ CH_2\ .\ CO\end{matrix}\!\!>CCl_2 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Dichlordiketopentamethylen mit trockenem Brom (Hantzsch, *B.* 22, 1261). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 67°.

Dichlormethylchlorvinyl-o-Diketon (Dichloracetyl-α-Chlorakryl, 1,5,5-Trichlor-1-Pentendion [3,4]) $C_5H_3Cl_3O_2 = CHCl_2.CO.CO.CH:CHCl$. *B.* Beim Destilliren von Dichloracetyltrichlorkrotonsäure $C_6H_3Cl_5O_3$ oder von (10 g) Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen $C_6HCl_5O_2$ mit (1300 g) Wasser und (20 g) Eisessig im Dampfstrom (Zincke, *B.* 23, 3781). — Breite, gelbe Nadeln oder Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 94°. Siedep.: 90—92° bei 25 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht stark nach Chinon. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Mit Natronlauge entsteht Monochloracetylen. PCl_5 erzeugt ein Oel $C_5H_2Cl_6$. o-Toluylendiamin erzeugt eine Verbindung $C_{12}H_9Cl_3N_2$.

Dioxydiketopentamethylen $C_5H_6O_4 = \begin{matrix}OH.CH.CO \\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>CH.OH$. *B.* Das Baryumsalz $Ba.C_5H_4O_4 + 3^1/_2H_2O$ scheidet sich aus beim Uebergiefsen des Baryumsalzes der Dioxydiketopentamethylencarbonsäure mit Essigsäure (Hantzsch, *B.* 20, 2792). $C_6H_2Ba_2O_6 + H_2O = Ba.C_5H_4O_4 + BaCO_3$. — Das Baryumsalz bildet ein amorphes, gelbliches Pulver, das bei 150° $3H_2O$ verliert. Es löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, wohl aber in Mineralsäuren und wird daraus, durch NH_3, unverändert gefällt. Das freie Diketon $C_5H_6O_4$ ist sehr unbeständig und wird, namentlich durch Alkalien, rasch verändert.

2. Ketone $C_6H_8O_2$.

1. ***Methylallyldiketon** (αβ-Diketohexylen, Acetylcrotonyl, 1,4,5-Hexendion)* $CH_3.CO.CO.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Monoxims mit verd. Schwefelsäure (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2124). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

2. ***1,3-Cyclohexandion*** $\begin{matrix}CH_2.CO.CH_2\\ CH_2.CH_2.CO\end{matrix}$. **Heptachlor-m-Diketo-r-Hexylen** $C_6HCl_7O_2$ $= \begin{matrix}CCl_2.CO.CCl_2\\ CHCl.CCl_2.CO\end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit Chlor gesättigten Lösung von (1 Thl.) Resorcin in (10 Thln.) trockenem $CHCl_3$ (ZINCKE, *B.* 24, 912). — Krystalle. Schmelzp.: 50°. Siedep.: 170 – 175° bei 25 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wasser wirkt zersetzend. Wird von $SnCl_2$ oder von Na_2SO_3 zu Trichlorresorcin reducirt. Wässeriges Chlor erzeugt Trichloracetylpentachlorbuttersäure $C_6H_2Cl_8O_3$.

3. ***Chinontetrahydrür, Diketohexamethylen, 1,4-Cyclohexandion*** $CO\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Bei der Destillation von Succinylbernsteinsäure (HERRMANN, *A.* 211, 321). $C_8H_8O_6 = C_6H_8O_2 + 2CO_2$. — Glänzende, flache Prismen (aus kalten, wässerigen Lösungen). Schmelzp.: 78° (BAEYER, NOYES, *B.* 22, 2170). Sublimirt bereits bei 100°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft braun. Liefert mit Brom, schon in der Kälte, Bromanil. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte. Verbindet sich mit HCN zu Diketohexamethylencyanhydrin $C_6H_8(OH)_2(CN)_2$. Wird von Essigsäureanhydrid bei 160° nicht angegriffen.

4. ***Isochinontetrahydrür*** $C_6H_8O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf Succinylbernsteinsäureäthylester (HERRMANN). — *D.* Man versetzt Succinylbernsteinsäureester mit dem Doppelten der zur Lösung erforderlichen Menge Normalalkalilauge, setzt nach 8—14 Tagen die zur Neutralisation nöthige Menge H_2SO_4 hinzu, dampft bei gelinder Wärme ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Man verdunstet den Alkohol, neutralisirt den Rückstand mit $BaCO_3$, dampft ein und zieht abermals mit Alkohol aus. Jetzt löst sich Isochinontetrahydrür, während das Baryumsalz der Säure $C_8H_{10}O_6$ ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet; aus dem zurückbleibenden Syrup scheidet sich, nach längerem Stehen, Isochinontetrahydrür ab. — Glänzende, rhombische Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann bei 170° unter Zersetzung. Langsam, aber reichlich löslich in Wasser; die Lösung schmeckt schwach süfs und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation Chinontetrahydrür. (Auch der Syrup, aus welchem sich Isochinontetrahydrür, bei der Darstellung, ausscheidet, liefert bei der trockenen Destillation, Chinontetrahydrür). Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte.

3. Dimethylpyronhydrochlorid $C_7H_9ClO_2 + 2H_2O = CH_3.CCl:CH.CO.CH_2.CO.CH_3 + 2H_2O$ (?).

B. Beim Abdampfen von Diacetylaceton mit konc. HCl (COLLIE, *Soc.* 59, 620). Beim Kochen von Dehydracetsäure mit konc. HCl (COLLIE). Beim Erhitzen von Dehydracetsäurechlorid mit Wasser auf 200° (FEIST, *B.* 25, 1068). — Tafeln. Schmelzp.: 83—85°; Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 154°. Zerfällt, bei der Destillation für sich oder beim Behandeln mit Ag_2O, in HCl, H_2O und Dimethylpyron.

4. Ketone $C_8H_{12}O_2$.

1. ***Acetylmesityloxyd*** $CH_3.CO.CH_2.CO.C_4H_7$. *B.* Entsteht, neben Acetylaceton (s. d.), bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Aceton in Aethylacetat (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1013). Entsteht auch durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Mesityloxyd und Essigäther (CL., EHRH.). Man säuert die alkalische Schicht an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand. Zuerst destillirt Acetylaceton über. — Oel. Siedep.: 204—206°. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt. — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$. Olivengrüner, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Ligroïn und Benzol.

Körper $C_{12}H_{18}O$. *B.* Entsteht neben Acetylaceton und Acetylmesityloxyd bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Aceton in Essigäther (CLAISEN, EHRHARDT,

B. 22, 1013). Aus Mesityloxyd, gelöst in Aether, und Natriumäthylat (CL., E.). — Flüssig. Siedep.: 238—242°; spec. Gew. = 0,935.

Identisch mit Xyliton (?) (S. 1013).

2. ***Dimethyldiketohexamethylen, 1,4-Dimethyl-2,5-Cyclohexandion*** $CH_3.CH\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dimethyldiketohexamethylendicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ mit verdünnter H_2SO_4 (BAEYER, *B.* 25, 2122). — Schmelzp.: 93°. Bei der Reduktion entsteht Dimethylchinit.

G. Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Keton $C_5H_4O_2$.

Tetrachlordiketo-r-Penten, Tetrachlor-2,4-Cyclopentendion $C_5Cl_4O_2 = {CCl \atop CCl}{:}\ {CO \atop CO}\rangle CCl_2$. *B.* Man übergiefst Trichloracetylpentachlorbuttersäure mit der 20fachen Menge Wasser und etwas HCl und leitet einen Dampfstrom hindurch (ZINCKE, *B.* 24, 916; 25, 2225). $CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H + H_2O = C_5Cl_4O_2 + CO_2 + 4HCl$. — Dicke rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Siedep.: 147—149° bei 25—30 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Ligroïn. Kalilauge spaltet in Dichloressigsäure und $\alpha\beta$-Dichlorakrylsäure. PCl_5 erzeugt einen Körper C_5Cl_8O. Trockenes Chlor erzeugt bei 200° Perchloracetakrylsäurechlorid $C_5Cl_6O_2$. Verbindet sich mit NH_3 zu dem Säureamid $C_5H_3Cl_4NO_2$. Mit Anilin entsteht, in alkoholischer Lösung, der Körper $C_{11}H_6Cl_3NO_2$, und in essigsaurer Lösung das Anilid $C_{11}H_7Cl_4NO_2$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Körper C_5Cl_8O. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetrachlordiketopenten mit (2 Mol.) PCl_5 auf 160—170° (ZINCKE, *B.* 24, 922). Bei 8—10stündigem Erhitzen von Perchloracetylakrylsäurechlorid mit PCl_5 auf 200° (ZINCKE, *B.* 25, 2234). $CCl_3.CO.CCl{:}CCl.COCl + PCl_5 = C_5Cl_8O + POCl_3$. — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 153—154° bei 12—15 mm; 165—170° bei 25—30 mm. Spec. Gew. = 1,823 bei 15,5°. Alkoholisches Kali wirkt sehr langsam ein und erzeugt Dichlormaleïnsäure. PCl_5 erzeugt bei 300° Perchloräthan.

2. Ketone $C_6H_6O_2$.

Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen, 1, 3, 3, 5, 5-Pentachlor-2,4-Cyclohexendion $C_6HCl_5O_2 = {CCl.CO.CCl_2 \atop CH.CCl_2.CO}$. *B.* Aus Resorcin mit $KClO_3$ und HCl (STENHOUSE, *A.* 163, 182). — *D.* Man leitet Chlor in ein Gemenge aus 1 Thl. Resorcin und 6—7 Thln. $CHCl_3$, bis sich alles gelöst hat (ZINCKE, *B* 23, 3777). — Platten oder flache Prismen aus ($CHCl_3$). Schmelzp.: 92,5°. Siedep.: 160° bei 25 mm (Z.; CLAASSEN, *B.* 11, 1441). Leicht löslich in CS_2, Ligroïn, Benzol und noch leichter in Alkohol und Aether. Scheidet aus KJ sofort Jod aus. Beim Stehen mit Wasser entsteht Dichloracetyltrichlorkrotonsäure und mit NH_3 das Amid dieser Säure. Wird von $SnCl_2$ oder $NaHSO_3$ zu Trichlorresorcin verdunstet. PCl_5 erzeugt bei 200° Perchlorbenzol.

Verbindungen $C_6Cl_6O_2$. 1. ***Hexachlordiketotetrahydrobenzol (Hexachlor-o-diketo-r-Hexen, Hexachlor-2,3-Cyclohexendion)*** $C_6Cl_6O_2 + 2H_2O = {CCl_2.CCl_2.CO \atop CCl{:}CCl.CO} + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Tetrachlorbrenzkatechin, beim Einleiten von überschüssigem Chlor in die Lösung von 1 Thl. Brenzkatechin in 20 Thle. Eisessig (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2723). Entsteht, neben Tetrachlor-o-Amidophenol, beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Amidophenol in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KÜSTER). Aus Tetrachlor-o-Chinon $C_6Cl_4O_2$ und Chlor (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 22, 487). — Krystallisirt (aus Ligroïn + Aether) in grofsen Krystallen, die im Vakuum und auch beim Umkrystallisiren aus heifsem Ligroïn 1 Mol. Wasser verlieren und bei 90—95° auch das andere Molekül Krystallwasser abgeben. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Aether. Macht aus KJ Jod frei. Wird von $SnCl_2$ zu Tetrachlorbrenzkatechin reducirt. Löst sich in Soda oder Natriumacetat, dabei in Hexachlorpentenoxycarbonsäure $C_6H_2Cl_6O_3$ übergehend.

Die wasserfreie Verbindung, dargestellt durch Fraktionniren des Hydrats im Vakuum, ist ein allmählich erstarrendes Oel, das bei 199° bei 60 mm siedet (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 24, 925). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 300° in Perchlorbenzol, $\gamma\gamma$-Hexachlorketo-r-Penten $C_5Cl_6O_2$ und CO_2. PCl_5 erzeugt bei 250° Perchlorbenzol.

2. ***Hexachlor-m-Diketo-r-Hexen, Hexachlor-2,4-Cyclohexendion*** $CO\langle{}^{CCl_2.CO}_{CCl:CCl}\rangle CCl_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoësäure in 5 Thln. Eisessig, ohne abzukühlen, mit Chlor, lässt 24 Stunden verschlossen stehen, sättigt wieder mit Chlor u. s. w., bis der Chlorgeruch bestehen bleibt. Dann verdunstet man das Chlor an der Luft ab, verjagt die Essigsäure durch Destillation im Vakuum bei 100° und fraktionnirt den Rückstand bei 11—15 mm Druck (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2688). — Tafeln oder dicke Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 115°, Siedep.: 159—160° bei 13—15 mm. Riecht stechend zu Thränen reizend. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Keton $C_6H_2Cl_6O$. Wird von Reduktionsmitteln in Tetrachlorresorcin umgewandelt. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol C_6Cl_6 und den Ester $PH_2O_4.C_6Cl_5$. Ammoniak bildet das Amid $C_6HCl_6O_2.NH_2$. Beim Erhitzen mit Natriumacetat (+ Essigsäure) entsteht Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure $C_6H_2Cl_6O_3$. Mit Chlorkalklösung entsteht Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure $C_6HCl_7O_3$.

3. ***Hexachlor-p-Diketo-r-Hexen, Hexachlor-2,5-Cyclohexendion*** $CO\langle{}^{CCl:CCl}_{CCl_2.CCl_2}\rangle CO$. *B.* Beim Einleiten, ohne zu kühlen, von Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. salzsaurem p-Amidophenol und 10 Thle. Eisessig (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 16). Bei 10stündigem Erhitzen auf 180° von 5 g Chloranil mit 5 g Braunstein und 15 g HCl (spec. Gew. = 1,19) (Z., F.). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Siedet fast unzersetzt bei 182—185° bei 45—50 mm. Kocht an der Luft bei 275—285°, unter Bildung von Chloranil. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Besitzt einen zu Thränen reizenden Geruch. Beim Kochen mit KJ (und Essigsäure) ensteht Chloranil. Wird leicht reducirt (durch $SnCl_2$) zu Tetrachlorhydrochinon. Wässeriges Kali spaltet in Dichlormaleïnsäure, C_2HCl_3 und HCl. Mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_6HCl_5O_3$. Beim Kochen mit Anilin (und Eisessig) entsteht das Anilid $C_6Cl_5O_2.NH.C_6H_5$. Mit PCl_5 entsteht Perchlorbenzol. Trockenes NH_3 erzeugt das Amidoderivat $C_6H_2Cl_5NO_2$, alkoholisches Methylamin das Amid $C_7H_4Cl_5NO_2$ (s. u.).

Pentachloramino-p-Diketo-r-Hexen $C_6H_2Cl_5NO_2 = CO\langle{}^{C(NH_2):CCl}_{CCl_2\quad CCl_2}\rangle CO$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Hexachlordiketohexen in absol. Aether (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 46). — Gelbe Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 141—142°.

Verbindung $C_7H_4Cl_5NO_2 = CCl_2:CCl.CO.CCl:CCl.CO.NH.CH_3$. *B.* Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g Hexachlor-p-Diketohexen in 10 g Alkohol mit wenig überschüssiger wässeriger Methylaminlösung (von 33%), fügt das gleiche Vol. H_2O und dann konc. HCl hinzu (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 44). Man lässt die rasch filtrirte Lösung stehen. — Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Natron. Beim Erwärmen mit Aetzbaryt entstehen Dichlormaleïnsäure, C_2HCl_3 und Methylamin.

Pentachlormethylamino-p-Diketohexen $C_7H_4Cl_5NO_2 = CO\langle{}^{C(NH.CH_3):CCl}_{CCl_2\quad CCl_2}\rangle CO$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 1 g Hexachlordiketohexen in 10 Thln. Aether mit einem geringen Ueberschuss an Methylaminlösung (von 33%) (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 41). — Gelbe Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. Löst sich in Natron, dabei in Trichlormethylpyridoncarbonsäure $C_7H_4Cl_3NO$ übergehend.

3. Campher-o-Chinon $C_{10}H_{14}O_2 = CO.C_8H_{14}.CO$ s. Campher.

H. Ketone $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Diacetylaceton, 2,4,6-Heptantrion $C_7H_{10}O_3 = CO(CH_2.CO.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2,6-Dimethylpyron $C_7H_8O_2$ (S. 1025) mit konc. Barytwasser (FEIST, *A.* 257, 276). Man löst das gefällte Baryumsalz in kalter Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. — Große, glänzende Blätter. Schmelzp.: 49°. Spec. Gew. = 1,0681 bei 40°; 1,0531 bei 80°; 1,0494 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen und Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 858. Leicht löslich in Aether und in warmem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth gefärbt. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Zerfällt, schon beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen, in Wasser und Dimethylpyron. Beim Abdampfen mit HCl entsteht Dimethylpyronhydrochlorid $C_7H_9ClO_2$. Verbindet sich mit

zwei Mol. Phenylhydrazin. Verbindet sich mit NH_3 bei 100° zu Lutidon C_7H_9NO. — $Ba.C_7H_8O_3 + 4H_2O$. Hellgelb; unlöslich in Wasser. — $Cu.C_7H_8O_3$. Laubgrüner, krystallinischer Niederschlag.

2,6-Dimethylpyron $C_7H_8O_2 = O\langle{C(CH_3):CH \atop C(CH_3):CH}\rangle CO$. *B.* Bei $1^1/_2$ tägigem Erhitzen auf 150—200° von 1 Thl. Dehydracetsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) (FEIST, *A.* 257, 273). $C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2$. Man übersättigt stark mit festem Kali und schüttelt (15 Mal) mit Aether aus. Bei $^1/_2$ stündigem Kochen von 2, 6-Dimethylpyron-3, 5-Dicarbonsäureester mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. H_2O (FEIST). Beim Erhitzen von Diacetylaceton (FEIST). $CO(CH_2.CO.CH_3)_2 = C_7H_8O_2 + H_2O$. Beim Erhitzen von Dimethylpyroncarbonsäure $C_8H_8O_4$ (FEIST). — Sublimirt, schon gegen 80°, in langen Nadeln. Schmelzp.: 132°; Siedep.: 248—249° bei 713 mm. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Zinkstaub (und Essigsäure) nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit konc. Aetzbarytlösung entstehen Diacetylaceton, eine kleine Menge Orcin und ein Körper $C_{14}H_{16}O_4$, der (aus Eisessig) in citronengelben Krystallen anschiefst, bei 137—138° schmilzt, sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Alkalien und, beim Aufkochen mit Eisessig, eine bei 183—184° (kor.) schmelzende Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ liefert (COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 116).

2. Verbindung $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14}\langle{CH_2.CH.OH \atop CO.\dot{C}O}$. *B.* Beim Behandeln von Campheroxalsäure $C_8H_{14}\langle{CH.CO.CO_2H \atop \dot{C}O}$ mit Natriumamalgam (TINGLE, *Soc.* 57, 654). Man säuert an und schüttelt mit Aether aus. — Amorph. Schmelzp.: 75—76°. Sehr leicht löslich in Benzol.

I. Triketone $C_nH_{2n-6}O_3$.

I. Keton $C_5H_4O_3$.

Trichlortriketopentamethylen, 1,3,3-Trichlor-2,4,5-Cyclopentantrion $C_5HCl_3O_3 = {CO.CHCl \atop \dot{C}O.CCl_2}\rangle CO$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von chloranilsaurem Kalium mit Chlor oder Brom (HANTZSCH, *B.* 21, 2435). $(OH)_2.C_6Cl_2.O_2 + 2HClO = {CO.CCl_2 \atop \dot{C}O.CHCl}\rangle C(OH).CO_2H + HClO = C_5HCl_3O_3 + CO_2 + H_2O + HCl$. Man entfernt aus der farblos gewordenen Flüssigkeit das freie Chlor durch $NaHSO_3$, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem NH_3 übergossen und die filtrirte Lösung verdunstet. Man zerlegt das Ammoniaksalz durch HCl und Aether. Beim Uebergiefsen von Tetrachlortetraketohexamethylen (dargestellt aus chloranilsaurem Silber und trocknem Chlor) mit Wasser (NEF, *J. pr.* [2] 42, 181). $CCl_2\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle CCl_2 + H_2O = C_5HCl_3O_3 + CO_2 + HCl$. Aus Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_3Cl_3O_5$ oder Trichlortetraketohexamethylen und (1 Mol.) wässeriger HClO (LANDOLT, *B.* 25, 848). — Undeutlich krystallinische, sehr zerfliefsliche Masse. Schmelzp.: 125°. Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, *B.* 25, 840. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen, unter Bildung von Oxalsäure. Mit $KClO_3$ + HCl entsteht Tetrachloraceton. Brom bewirkt Spaltung in Oxalsäure und Trichlortribromaceton. Mit Penylhydrazin entsteht die Verbindung $C_5H_2Cl_2(N_2H.C_6H_5)_3$. — Kräftige Säure. — $NH_4.C_5Cl_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 207°. Sehr leicht löslich.

Dibromtriketopentamethylenhydrat, 1, 3-Dibrom-2, 4, 5-Cyclopentantrionhydrat $C_5H_2Br_2O_3 + H_2O = {CO.CHBr \atop \dot{C}O.CHBr}\rangle CO + H_2O$. *B.* Man löst Tribromtetraketohexamethylenhydrat in Soda, übersättigt die Lösung, unter Kühlung, mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus (LANDOLT, *B.* 25, 856). — Krystallisirt (aus Aether) in Prismen mit $^1/_2$ Mol. $C_4H_{10}O$. HClO erzeugt s-Tetrachlordibromaceton $CCl_2Br.CO.CCl_2Br$.

Tribromtriketopentamethylen, 1, 3, 3-Tribrom-2, 4, 5-Cyclopentantrion $C_5HBr_3O_3 = {CO.CHBr \atop \dot{C}O.CBr_2}\rangle CO = {CO.CBr \atop \dot{C}O.CBr_2}\rangle C.OH$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von bromanilsaurem Kalium mit einer Lösung von (überschüssigem) Brom in Kalilauge bis zur Entfärbung (HANTZSCH, *B.* 21, 2440). Aus Tetrabromtetraketohexamethylen, beim

Uebergiefsen mit Wasser (NEF, *J. pr.* [2] 42, 178) oder beim Eintragen in gekühlte Sodalösung (LANDOLT, *B.* 25, 858). $CBr_2\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle CBr_2 + H_2O = C_5HBr_3O_3 + CO_2 + HBr$. Man versetzt eine wässerige Lösung von Dibromtriketopentamethylen mit überschüssigem Brom und dann sofort mit H_2SO_3 bis zur Entfärbung (LANDOLT). — Tafeln. Schmilzt bei 191° unter völliger Zersetzung. Sublimirbar. Elektrisches Leitvermögen: BARTH, *B.* 25, 841. Wird von Bromwasser rasch und glatt in Perbromaceton und Oxalsäure zerlegt. Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung $C_5H_2Br_2(N_2H.C_6H_5)_3$. — $NH_4.C_5Br_3O_3$. Nadeln oder wasserhaltige Tafeln. Schmelzp.: 183—184°.

2. Keton $C_6H_6O_3$.

Hexachlortriketo-r-Hexylen (Hexachlortriketon), **Hexachlor 1,3,5-Cyclohexantrion** $C_6Cl_6O_3 = {CO.CCl_2.CO \atop CCl_2.CO.CCl_2}$. *B.* Beim Uebersättigen einer Lösung von (1 Thl. reinem) Phloroglucin (bei 140° getrocknet) in 10 Thln. $CHCl_3$ mit trocknem Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1473). Man lässt einige Tage verstöpselt stehen und sättigt, wenn alles freie Chlor absorbirt ist, wieder mit Chlor, dann verjagt man das Chloroform und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Lange, flache Spiefse oder breite Blätter. Schmelzp.: 48°; Siedep.: 268—269°; 150—151° bei 18—20 mm. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Wird von Wasser in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerlegt. Wird von $SnCl_2$ oder KJ zu Trichlorphloroglucin reducirt. Chlor (und Wasser) erzeugt Oktochloracetylaceton. Brom (und Eisessig) erzeugt Hexachlordibromacetylaceton $CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$. Mit trocknem Ammoniak entsteht Dichloracetamid. Liefert mit Anilin Mono- und Dichloracetanilid. Mit Holzgeist entstehen Tetrachloraceton und Dichlormalonsäuredimethylester. Mit Aethylalkohol bilden sich Tetrachloraceton, Dichloressigester und ein Körper $C_4HCl_4O_2.C_2H_5 + C_2H_6O$ (?), aus dem, durch NH_3, nur Dichloracetamid hervorgeht.

Pentabromdiketooxy-r-Hexenhydrat, Pentabrom-1,3,5-Cyclohexantrionhydrat $C_6HBr_5O_3 + H_2O = {CBr_2.CO.CBr \atop CO.CBr_2.C.OH} + H_2O$. *B.* Man versetzt eine auf 40° erwärmte Lösung von (10 g) Phoroglucin in (1 l) Wasser mit einer Lösung von (50 g) Brom in (50 g) Bromwasserstoffsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1726). Man extrahirt die filtrirte Lösung mit Aether und krystallisirt das in den Aether Uebergegangene wiederholt aus Aether + Ligroïn um. — Grofse, bernsteingelbe Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 119—120°. Leicht löslich in Wasser und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, zersetzt, unter Bildung von Tribromphloroglucin. Bromwasser erzeugt Heptabromacetylaceton und wenig Oktobromacetylaceton. Liefert ein Acetylderivat.

Acetylderivat $C_8H_3Br_5O_4 = C_6Br_5O_3.C_2H_3O$. Feine Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). hhmelzp.: 142° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1728). Wird von Reduktionsmitteln in Tribromploroglucinmonoacetat umgewandelt.

Hexabromtriketo-r-Hexylen, Hexabrom-1, 3, 5-Cyclohexantrion $C_6Br_6O_3 = {CO.CBr_2.CO \atop CBr_2.CO.CBr_2}$. *B.* Siehe Heptabromacetylaceton (S. 1017) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1729). — Grofse Tafeln (aus CS_2 + Ligroïn). Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Aether, heifsem Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich am Licht unter Bildung von Oktobromacetylaceton. Beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit $SnCl_2$ entsteht Tribromphloroglucin.

Hexaoxytrichlorbromtriketohexamethylen, 1, 3, 3-Trichlor-6-Brom-2, 4, 5-Cyclohexantrion $C_6H_2Cl_3BrO_3 + 3H_2O = (OH)_2C\langle{CCl_2.C(OH)_2 \atop C(OH)_2.CHBr}\rangle CHCl$. *B.* Bei einige Minuten langem Erhitzen im Wasserbade von (1 Thl.) Trichlorpentendioxycarbonsäure ${C(OH).CCl_2 \atop CCl.CH_2}\rangle C(OH).CO_2H$ mit (5 Thln.) Brom und dem gleichen Volumen Wasser (HANTZSCH, *B.* 22, 2829). — Kurze glänzende, quadratische Säulen. Schmelzp.: 87°. Elektrische Leitungsfähigkeit: OSTWALD, *B.* 22, 2832. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verliert über H_2SO_4 rasch 1 Mol. H_2O, ein zweites Mol. nur sehr langsam. Die entwässerte Substanz krystallisirt aus $CHCl_3$ in sechsseitigen, schiefen Säulen, die bei 136° schmelzen. Wird der Lösung in Soda durch Aether entzogen. Liefert mit konc. Sodalösung Chlorbromanilsäure $C_6HClBrO_4$. Mit Brom und Wasser entsteht bei 130° a-Dichlortetrabromaceton. Natriumamalgam erzeugt Trichlorpentendioxycarbonsäure.

K. Ketone $C_nH_{2n-6}O_4$ und $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Oxalyldiaceton, 2,4,5,7-Oktantetron $C_8H_{10}O_4 = CH_3.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Versetzen unter Abkühlen von (2 Mol.) alkoholfreiem Natriumäthylat, vermischt mit 10—20 Thln. absol. Aether, mit (2 Mol.) Aceton, und dann mit (1 Mol.) Diäthyloxalat (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1142). Man lässt einige Tage stehen, löst dann das ausgeschiedene Salz in Wasser und fällt mit Essigsäure. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt.

2. Keton $C_6H_4O_4$.

Trichlortetraketohexamethylenhydrat $C_6H_3Cl_3O_5 = C_6HCl_3O_4 + H_2O = CO\langle{CHCl.CO \atop CO-\dot{C}Cl_2}\rangle C(OH)_2$. *B.* Man versetzt Chloranilsäure, unter Kühlung und stetem Schütteln, mit wässeriger HClO bis zur bleibenden Gelbfärbung und schüttelt dann mit Aether aus (LANDOLT, *B.* 25, 845). — Krystallwarzen (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158°, dabei Chloranilsäure liefernd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Elektrisches Leitvermögen: BARTH, *B.* 25, 838. HClO erzeugt Trichlortriketopentamethylen. Beim Eintragen in konc. Sodalösung entsteht Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ${\dot{C}O.CHCl \atop \dot{C}O.CCl_2}\rangle C(OH).CO_2H$. Beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_3$ entsteht Chloranilsäure. o-Phenylendiamin erzeugt Trichlortetraketohexamethylenphenazin $C_{12}H_7Cl_3N_2O_3$. Reagirt sauer.

Tetrachlortetraketohexamethylen $C_6Cl_4O_4 = CCl_2\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in chloranilsaures Silber, vertheilt in CS_2 (NEF, *J. pr.* [2] 42, 181; LANDOLT, *B.* 25, 850). — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmilzt gegen 60°. Sublimirbar. Wasser spaltet in Trichlortriketopentamethylen, CO_2 und HCl. Beim Eintragen in konc. Sodalösung entsteht Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäurehydrat.

Tribromtetraketohexamethylenhydrat $C_6H_3Br_3O_5 = {CO.CBr_2.CO \atop \dot{C}O.CHBr.\dot{C}O} + H_2O = {CO.CBr_2.CO \atop \dot{C}O.CBr:\dot{C}(OH)} + H_2O$. *B.* Man löst (1 Mol.) Bromanilsäure und (1 Mol.) bromanilsaures Natrium in möglichst wenig Wasser und leitet, unter Kühlung, Bromdämpfe bis zur Gelbfärbung ein (LANDOLT, *B.* 25, 852). Man säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Warzen (aus Aether + Benzol). Leicht löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Wird von SO_2 zu Bromanilsäure reducirt. Zerfällt, in der Wärme, in Bromanilsäure, Tribromtriketopentamethylen, CO_2 und HBr. Beim Lösen in Soda entsteht Dibromtriketopentamethylenhydrat. o-Phenylendiamin erzeugt die Verbindung $C_{12}H_6Br_2N_2O_2$.

Tetrabromtetraketohexamethylen $C_6Br_4O_4 = CBr_2\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle CBr_2$. *B.* Aus bromanilsaurem Silber, vertheilt in CS_2, und Brom, gelöst in viel CS_2 (NEF, *J. pr.* [2] 42, 178). — Flache Nadeln. Wird durch Wasser sofort zerlegt in CO_2, HBr und Tribromtriketopentamethylen $C_5HBr_3O_3$. Wird von wässeriger, schwefliger Säure zu Bromanilsäure reducirt. Beim Eintragen in Sodalösung entsteht Tribromtriketopentamethylen.

Dichlordibromtetraketohexamethylen $C_6Cl_2Br_2O_4 = CBrCl\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle CClBr$. *B.* Beim Uebergiefsen von chloranilsaurem Silber, vertheilt in CS_2, mit einer verd. Lösung von Brom in CS_2 (NEF, *J. pr.* [2] 42, 174). Auch aus bromanilsaurem Silber und Chlor (NEF). — Lange, flache Nadeln (aus CS_2). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 160°. Sublimirt unzersetzt. Wird von Wasser schnell zersetzt, unter Abgabe von CO_2. Geht durch Reduktion (mit wässeriger schwefliger Säure) glatt in Chloranilsäure über.

XXX. Ketazine.

Die Ketone verbinden sich (nur) mit freiem Hydrazin zu Verbindungen $R.CR_1:N.NH_2$, die äufserst leicht Hydrazin verlieren und in Ketazine übergehen. $R.CO.R_1 + NH_2.NH_2 = R.C(N_2H_2).R_1 + H_2O$ und $2R.C(N_2H_2).R_1 = RCR_1:N.N.C(R)R_1 + NH_2.NH_2$. Die

Ketazine entstehen unmittelbar aus zwei Mol. Keton und Hydrazin. Dieselben sind meist flüssig, specifisch leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether; die niederen Glieder der Reihe lösen sich auch in Wasser. Sie sind sehr beständig gegen Alkalien und Natriumamalgam, werden aber von verd. Säuren, schon in der Kälte, in N_2H_4 und Ketone gespalten (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 161).

1. Bisdimethylazimethylen $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)_2.C:N.N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 22 g Aceton in 10 g abgekühltes Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN. *J pr.* [2] 44, 164). Man trocknet über K_2CO_3 und fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 131°; spec. Gew. = 0,8365 bei 21,5°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Riecht scharf.

2. Bismethyläthylazimethylen $C_8H_{16}N_2 = [CH_3.C(C_2H_5):N-]_2$. *B.* Aus Methyläthylketon und N_2H_4 (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 165). — Flüssig. Siedep.: 168—172°; 75° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,8335 bei 24°.

3. Bismethylpropylazimethylen $C_{10}H_{20}N_2 = [CH_3.C(C_3H_7):N-]_2$. *B.* Aus Methylpropylketon und N_2H_4 (bei 100°) (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 165). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; 95° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,8330 bei 24°.

4. Bisdiäthylazimethylen $C_{10}H_{20}N_2 = [(C_2H_5)_2.C:N-]_2$. *B.* Aus $CO(C_2H_5)_2$ und N_2H_4 (CURTIUS, THUN). — Siedep.: 190—195°; 92° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,836 bei 24°.

5. Bismethylhexylazimethylen $C_{16}H_{32}N_2 = [CH_3.C(C_6H_{13}):N-]_2$. *B.* Durch dreistündiges Kochen von 25 g Methylhexylketon mit 5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 166). — Siedep.: 286—290°; 150° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,8300 bei 24°.

6. Derivate des Diacetyls.

1. **Dimethylaziäthan** $C_4H_6N_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N \\ \vert \quad \vert \\ CH_3.C:N \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol. Diacetyl und 1 Mol. N_2H_4, unter Abkühlen (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 175). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 270°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol; unlöslich in Wasser.

2. **Dimethylbishydrazimethylen** $C_4H_{10}N_4 = \begin{matrix} NH \\ \vert \\ NH \end{matrix}\!\!>C(CH_3).C(CH_3)<\!\!\begin{matrix} NH \\ \vert \\ NH \end{matrix}$. *B.* Durch Vermischen, unter Kühlen, von 2 g Diacetyl mit 2,5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 174). Man erwärmt schliefslich. — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

XXXI. Ketoxime.

Gleichwie die Aldehyde verbinden sich auch die Ketone mit Hydroxylamin zu Körpern, welche als Isonitrosoderivate aufzufassen sind (V. MEYER, *B.* 15, 1167, 1324). $(CH_3)_2.CO + NH_2.OH = (CH_3)_2.C:N.OH + H_2O$. Die Darstellung dieser Derivate wird wesentlich beschleunigt, wenn man dem Gemisch von Keton und $NH_3O.HCl$ drei Mol. Natronlauge hinzufügt (AUWERS, *B.* 22, 605). Ketoxime entstehen auch bei der Oxydation von Alkylderivaten (mit Radikalen der Fettreihe) des Pyrrols durch Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1792). $\begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ \vert \\ CH:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>NH + 2NH_3O = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3):N.OH \\ \vert \\ CH_2.C(CH_3):N.OH \end{matrix} + NH_3$. Die entstandenen Verbindungen — Ketoxime — besitzen die Zusammensetzung von Nitrosoderivaten der Kohlenwasserstoffe, allein sie unterscheiden sich sehr wesentlich von den Nitrosoderivaten dadurch, dafs sie nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion (S. 80) geben. Die Ketoxime sind meist leicht flüchtig. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus ihnen wieder Hydroxylamin abgespalten. Durch koncentrirte, kalte Säuren (HCl, H_2SO_4, Essigsäure) wandeln sich die Ketoxime in alkylirte Säureamide um. $CH_3.C(N.OH).C_3H_7 = CH_3.CO.NH.C_3H_7$. Untersalpetersäure führt die Ketoxime in Pseudonitrole über. $2(CH_3)_2.C:N.OH + 3NO_2 = 2(CH_3)_2.C(NO).NO_2 + H_2O + NO$. Alkalische Reduktionsmittel wirken auf Acetoxim $(CH_3)_2.C:N:OH$ nicht ein; von sauren Reduktionsmitteln wird es in Hydroxylamin und Aceton zerlegt. Es bildet mit HCl eine wenig beständige Verbindung. Ein Wasserstoffatom kann in den Ketoximen durch Natrium, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden.

Versetzt man Acetoxim mit Natriumäthylat und Benzylchlorid, so resultirt der Benzyläther $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7$. Derselbe wird von HCl in Aceton und Benzylhydroxylamin zerlegt. $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7 + H_2O = (CH_3)_2.CO + NH_2.OC_7H_7$. Das Benzylhydroxylamin zerfällt, beim Kochen mit HJ, in Benzyljodid und Ammoniak. $NH_2.OC_7H_7 + 3HJ = C_7H_7J + NH_3 + J_2 + H_2O$. Diese Reaktionen zeigen, dass im Benzylacetoxim $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7$ das Benzyl nicht am Kohlenstoff haftet, sondern am Stickstoff oder Sauerstoff. Würde man dem Benzylhydroxylamin die Formel $C_7H_7.NH.OH$ ertheilen, so müsste, bei der Reduktion durch HJ, Benzylamin entstehen, was aber nicht der Fall ist. Demnach sind die Acetoxime als Hydroxylverbindungen zu betrachten.

A. Derivate der Ketone $C_nH_{2n}O$.

1. Acetoxim (Isonitrosopropan) $C_3H_7NO = (CH_3)_2C:N.OH$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Hydroxylaminlösung mit Aceton (V. Meyer, Janny, *B.* 15, 1324). Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Beim Behandeln von Pseudopropylnitrol $CH_3.C(NO)(NO_2).CH_3$ mit NH_3O oder mit $(NH_4)_2S$ (Scholl, *Privatmitth.*). — Prismen. Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 134,8° (i. D.) bei 728 mm. Verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft. Riecht nach Chloral. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn. Reagirt neutral. Wird der neutralen, wässerigen Lösung durch Aether entzogen, nicht aber der mit Kali oder H_2SO_4 versetzten Lösung. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid heftig angegriffen (Meyer, Janny, *B.* 15, 1529). Zerfällt, bei kurzem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Aceton und Hydroxylamin (Janny, *B.* 16, 170). Wird von PCl_5 explosionsartig angegriffen. Wird von alkalischen Reduktionsmitteln (Natriumäthylat, Zinkstaub und Natronlauge) nicht zersetzt. Saure Reduktionsmittel bewirken zunächst Spaltung in Aceton und NH_3O. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in Nadeln krystallisirendes Salz $CH_3.C(HO)(SO_3Na).CH(SO_3Na).NH(SO_3Na) + 3H_2O$, das, beim Erwärmen mit HCl, in Methylglyoxal $CH_3.CO.COH$, $NaHSO_4$, Na_2SO_4 und $(NH_4)HSO_4$ zerfällt (Pechmann, *B.* 20, 2542). Beim Einleiten von SO_2 in eine alkoholische Lösung von Acetoxim fällt die sehr unbeständige Dimethylmethylenimidosulfonsäure $C_3H_7NSO_3 = (CH_3)_2.C:N.SO_3H$ aus (Krafft, Bourgeois, *B.* 25, 477; vgl. M. Schmidt, *J. pr.* [2] 42, 156; 44, 518). Beim Stehen mit HCN wird das Nitril $C_4H_8N_2O$ gebildet.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung von Acetoxim ergiebt sich die Molekularformel $(C_3H_7NO)_2$ (Beckmann, *B.* 21, 767).

$C_3H_6NO.Na + C_2H_5.OH$. Wird durch Fällen einer ätherischen Acetoximlösung mit Natriumäthylat erhalten (Janny, *B.* 16, 173). — Feine Krystallschüppchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. — $C_3H_7NO.HCl$. Wird als Pulver erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Acetoxim in absolutem Aether (Janny). Schmelzp.: 98—101°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in HCl und Acetoxim. Aeufserst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zerfällt nach kurzer Zeit in $NH_3O.HCl$ und Aceton. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$.

Hypochlorit $C_3H_6ClNO = (CH_3)_2.C:N.OCl$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer überschüssigen, wässerigen Lösung von NaClO in eine eiskalte, gesättigte, wässerige Lösung von Acetoxim (Möhlau, Hoffmann, *B.* 20, 1506). — Angenehm riechendes Oel, das, im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether, zu Prismen erstarrt. Siedet, bei vorsichtigem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 134°. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Scheidet aus HJ Jod ab.

Nitril $C_4H_8N_2O = (CH_3)_2C(NH.OH).CN$. *B.* Bei sechstägigem Stehen von 35 g Acetoxim mit 20 g konc. HCN (Münch, *B.* 25, 2070). — Schmelzp.: 98,5°.

Chlornitrosoacetoxim $C_3H_5ClN_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CHCl(NO)$. *B.* Aus Chlornitrosoaceton und $NH_3O.HCl$ (Sandmeyer, *B.* 20, 640). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 171° unter Aufschäumen.

Rhodanacetoxim $C_4H_6N_2SO = CH_3.C(N.OH).CH_2.S.CN$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Hydroxylamin in eine abgekühlte, wässerige Lösung von Rhodanaceton (Arapides, *A.* 249, 19). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in Natronlauge.

Triisonitrosopropan $C_3H_5N_3O_3 = CH(N.OH).C(N.OH).CH(N.OH)$. *B.* Man versetzt 1 Thl. Dinitrosoaceton mit 7—8 Thln. Wasser, 1 Mol. $NH_3O.HCl$, 1 Mol. Natriumacetat und erwärmt 1—2 Stunden lang auf 50—60° (Pechmann, Wehsarg, *B.* 21, 2991). — Krusten

oder Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei 171° unter Aufschäumen. Langsam aber reichlich löslich in heifsem Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol. Die verd. wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ weinroth gefärbt.

2. Methyläthylketoxim $C_4H_9NO = CH_3.C(N.OH).C_2H_5$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Methyläthylketon mit einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2779). — Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 152—153°. Spec. Gew. = 0,9195 bei 24°. Löslich in 10 Vol. Wasser; mischt sich mit Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit PCl_5 und dann mit Wasser, vorwiegend Aethylacetamid, neben Methylpropionamid (HANTZSCH, *B.* 24, 4020). Giebt mit koncentrirter Natronlauge ein krystallisirtes Natriumsalz.

3. Ketoxime $C_5H_{11}NO$.

1. ***Methyl-Normalpropylketoxim*** $C_3H_7.C(N.OH).CH_3$. Angenehm riechendes Oel (BECKMANN, *B.* 20, 2581). Wird eine Lösung von 2 g $C_5H_{11}NO$ in 10 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid mit Salzsäuregas gesättigt und dann auf 100° erhitzt, so entsteht Propylamin. $CH_3.C(N.OH).C_3H_7 + H_2O = CH_3.CO.NH.C_3H_7 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_2.C_3H_7$. Beim Behandeln mit PCl_5 (und Aether) entstehen hauptsächlich Propylacetamid und wenig Methylbutyramid (HANTZSCH, *B.* 24, 4021).

2. ***Methylisopropylketoxim*** $CH_3.C(N.OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 2984). Beim Erhiten von Dimethylketoximessigsäure über den Schmelzpunkt (WALLACH, *A.* 248, 168). $(CH_3)_2.C(CO_2H).C(N.OH).CH_3 = C_5H_{11}NO + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 157—158°. Beim Behandeln mit PCl_5 (und Aether) entsteht Isopropylacetamid (HANTZSCH, *B.* 24, 4022).

Oxim $C_5H_9Br_2NO = CH_3.C(NOH).CBr(CH_3).CH_2Br$ s. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Amylennitrolamin $C_5H_{12}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH_2$. *B.* Aus Amylennitrosat und alkoholischem NH_3 (WALLACH, *A.* 262, 328). $C_5H_{10}N_2O_4 + 2NH_3 = C_5H_{12}N_2O + NH_4.NO_3$. Man erwärmt (20 g) Amylennitrosochlorid $C_5H_{10}NOCl$ mit (80—100 g) starkem alkoholischem NH_3 gelinde am Kühler (W.). Man filtrirt, nach dem Erkalten, destillirt das Filtrat im Vakuum, aus dem Wasserbade, und kocht den Destillationsrückstand mit $CHCl_3$. Ungelöst bleibt $C_5H_{12}N_2O.HCl$. Die Lösung fraktionnirt man im Vakuum. — Schmelzp.: 99—100°. Siedep.: 220°; 110° bei 10 mm. Sublimirt in langen seideglänzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Erzeugt in einer konc. wässerigen Kupfervitriollösung eine dunkelrothviolette Färbung. Reagirt stark alkalisch. — $C_5H_{12}N_2O.HCl$. Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 186—187°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_5H_{12}N_2O + AgNO_3$. Niederschlag.

Methylpropylketondioxim $C_5H_{10}N_2O_2 = C_3H_7.C(N.OH).CH:N.OH$. *B.* Aus Isonitrosomethylpropylketon und salzsaurem Hydroxylamin (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Schmelzp.: 168°.

Acetopropylalkoholoxim $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$. Oel (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 867). Geht bei 100° in das Anhydrid C_5H_9NO über.

Anhydrid C_5H_9NO. *B.* Durch Erhitzen des Oxims $C_5H_{11}NO_2$ auf 100° (M., P.). — Oel.

3. ***Diäthylketoxim*** $(C_2H_5)_2.C:N.OH$. Flüssig (SCHOLL, *B.* 21, 509).

Diäthylketondioxim $C_5H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus Isonitrosodiäthylketon $C_2H_5.CO.C(N.OH).CH_3$ und $NH_3O.HCl$ (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Schmelzp.: 166—169°.

4. Methylpseudobutylketoxim $C_6H_{13}NO = CH_3.C(N.OH).C.(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin, Hydroxylamin und etwas Alkohol (JANNY, *B.* 15, 2780). Aus $(CH_3)_3C.CCl_2.CH_3 + NH_3O$ (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 452). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. Verflüchtigt sich äufserst leicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Aceton und Benzol.

5. Ketoxime $C_7H_{15}NO$.

1. ***Normalbutyronoxim*** $(C_3H_7)_2.C:N.OH$. *B.* Aus Butyron und NH_3O (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* 20, 501). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 190—195°.

Acetylderivat $C_9H_{17}NO_2 = (C_3H_7)_2.C:N.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von Butyronoxim in überschüssiges Acetylchlorid (MEYER, WARRINGTON). — Flüssig.

2. ***Isobutyronoxim*** $[(CH_3)_2.CH]_2.C:N.OH$. *B.* Aus Isobutyron $[(CH_3)_2.CH]_2CO$ und NH_3O (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* 20, 502). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch

und schmilzt dann bei +6° bis +8°. Siedep.: 181—185°. Riecht sehr stark. Liefert mit Acetylchlorid, in der Kälte, ein Acetylderivat, beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht aber Isobutyrisopropylamid $C_4H_7O.NH(C_3H_7)$.

6. Ketoxime $C_8H_{17}NO$.

Methylnormalhexylketoxim $CH_3.(CH_2)_5.C(:N.OH).CH_3$. Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 213—217° bei 713 mm (SCHOLL, *B.* 21, 509; vgl. BÉHAL, *Bl.* 47, 164; HANTZSCH, *B.* 24, 4021). Liefert mit PCl_5 u. s. w. Hexylacetamid und wenig Methylheptylsäureamid.

Butyroïnoxim (Dibutyrylketoxim) $C_8H_{17}NO_2$ (?) = $C_3H_7.CH(OH).C(N.OH).C_3H_7$. *B.* Man kocht 12 Stunden lang eine alkoholische Lösung von Dibutyryl mit salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natronlauge, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand durch Wasser. Das ausgefällte Oel löst man in Aether, leitet in die gut gekühlte Lösung Salzsäuregas und löst den gebildeten (und abfiltrirten) Niederschlag in Wasser. Die wässerige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann mit Natriumacetat versetzt und jetzt das freie Butyroïnoxim durch Aether ausgeschüttelt (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1846). — Dickes Oel. Nicht destillirbar.

7. Methylnonylketoxim $C_{11}H_{23}NO = CH_3.C(N.OH).C_9H_{19}$. *B.* Aus Methylnonylketon und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 242). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 42°.

8. Dihexylketoxim $C_{13}H_{27}NO = (C_6H_{13})_2.C:N.OH$. Bleibt bei 0° flüssig (KIPPING, *Soc.* 57, 535). Mit Alkohol und Aether mischbar.

9. Lauronoxim $C_{23}H_{47}NO = (C_{11}H_{23})_2.C:N.OH$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 39—40° (KIPPING, *Soc.* 57, 983). Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

10. Myristonoxim $C_{27}H_{55}NO = (C_{13}H_{27})_2.C:N.OH$. *B.* Aus Myriston und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 242). — Amorph. Schmelzp.: 51°.

11. Palmitonoxim $C_{31}H_{63}NO = (C_{15}H_{31})_2.C:N.OH$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 59° (KIPPING, *Soc.* 57, 986).

12. Stearonoxim $C_{35}H_{71}NO = (C_{17}H_{35})_2.C:N.OH$. Amorph. Schmelzp.: 62—63° (SPIEGLER, *M.* 5, 243).

B. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

I. Ketoxime C_5H_9NO.

1. ***2-Methyl-1,3-Butenonoxim*** $CH_3.C(N.OH).C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Versetzen einer mäſsig warmen Lösung von (4,6 g) Natrium in (120 ccm) absol. Alkohol mit Amylennitrosat $C_5H_{10}N_2O_4$ entstehen drei isomere Oxime $C_5H_8.NOH$ (WALLACH, *A.* 262, 339). Man versetzt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser, bis zur völligen Lösung des $NaNO_3$ und hebt das ausgeschiedene Oel sofort ab. Durch Destillation der Lösung im Dampfstrome und Ausschütteln des Destillates mit Aether wird noch eine geringe Menge des Oels gewonnen. Die gereinigten öligen Produkte destillirt man im Dampfstrome. Es geht zunächst das α-Derivat, dann das β-Derivat über. Dem Rückstande entzieht man, durch Aether, das γ-Derivat.

a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht auch bei der Destillation des β- oder γ-Derivates an der Luft oder beim Erwärmen derselben mit Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. Wasser) (W.). — Tafeln. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 83—84° bei 55 mm. Aeuſserst leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, schwerer in Wasser. Löst sich in Natronlauge. Riecht stechend. In wässerigem Alkohol löslicher als das α-Oxim.

Dibromid $CH_2Br.CBr(CH_3)C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus (2,5 g) α-Oxim C_5H_9NO, gelöst in (5 ccm) Eisessig, und Brom (WALLACH, *A.* 262, 344). — Schmelzp.: 58°.

b. ***β-Derivat*** $(C_5H_9NO)_2$. Groſse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Siedep.: 120—122° bei 11 mm; 129—134° bei 25 mm (WALLACH, *A.* 162, 347). Unlöslich in Natronlauge. Geht, bei der Destillation an der Luft oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure, in α-Oxim über. Liefert k e i n Benzoylderivat.

Dibromid $C_{10}H_{18}Br_2N_2O_2 = (C_5H_9NO)_2.Br_2$. *B.* Aus dem β-Oxim $(C_5H_9NO)_2$, gelöst in Eisessig, und Brom (WALLACH). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 102°. Alkoholisches Kali erzeugt das Bromderivat $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$.

Bromderivat $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$. *B.* Beim Kochen des Dibromids $(C_5H_9NO)_2.Br_2$ (siehe S. 1031) mit alkoholischem Kali (WALLACH). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°.

c. γ-***Derivat*** $(C_5H_9NO)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (W.). Geruchlos. Geht, bei der Destillation an der Luft oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure, in das α-Derivat über. Schwerer flüchtig mit Wasserdämpfen als das α- und β-Oxim. Unlöslich in Natronlauge.

Dibromid $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_3 = (C_5H_9NO)_3Br_2$. Schmelzp.: 82° (WALLACH). Liefert mit KOH den Körper $C_{15}H_{26}BrN_3O_3$.

Bromderivat $C_{15}H_{26}BrN_3O_3$. *B.* Beim Erhitzen des Dibromids $(C_5H_9NO)_3Br_2$ mit alkoholischem Kali (WALLACH). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°.

2. ***Acetyltrimethylenoxim*** $CH_3.C(N.OH).CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 10 g Acetyltrimethylen, gelöst in wenig Holzgeist, mit 12 g $NH_3O.HCl$ (gelöst in wenig Wasser) und 20 g reinem KOH (gelöst in Holzgeist) (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 865). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 50—51°. Destillirbar. Reichlich löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

2. Ketoxime $C_6H_{11}NO$.

1. ***Mesityloxim*** $(CH_3)_2.C:CH.C(N.OH).CH_3$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und dann mit koncentrirter Sodalösung, lässt die klare Lösung acht Tage lang stehen, destillirt dann den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (NÄGELI, *B.* 16, 495). — Nicht ganz unzersetzt destillirbares Oel (Siedep.: 180—190°). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn. Löslich in Natronlauge und in viel NH_3.

2. ***Allylacetonketoxim*** $CH_3.C(N.OH).CH_2.C_3H_5$. *B.* Aus Allylaceton und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — Durchdringend, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187,5° (kor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in Alkalien und Säuren. Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines nicht destillirbaren, zähen Oeles.

3. ***Methyltetramethylenketoxim*** $CH_3.C(N.OH).\overset{CH_2.CH_2}{CH.CH_2}$. Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 60—61° (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 50). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn.

4. ***1-Methyl-3-Ketopentamethylenoxim*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle C:N.OH$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-3-Ketopentamethylen mit $NH_3O.HCl$ und Soda entstehen zwei isomere Oxime, die man durch fraktionnirte Krystallisation aus Ligroïn trennt. Zuerst scheidet sich das α-Derivat aus (SEMMLER, *B.* 25, 3518).

a. α-***Derivat.*** Schmelzp.: 81,5°. Für eine 33procentige alkoholische Lösung ist $\alpha = +10°$.

b. β-***Derivat.*** Das Gemisch des α- und β-Derivats schmilzt bei 60° und siedet bei 98—99° bei 12 mm.

3. Ketoxime $C_7H_{13}NO$.

1. ***Aethyltetramethylenketoxim*** $C_2H_5.C(N.OH).\overset{CH_2.CH_2}{CH.CH_2}$. Flüssig. Siedep.: 208 bis 209° bei 750 mm.

2. ***Suberoxim*** $C_7H_{12}N.OH$. *B.* Aus Suberon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 497). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser.

4. Ketoxim $C_9H_{17}NO$ s. S. 1010.

C. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

1. Methyldihydropentenmethylketoxim $C_8H_{13}NO = \begin{matrix}C(CH_3){=}C.C(N.OH).CH_3\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}$.

Dicke Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85° (PERKIN, *Soc.* 57, 237). Reichlich löslich in Alkohol u. s. w. Wandelt sich, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit HCl gesättigt ist, in das Acetylderivat $C_6H_9.NH.C_2H_3O$ um.

2. Oxime $C_9H_{15}NO$.

1. ***Phoronoxim*** $C_9H_{14}N.OH$. *B.* Aus Phoron und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — Tafeln. Schmelzp.: 48°. Siedep.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, CS_2, Säuren und Alkalien.

2. ***Ditetramethylenketoxim*** $(C_4H_7)_2.C:N.OH$. *B.* Bei 8tägigem Stehen einer Lösung von Ditetramethylenketon $C_9H_{14}O$ mit überschüssiger Hydroxylaminlösung (COLMAN, PERKIN, *B.* 19, 3113). — Syrup.

3. ***o-Methyltetrahydrobenzol-Methylketoxim*** $CH_3.C(N.OH).C\langle{}^{C(CH_3).CH_2}_{CH_2\;.\;CH_2}\rangle CH_2$. Dickflüssig (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 19).

4. ***Methyldimethyldihydropentenketoxim*** $\begin{matrix}CH_3.C(N.OH).C & (CH_3).C \\ CH_2.CH(CH_3).CH_2\end{matrix}$. Flüssig. Siedep.: 175° bei 100 mm (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 79).

3. Methyläthylmethyldihydropentenketoxim $C_{10}H_{17}NO = CH_3.C(N.OH).$ $C\langle{}^{C(CH_3)}_{C_2H_4.CH.C_2H_5}\rangle$. Flüssig (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 253).

D. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$.

β-Diketone $R.CO.CH_2.CO.R_1$ und μ-alkylirte β-Diketone $R.CO.CHR_{11}.CO.R_1$ verbinden sich mit einem Mol. Hydroxylamin zu $\alpha\gamma$- oder $\alpha\beta\gamma$-Isoxazolen $\begin{matrix}CH\beta.C.R_{1\gamma} \\ R_\alpha C.O.N\end{matrix}$ (CLAISEN, *B.* 24, 3907). α-Alkylisoxazole entstehen auch aus Ketoaldehyden $R.CO.CH_2.CHO$; dieselben sind sehr unbeständig und wandeln sich leicht in Cyanketone um. γ-Alkylisoxazole sind sehr beständig. In gleicher Weise verhalten sich analog konstruirte Ketoncarbonsäuren gegen NH_3O.

1. Diacetyldioxim $C_4H_8N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$.

B. Beim Behandeln von Isonitrosomethylaceton $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3$ mit salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). Aus Dichlormethyläthylketon $CH_3.CO.CCl_2.CH_3$ und NH_3O bei 100° (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 830). Aus Diacetyl, $NH_3O.HCl$ und Soda (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 204). — Krystalle. Schmelzp.: 234,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Derivate des Acetylacetons.

1. **Verbindung** $C_5H_7NO = \begin{matrix}O\text{——}N \\ CH_3.C:CH.C.CH_3\end{matrix}$. Entsteht, neben dem Körper $C_5H_{10}N_2O_2$, aus Acetylaceton und Hydroxylamin (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 215; ZEDEL, *B.* 21, 2178). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand, wobei der Körper $C_5H_{10}N_2O_2$ zurück bleibt. — Flüssig. Siedep.: 141—142°; spec. Gew. = 0,985 bei 15° (Z.).

2. **Verbindung** $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH_2.C(N.OH).CH_3$. *B.* Siehe die Verbindung $C_5H_7NO_2$ (COMBES). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 149—150°. Nicht sehr leicht löslich in Aether.

3. Acetonylacetoxim $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.C(N.OH).CH_3$.

B. Beim Vermischen von Acetonylaceton mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) K_2CO_3 (PAAL, *B.* 18, 59). Beim Kochen von 2,5-Dimethylpyrrol mit Hydroxylaminlösung (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 3177). $(CH_3)_2.C_4H_2.NH + 2NH_3O = C_6H_{12}N_2O_2 + NH_3$. — Atlasglänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Sehr schwer löslich in heißem Benzol, leicht in Säuren, Alkalien und in heißem Wasser, Alkohol und Aether.

4. Methylisobutyldiketondioxim $C_7H_{14}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH)CH_2.CH(CH_3)_2$.

Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 170—172° (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2122).

5. Methylamyldiketon.

Monoxim $C_8H_{15}NO_2 = CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Ligroïn) (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2123).

Dioxim $C_8H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(NOH).C(N.OH).C_5H_{11}$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 172—173° (OTTE, PECHMANN).

6. αω-Diacetylpentandioxim $C_9H_{18}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C_5H_{10}.C(N.OH).CH_3$. Krystallpulver (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 84—85° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 338). Mäfsig löslich in Wasser, leicht in Holzgeist, Aceton, fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

7. 1,5-Dimethyl-1,5-Diacetylpentandioxim $C_{11}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH(CH_3)[CH_2]_3.CH(CH_3).C(N.OH).CH_3$. Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 95—96° (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 589). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Ligroïn.

8. αω-Diacetyl-αω-Diäthylpentandioxim $C_{13}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH(C_2H_5).C_3H_6.CH(C_2H_5).C(N.OH).CH_3$. Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 110—111° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 34). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., sehr schwer in Ligroïn.

E. Derivate der Diketone $C_nH_{2n-4}O_2$ und Triketone.

1. Dichlormethylchlorvinyl-o-Diketonmonoxim $C_5H_4Cl_3NO_2 = CHCl_2.C(N.OH).CO.CH:CHCl$ (?). Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 110° (ZINCKE, *B.* 23, 3782). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Derivate der Ketone $C_6H_8O_2$.

1. ***Methylallyldiketonmonoxim*** $C_6H_9NO_2 = CH_3.C(N.OH).CO.C_3H_5$. *B.* Aus Nitrosoallylacetessigester (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2124). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46°. Leicht löslich.

Dioxim $C_6H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_3H_5$. *B.* Aus dem Monoxim mit salzsaurem Hydroxylamin, in der Wärme (OTTE, PECHMANN). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 153°.

2. ***p-Diketohexamethylendioxim*** $C_6H_{10}N_2O_2 = C_6H_8(N.OH)_2$. Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 200°, langsam erhitzt, bei 192°, unter geringer Zersetzung (BAEYER, NOYES, *B.*, 22, 2170). Ziemlich löslich in Wasser. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natrium zu p-Diamidohexamethylen $C_6H_{14}N_2$ reducirt.

3. Trichlortriketopentamethylenoxim $C_5H_2Cl_3NO_3$. *B.* Durch Vermischen des Ammoniaksalzes des Trichlortriketopentamethylens mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (HANTZSCH, *B.* 21, 2436). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 123—125°.

XXXII. Zuckerarten und Kohlehydrate.

(SACHSSE, *Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen.* Leipzig 1877).

Die Zuckerarten schliefsen sich an die mehratomigen Alkohole an und können als Derivate mehratomiger Alkohole betrachtet werden. Der süfse Geschmack ist fast allen mehratomigen Alkoholen (Mannit, Pinit, Erythrit u. s. w.) eigen. Selbst das Glycerin schmeckt süfs. Während aber Letzteres, im völlig reinen Zustande, unzersetzt verdampft, zerlegen sich alle übrigen mehratomigen Alkohole und Zuckerarten in der Hitze, unter Abgabe der Elemente des Wassers. Die Zuckerarten bieten zahlreiche Isomerieverhältnisse und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen eine Reihe gewisser Reagenzien.

1. *Verhalten gegen polarisirtes Licht.* Die meisten Zuckerarten drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Man bezeichnet die Zuckerarten, je nach ihrem Drehungsvermögen, durch die Buchstaben d (dextro), — l (laevo), — i (inaktiv) (E. FISCHER, *B.* 23, 371). Folgende sind:

Optisch-inaktiv (i):

Dulcit,	Inosit,
Erythrit,	Lävulin,
Dambose.	

Rechtsdrehend (d):

Pinit	Glykose	Rohrzucker
Quercit	Galaktose	Trehalose,
Isodulcit	Dextrin	Melezitose,
Maltose	Arabinose	Milchzucker,
Raffinose	Xylose	Melitose.

Linksdrehend (l):

Mannit	Sorbin	Inulin,
	Fruchtzucker	Gummi arabicum.

2. *Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.* Glykose, Fruchtzucker . . . scheiden in der Hitze, aus alkalischer Kupferlösung, Kupferoxydul aus. Andere Zuckerarten, (Rohrzucker . . . .) zeigen diese Eigenschaften erst nach dem Behandeln mit Säuren. Koncentrirte Lösungen von Glykose u. s. w. reduziren, besonders neutrale, Kupferoxydlösungen zu metallischem Kupfer.

3. *Verhalten gegen Alkalien.* Einige Zuckerarten (z. *B.* Glykose, Milchzucker...) bräunen sich beim Kochen mit Kalilauge oder Aetzbaryt, indem — unter Wasseraustritt — Salze gefärbter Säuren entstehen. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

4. *Verhalten gegen verdünnte Säuren* (HCl, H_2SO_4). Bei kurzem Erwärmen mit verdünnten Säuren werden die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ in ihren Eigenschaften nicht verändert. Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfallen aber, bei dieser Behandlung, in zwei Moleküle der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. Sie zeigen daher, nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren, ein anderes Verhalten gegen Reagenzien: sie sind modificirt.

Mit verdünnter HCl (spec. Gew. = 1,1) (oder H_2SO_4) anhaltend gekocht, geben die Zuckerarten und Kohlehydrate mit Ausnahme von Inosit, Isosaccharin, Methylenitan und Karminzucker, Laevulinsäure (Wehmer, Tollens, *A.* 243, 333).

5. *Verhalten gegen koncentrirte Salpetersäure.* Koncentrirte Salpetersäure greift die Zuckerarten, schon in der Kälte, lebhaft an. Aufser Oxalsäure und kleinen Mengen Weinsäure oder Traubensäure entstehen hierbei hauptsächlich zwei isomere Säuren: Zuckersäure und Schleimsäure, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser sehr auffallend unterscheiden. Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich, Schleimsäure sehr schwer. Uebergiefst man daher (1 Thl.) einer Zuckerart mit (4 Thln.) roher Salpetersäure, so erfolgt, bei Gegenwart von Zuckersäure, eine klare Lösung, während bei Gegenwart von Schleimsäure ein sandiges Pulver zurückbleibt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Zuckerarten bei dieser Reaktion entweder blos Zuckersäure oder blos Schleimsäure liefern. Nur der Milchzucker macht hiervon eine Ausnahme: er liefert sowohl Zuckersäure wie Schleimsäure. Behufs quantitativer Bestimmung der gebildeten Schleimsäure verdunstet man 5 g des Zuckers mit 60 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ des Volumens, rührt den Rückstand mit 10 ccm Wasser an, lässt 24 Stunden lang stehen, filtrirt dann auf einem gewogenen Filter ab und wäscht mit 25 ccm Wasser aus (Tollens, *A.* 227, 223; 232, 186). Es geben mit Salpetersäure:

Zuckersäure		Schleimsäure
Mannit	Trehalose	Milchzucker
Rohrzucker	Melezitose	Galaktose
Glykose	Dextrin	Sorbin
Milchzucker	Lävulin	Lävulose
Raffinose	Stärke	Dulcit
		Melitose
		Gummi arabicum
		Pflanzenschleim.

6. *Verhalten gegen Oxalsäure* (Lorin, *Bl.* 25, 389, 517; 27, 548; *Fr.* 18, 106). Die fünf- und sechsatomigen Alkohole entwickeln, beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure, CO_2 und Ameisensäure. Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ schwärzen sich bei dieser Reaktion blos mehr oder weniger, entwickeln aber keine CO_2 oder Ameisensäure.

7. *Verhalten gegen Phenylhydrazin.* Aus dem Verhalten der Zuckerarten gegen Phenylhydrazin folgt, dass zu den „Zuckerarten“ Körper von verschiedener Konstitution gerechnet werden. Von den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ verbinden sich Glykose, Lävulose, Galaktose und Sorbin mit Phenylhydrazin zu krystallisirten Verbindungen $C_{18}H_{22}N_4O_4$, die in heifsem Wasser sehr schwer löslich sind und sich fast gar nicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol lösen. Von den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ geben Maltose und Milchzucker mit Phenylhydrazin ähnliche Verbindungen, denen aber die Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$ zukommt. Mit Rohrzucker entsteht dieselbe Verbindung $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welche auch aus Glykose enthalten wird. Inosit und Trehalose verbinden sich nicht mit Phenylhydrazin (E. Fischer, *B.* 17, 579; 20, 833).

Bestimmung der Zuckerarten durch Phenylhydrazin: Maquenne, *B.* 24 [2] 554.

8. *Verhalten gegen Hefe.* Bierhefe bewirkt in der wässerigen Lösung einiger Zuckerarten sofort eine alkoholische Gährung. Rohrzucker wird zwar, nach einiger Zeit, durch Hefe auch in Gährung versetzt, aber nur, weil er inzwischen in Glykose und Lävulose zerlegt worden ist. Behandelt man den Rohrzucker erst mit Säuren, so tritt die Alkoholgährung durch Hefe sofort ein. — Die fünfatomigen und sechsatomigen Alkohole werden durch Hefe überhaupt nicht angegriffen.

9. *Verhalten gegen Aldehyde und Ketone.* In Gegenwart von Essigsäure verbinden sich die Zuckerarten direkt mit Aldehyden und Ketonen (H. Schiff, *A.* 244, 19). Die Verbindungen mit Aldehyden sind beständiger als jene mit Ketonen. Es sind amorphe, zerfliefsliche Verbindungen, unlöslich in absol. Alkohol und Aether. Von Wasser werden sie in ihre Komponenten zerlegt.

Nachweis von Kohlehydraten. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) stellt man einen Benzoëester dar, vertheilt das erhaltene, unlösliche Benzoat in wenig Wasser, fügt Vitriolöl und einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol hinzu. Die Lösung färbt sich roth und zeigt einen Absorptionsstreifen im Grünen (Udránszky, Baumann, *B.* 21, 2744).

Nomenklatur: Scheibler (*B.* 18, 647) schlägt vor, die Endung ose für alle Zuckerarten einzuhalten, dabei aber die invertirbaren Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch die Endung biose zu bezeichnen. Rohrzucker = Saccharobiose, Milchzucker = Laktobiose; Eucalose statt Eucalyn, Sorbinose statt Sorbin u. s. w. Je nach der Anzahl von Kohlenstoffatomen bezeichnet man dann die Zuckerarten als Pentose $C_5H_{10}O_5$, Hexose $C_6H_{12}O_6$, Heptose, Oktose u. s. w. und unterscheidet die isomeren Formen, nach ihrer Abstammung, als Mannoheptose u. s. w. (E. Fischer, *B.* 23, 934).

A. Tetrose und Pentosen (Pentaglykosen) $C_5H_{10}O_5$.

Die Zuckerarten $C_5H_{10}O_5$ (Arabinose, Xylose) finden sich nicht in der Natur, sondern entstehen aus Gummiarten durch Einwirkung von verd. Mineralsäuren. Sie schmecken süfs, sind rechtsdrehend, reduciren Fehling'sche Lösung, gähren aber nicht mit Hefe. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,254) liefern sie viel Furfurol.

Bestimmung der Pentosen: Man führt die Pentosen durch Destillation mit HCl (spec. Gew. = 1,06) in Furfurol über und bestimmt dieses durch Phenylhydrazin (Stone, *B.* 24, 3019; Verfahren von Tollens u. a. *B.* 24, 3577; 25, 2915).

1. Tetrose $C_4H_8O_4$ = OH.CH₂.CH(OH).CH(OH).CHO. *B.* Man versetzt eine wässerige Lösung von Glykolaldehyd bei 0° mit so viel Natronlauge, dass die Lösung 1% NaOH enthält, und lässt 15 Stunden lang bei 0° stehen (E. Fischer, Landsteiner, *B.* 25, 2553).

2. Arabinose $C_5H_{10}O_5$ = $OH.CH_2.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CHO$. *B.* Entsteht, neben einer organischen Säure, beim Kochen von linksdrehendem, arabischem Gummi mit verdünnter H_2SO_4 (Scheibler, *B.* 1, 58, 108; 6, 612; Martin, *Sachsse. Phytochemische Untersuchungen* [1880], S. 76; Kiliani, *B.* 13, 2304; 15, 37). Nur jene Sorten Gummi arabicum liefern Arabinose, aus welchen durch HNO_3 keine Schleimsäure entsteht (Claesson, *B.* 14, 1271). Beim Erhitzen von Biertrebern mit verdünnter Schwefelsäure (Stone, Tollens, *A.* 249, 244). — *D.* Man erhitzt 1 Kilo Kirschgummi mit 8 Litern Schwefelsäure (von 2%) 18 Stunden lang auf dem Wasserbade, unter Ersatz des verdampften Wassers (Kiliani, *B.* 19, 3030; vgl. R. Bauer, *J. pr.* [2] 34, 47). Die Lösung wird durch heifs gesättigtes Barytwasser neutralisirt und, ohne zu filtriren, stark eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit dem mehrfachen Vol. Alkohol (von 96%), verdunstet die abgehobene Lösung zum dünnen

Syrup und versetzt diesen mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zur Krystallisation verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen und aus 6—7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) umkrystallisirt. — Glänzende trimetrische Prismen. Schmelzp.: 160°. Molekulare Verbrennungswärme = 557,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 249); 558,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Weniger süfs als Rohrzucker, aber viel süfser als Galaktose. Für die wässerige Lösung bei p = 10 und t = 18 °ist $[\alpha]_D = +104,4°$ (SCHEIBLER, *B.* 17, 1731); 105,4° (LIPPMANN, *B.* 17, 2239). Eine höchstens einprocentige Lösung von Arabinose scheidet aus FEHLING'scher Lösung auf 1 Thl. Arabinose 1,9—2 Thle. Kupfer aus (STONE, *B.* 23, 3795). Aus Kupfer-Kaliumcarbonatlösung scheiden 0,0493 g Arabinose 0,150 g Kupfer aus (OST, *Fr.* 29, 654). Beim Erwärmen mit Phloroglucin (und verd. HCl) entsteht eine kirschrothe Färbung, und die Lösung zeigt dann einen Absorptionsstreifen zwischen D und E. Liefert, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure, keine Lävulinsäure; beim Destilliren mit verd. Schwefelsäure entsteht viel Furfurol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Arabonsäure und Trihydroxyglutarsäure $C_5H_8O_7$. Mit Natriumamalgam entsteht Arabit $C_5H_{12}O_5$. Liefert mit Brom Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$. Arabinose (10,5 g) liefert, bei 17stündigem Kochen mit 50 ccm Salzsäure (enthaltend 4,84 g HCl), mehr Huminsäure (4,3 g), weniger β-Acetopropionsäure (1,24 g) und Ameisensäure (0,42 g) als Galaktose (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 2907). Wird von SO_3HCl leicht zersetzt (CLAESSON). Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Gährt nicht mit einer Reinkultur von Bierhefe (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 267), unreine Hefe bewirkt sehr unvollkommene Gährung. Bei der Gährung durch den Bacillus ethaceticus (in Gegenwart von Nährsalzen) entstehen Wasserstoff, CO_2, Aethylalkohol und Essigsäure; taucht, während der Gährung, das Entwickelungsrohr unter Quecksilber, so wird daneben noch Ameisensäure gebildet (BAILEY, LAMB, *Soc.* 61, 737).

Bestimmung der Arabinose: CHALMOT, TOLLENS, *B.* 24, 694.

Nach O'SULLIVAN (*Soc.* 45, 41) sollen, beim Erwärmen von Arabinsäure ($\alpha_j = -27°$) mit verdünnter Schwefelsäure, verschiedene isomere Arabinosen entstehen. Die α-Arabinose besitzt das Drehungsvermögen $\alpha_j = +140°$. Die β-Arabinose krystallisirt in monoklinen Prismen; $\alpha_j = +111°$. Die γ-Arabinose krystallisirt in rhombischen Prismen; $\alpha_j = +91°$. (Ist wahrscheinlich Galaktose) (SCHEIBLER, *B.* 17, 1732).

Arabinon $C_{10}H_{18}O_9$. *B.* Entsteht, neben Arabinose, bei ¼stündigem Kochen von Arabinsäure mit schwefelsäurehaltigem Wasser (enthaltend ½% H_2SO_4) (O'SULLIVAN, *Soc.* 57, 59). Man entfernt die Schwefelsäure durch Baryt, engt die Flüssigkeit ein und fällt, durch Alkohol, Arabinose. Das Filtrat davon wird durch Aether gefällt. — Syrup. Löst sich leicht in wasserfreiem Methylalkohol und wird daraus durch Weingeist (spec. Gew. = 0,82) theilweise gefällt, aber von überschüssigem Alkohol wieder gelöst. Wird durch Aether völlig ausgefällt. $[\alpha] = +202°$. Schmeckt deutlich süfs. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von verd. H_2SO_4 leicht in Arabinose umgewandelt.

3. Carminzucker $C_6H_{10}O_5$ (bei 50°), $C_6H_8O_4$ (bei 100°). *B.* Beim Kochen von Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 338). $C_{17}H_{18}O_{10}$ (Carminsäure) + $2H_2O$ = $C_6H_{10}O_5$ (Carminzucker) + $C_{11}H_{12}O_7$ (Carminroth). — Amorph, weich, hygroskopisch. Optisch-inaktiv. In Alkohol nur spurenweise löslich. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig.

4. Ribose $C_5H_{10}O_5$. *B.* Man schüttelt eine durch verd. H_2SO_4 sauer gehaltene wässerige Lösung von Ribonsäure bei 0° mit Natriumamalgam (von 2½%) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4220). — Syrup. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 154—155°, unter partieller Zersetzung (E. F., P.).

5. Xylose $C_5H_{10}O_5 = OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.CHO$. *B.* Bei 11—12stündigem Kochen von 50 g Holzgummi mit 400 ccm Wasser und 20 g Vitriolöl (WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 308). Man kocht (mit warmem Wasser vorher macerirtes) Haferstroh einige Stunden lang mit 10 Thln. verd. Schwefelsäure (von 1—2%), stumpft die meiste Säure durch Baryt ab und verdunstet die stets schwach sauer gehaltene Lösung auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und der Rückstand mit einer Spur Xylose versetzt (HÉBERT, *C. r.* 110, 969; BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 555). Maiskolben eignen sich zur Darstellung von Xylose (STONE, LOTZ, *B.* 24, 1657). Darstellung aus Weizenstroh: SCHULZE, TOLLENS, *A.* 271, 40. — Nadeln oder orthorhombische

Prismen (BERTRAND, *Bl.* [3] 7, 499). Schmelzp.: 144—145°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,3° 117,05 Thle. (B.). Drehungsvermögen (bei 15—20°) für Lösungen bis zu 34% Xylose enthaltend: $[\alpha]_D = 18,095 + 0,06986.p$ und für Lösungen mit mehr als 34% Xylose: $= 23,089 - 0,1827.p + 0,00312.p^2$ (SCHULZE, TOLLENS, *A.* 271, 44). Gährt nicht mit Bierhefe. 109,6 Thle. Xylose reduciren ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie 100 Thle. Glykose. Eine höchstens einprocentige Lösung von Xylose scheidet aus FEHLING'scher Lösung auf 1 Thl. Xylose 1,86—1,96 Thle. Kupfer aus (STONE, *B.* 23, 3796). Molek. Verbrennungswärme = 560,7 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 249); 561,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen Trioxybuttersäure und i-Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$, aber keine Schleimsäure. Bromwasser erzeugt Xylonsäure $C_5H_{10}O_6$. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Furfurol. Beim Erwärmen mit Phloroglucin und verd. HCl tritt allmählich eine kirschrothe Färbung ein; die Lösung zeigt dann einen Absorptionsstreifen zwischen D und E (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 304). Gährt nicht mit Hefe. — $C_5H_9O_6.CdBr + H_2O$. Prismatische Nadeln (BERTRAND, *Bl.* [3] 7, 501. Unlöslich in Alkohol. 10 ccm der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,1456 g.

Bestimmung der Xylose: CHALMOT, TOLLENS, *B.* 24, 694.

B. Glykosegruppe $C_6H_{12}O_6$.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ verhalten sich zu den sechsatomigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ wie Aldehyde (oder Ketone) zu den Alkoholen, und wirklich erinnert das Verhalten des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6$ in mancher Hinsicht an das der Aldehyde. So geht er, beim Behandeln mit Natriumamalgam, unter Wasserstoffaufnahme, in Mannit $C_6H_{14}O_6$ über; er reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung; nimmt bei der Oxydation ein Atom Sauerstoff auf und geht in Glykonsäure über u. s. w. Allein der Traubenzucker giebt nicht die für Aldehyde charakteristische Reaktion mit Fuchsin und SO_2.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ finden sich zum Theil in der Natur fertig gebildet oder entstehen durch Wasseraufnahme aus den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder den Kohlehydraten $C_6H_{10}O_5$. Sie enthalten bis zu 5 Hydroxylgruppen und verbinden sich daher mit Säuren unter Wasseraustritt. Auch mit einigen Basen, namentlich den Erden, gehen sie Verbindungen ein. Von den Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ unterscheiden sich die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch eine viel geringere Beständigkeit. Sie verlieren, meist schon weit unter 200°, Wasser und bräunen sich. Von Reagenzien werden sie leichter angegriffen.

Uebersicht der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Glykose Lävulose	Reduciren alkalische Kupferlösung;	Gähren mit Hefe.	Geben mit Salpetersäure: Zuckersäure.
Sorbin	wird durch Alkalien gebräunt; reducirt Kupferoxyd.	— Gähren nicht mit Hefe.	Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.
Inosit Scyllit Dambose	Reduciren nicht Kupferoxyd, bräunen sich nicht mit Alkalien.		

Konfiguration der Zuckerarten: E. FISCHER, *B.* 24, 2684.

Die Zuckerarten $C_5H_{10}O_5$ und die dieselben liefernden Substanzen (Holzgummi, Gummi arabicum, Kirschgummi u. s. w.) färben sich, beim Erwärmen mit einem Gemisch aus (etwas überschüssigem) Phloroglucin und Salzsäure (1 Vol. reiner, salpetersäurefreier Säure vom spec. Gew. = 1,19 und 1 Vol. Wasser [WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 329]), allmählich kirschroth.

1. α-Akrose (i-Lävulose) $C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Behandeln von α-Akroson $C_6H_{10}O_6$ (s. S. 1039) mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 100). Bei der Behandlung von Formaldehyd mit Kalkwasser (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 359), oder besser mit einem Gemenge von Magnesia, Magnesiumsulfat und gekörntem Blei (LÖW, *B.* 22, 475). — Flocken, die bald zu einem Syrup zerfließen. Schmeckt süß. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht α-Akrosazon. Wird von Natriumamalgam in inaktiven Mannit umgewandelt. Gährt leicht mit Hefe, wobei aber zunächst Spaltung in l- und d-Lävulose erfolgt, und l-Lävulose unvergohren zurückbleibt (E. FISCHER, *B.* 23, 3889).

Akrosamin $C_6H_{13}NO_5$ siehe α-Glykose S. 1046.

α-Akroson $C_6H_{10}O_6$. *B.* Beim Behandeln von α-Akrosazon mit koncentrirter Salzsäure (E. Fischer, Tafel, *B.* 22, 98). — Darstellung wie bei Glykoson. — Syrup, der in der Kälte amorph erstarrt. Löslich in heifsem absol. Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Furfurol. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, verändert. Beim Erhitzen mit verd. HCl entsteht etwas Lävulinsäure. Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin i-Phenylglykosazon. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu α-Akrose reducirt.

Akrose siehe S. 967.

2. Cerasinose $C_6H_{12}O_6$ (?). *B.* Ist das erste Umwandlungsprodukt der Arabinsäure $C_{12}H_{32}O_{11}$ aus Kirschgummi durch verdünnte H_2SO_4 (Martin, *Sachsse, Phytochem. Unters.*, Leipzig 1880, S. 78). — *D.* Man erwärmt 10 Thle. Kirschgummi mit 40 Thln. Wasser und 1 Thle. H_2SO_4 kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis eine Probe nicht mehr durch Alkohol gefällt wird, neutralisirt dann mit $BaCO_3$, verdampft die Lösung zum Syrup und fällt mit Alkohol von 90% unzersetztes Gummi aus. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wird mit absolutem Alkohol bis zur Trübung versetzt. — Krystalle. Erweicht und bräunt sich schon unter 100°. Aeufserst hygroskopisch. 100 Thle. Cerasinose reduciren 200 Thle. CuO (100 Thle. Arabinose reduciren 225 Thle. CuO). $[\alpha]_D = +89,09°$. Die feste Cerasinose geht bei längerem Aufbewahren (1½ Jahre) vollständig in Arabinose über. Dieselbe Umwandlung erfolgt schon in zwei Stunden beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 100°.

Identisch mit polymerem Trioxymethylen $C_6H_{12}O_6$ (?) (S. 912).

3. Formose $C_6H_{12}O_6$ (bei 90°). *B.* Bei ½stündigem Schütteln einer 3½—4 procentigen, wässerigen Lösung von Formaldehyd mit überschüssigem Kalkhydrat (Löw, *J. pr.* [2] 33, 329). Man filtrirt, lässt das Filtrat 5—6 Tage lang stehen, neutralisirt dann mit Oxalsäure, verdunstet zum dünnen Syrup und fällt, durch das gleiche Volumen starken Alkohols, das beigemengte Calciumformiat. Das Filtrat hiervon wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in dem mehrfachen Volumen starken Alkohols gelöst und durch Aether gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, entfernt den gelösten Kalk durch Oxalsäure, verdunstet die Lösung im Vakuum, in der Kälte, und fällt mit Aether-Alkohol. — Gummiartig. Schmeckt intensiv süfs. Wenig löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Reducirt Fehling'sche Lösung ($^9/_{10}$ so stark wie Glykose). Geht bei 120° in das bitter schmeckende Anhydrid (Methylenitan) $C_6H_{10}O_5$ über (vgl. Butlerow, *A.* 120, 296). Wird durch Alkalien gebräunt. Beim Erhitzen mit Barytwasser entstehen Milchsäure und Methylenitan. Beim Erwärmen mit konc. HCl werden Huminsubstanzen gebildet, aber keine Lävulinsäure. Bleiessig fällt eine Formoselösung erst nach Zusatz von NH_3. Verhindert die Fällung von CuO durch Alkalien. Beim Behandeln mit HNO_3 wird Oxalsäure gebildet. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein Körper $C_6H_{12}O_5$ (?). Gährt nicht mit Bierhefe. Durch Spaltpilze (und $CaCO_3$) entstehen Milchsäure und Bernsteinsäure. — $BaO.C_6H_{12}O_6$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Formoselösung mit alkoholischem Baryt (Löw).

Nach E. Fischer (*B.* 21, 989; vgl. Wehmer, Tollens, *A.* 243, 336) ist die sogen. Formose ein Gemenge von mindestens zwei Körpern. Einer davon hat die Formel $C_6H_{12}O_6$ und giebt mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{18}H_{22}N_4O_4$, die auch aus Methylenitan und Phenylhydrazin entsteht.

Methylenitan $C_6H_{10}O_5$. *B.* Beim Kochen von Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ mit Kalkwasser (Butlerow, *A.* 120, 296; Tollens, *B.* 16, 919). Man sättigt das Produkt mit CO_2, verdunstet zum Syrup und nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf. Beim Erhitzen von Formose mit Barytwasser (Löw, *J. pr.* [2] 33, 343). — Zum Gummi austrocknender, gelber Syrup. Löslich in absolutem Alkohol, zum Theil auch in Aether. Reducirt nur ¼ soviel CuO, wie eine äquivalente Menge Glykose; die Reduktionskraft wird durch Erhitzen mit Säuren nicht vermehrt (Tollens, *B.* 16, 920). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht etwas Milchsäure, aber keine Lävulinsäure. Optisch-inaktiv. Liefert mit HJ ein hochsiedendes Jodid, aber kein Methylenjodid (Kablukow, Ж. 14, 195). Zerlegt, in der Kälte, nicht $CaCO_3$; bei Siedehitze wird aber daraus CO_2 entwickelt. Nicht gährungsfähig.

4. Isoformose $C_6H_{12}O_6$ (bei 70°). *B.* Bei 15stündigem Kochen einer ½procentigen, wässerigen Lösung von Formaldehyd mit viel granulirtem Zinn (Löw, *J. pr.* [2] 34, 51). — Gummiartig. Schmeckt intensiv süfs. Wird durch konc. Kalilauge gelb gefärbt. Inaktiv. Reducirt leicht CuO-, Au- und Ag-Lösungen. Unterscheidet sich von der Formose durch einige Reaktionen. So wird eine mit etwas konc. HCl versetzte, alkoholische Resorcinlösung durch Isoformose gelbroth, durch Formose violettroth gefärbt. Scheidet mit

Phenylhydrazin sehr rasch (Formose nicht) eine Verbindung aus. Gährt nicht mit Hefe. — $2C_6H_{12}O_6.BaO$.

5. Methose $C_6H_{12}O_6$. *B.* Bei 12stündigem Erwärmen auf 60° von 40 g Formaldehyd, gelöst in 4 l Wasser, mit 0,5 g Magnesia, 2—3 g Magnesiumsulfat und 350—400 g granulirtem Blei (Löw, *B.* 22, 475). — Syrup. Gährt mit Bierhefe. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{18}H_{22}N_4O_5$, die (aus absol. Alkohol) in gelben Nadeln krystallisirt und bei 205—206° schmilzt. 10 ccm kalter, absoluter Alkohol lösen 0,0107 g dieser Verbindung.

6. Galaktose $C_6H_{12}O_6 = OH.CH_2.[(CH.OH)]_4.CHO$.

1. ***i-Galaktose.*** *B.* Durch Reduktion von i-Galaktonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1255). — Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Bei der Gährung durch Bierhefe hinterbleibt l-Galaktose.

Das **Phenylhydrazon** schmilzt bei 158—160° (E. F., H.); das **Phenylosazon** schmilzt gegen 206°, unter Zersetzung.

2. ***l-Galaktose.*** *B.* Bei der Gährung von i-Galaktose durch Bierhefe (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1259). — Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Für eine 10procentige Lösung ist $(\alpha)_D$ schliefslich = —73,6°. HNO_3 oxydirt zu Schleimsäure. Wird von Natriumamalgam zu Dulcit reducirt.

Das **Phenylhydrazon** schmilzt bei 158—160° (E. F., H.); das **Phenylosazon** schmilzt bei 192—195° unter Zersetzung (E. F., H.).

3. ***d-Galaktose.*** *B.* Entsteht, neben Glykose, bei einstündigem Kochen von Milchzucker mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 2 Vol. Wasser (FUDAKOWSKY, *B.* 8, 599; 9, 42; 11, 1069; vgl. ERDMANN, *J.* 1855, 673; DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 644; PASTEUR, *J.* 1856, 645; KENT, TOLLENS, *A.* 227, 224). Entsteht, neben einer anderen Zuckerart, beim Kochen von Laktosin $C_{36}H_{62}O_{31}$ (A. MEYER, *B.* 17, 690), von Agar-Agar (R. Bauer, *J. pr.* [2] 30, 375), von Carragheenschleim $C_6H_{10}O_5$ (HÄDICKE, TOLLENS, *A.* 238, 303), von Galaktin (MÜNTZ, *Bl.* 37, 409), von Para-Galaktan $C_6H_{10}O_5$ (H. SCHULZE, STEIGER, *H.* 14, 234) mit verd. H_2SO_4. Raffinose zerfällt, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, in Glykose und Galaktose (HÄDICKE, TOLLENS, *A.* 238, 309). Wie es scheint, entsteht Galaktose auch beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 solcher Sorten Gummi arabicum, welche, bei Behandlung mit verdünnter HNO_3, keine Schleimsäure liefern (CLAESSON, 14, 1271; KILIANI, *B.* 15, 37). Beim Erhitzen von Cerebrin (Phrenosin) mit Schwefelsäure (von 2%) auf 120° (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 22; THIERFELDER, *H.* 14, 211; BROWN, MORRIS, *Soc.* 57, 57). — *D.* Man kocht 500 g Milchzucker mit 2 l zweiprocentiger Schwefelsäure 6 Stunden lang, sättigt die Flüssigkeit mit $CaCO_3$ und verdunstet. Erst krystallisirt Galaktose, deren Abscheidung man durch Zusatz von Alkohol befördert. Zur Trennung der Galaktose von Glykose benutzt man die gröfsere Löslichkeit der Glykose in absolutem Alkohol (FUDAKOWSKY; vgl. SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 269).

Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Galaktose durch FEHLING'sche Lösung: STEIGER, *Fr.* 28, 449.

Krystallkörner. Schmelzp.: 168° (LIPPMANN, *B.* 18, 3335); 161—162° (MÜNTZ, *J.* 1882, 1125). Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 99. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Erden. Für eine wässerige Lösung, die p Gewichtsprocente (5—35%) Galaktose enthält, ist bei t° (10—30°): $[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785.p - 0,209.t$ (MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 100). Bei p = 11—20 und t = 4—40° giebt RINDELL (*B.* 21, 202) die Formel $[\alpha]_D = 83,037 + 0,199.p - (0,276 - 0,0025.p).t$. In einer frisch bereiteten, zehnprocentigen wässerigen Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = +134,5°$; dann sinkt das Drehungsvermögen langsam bis auf 81,5° (LIPPMANN). Für eine 10—15procentige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = 81,4—81,7°$ (K., T.). Mol.-Verbrennungswärme = 669,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Reducirt, in einprocentiger Lösung, 4,9 Mol. CuO aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 4,7 Mol. CuO und aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET). Aus Kupferkaliumcarbonatlösung scheiden 0,050 g Galaktose 0,1446 g Kupfer aus (OST, *Fr.* 29, 652). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Schleimsäure oxydirt, dabei entsteht keine Zuckersäure. Bei der Oxydation mit Kupferoxydhydrat, in neutraler oder alkalischer Lösung, entstehen CO_2, Ameisensäure, Milchsäure und wenig Glykolsäure (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 209). Mit Brom und Silberoxyd entsteht Laktonsäure $C_6H_{10}O_6$. Verhält sich gegen Silber-, Wismuth- und Indigolösung ganz wie Glykose. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Dulcit (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 79). Sehr resistent gegen SO_3HCl (CLAESSON). Verhält sich gegen kaltes Vitriolöl wie Glykose. Auch hier entstehen Sulfonsäuren, die, beim Kochen mit Alkohol, in H_2SO_4 und einen Körper

$C_6H_{10}O_5$ zerfallen (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 747). Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Ameisensäure, Lävulinsäure (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 228) und Huminsubstanzen; quantitat. Bestimm. der gebildeten Produkte: CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 2906. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung nur unvollständig gefällt. Kann aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol (von 90%) durch alkoholisches Kali völlig ausgefällt werden. Verbindet sich mit Kochsalz. Liefert mit HCN u. s. w. Galaktosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ (KILIANI, *B.* 21, 916). Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin (Nachweis von Galaktose). Vergährt mit Bierhefe langsamer als Dextrose, aber fast vollständig (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 260); nach BOURQUELOT (*Bl.* 49, 976) geschieht dies nur, wenn gleichzeitig Glykose vorhanden ist.

$2(C_6H_{11}O_6)_2Ba.BaO$. Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holzgeist mit alkoholischer Barytlösung erhalten (FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1072). Amorph.

Galaktoseoxim $C_6H_{13}NO_6$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen von 1 g Galaktose mit 0,4 g $NH_3O.HCl$ und 0,65 g Na_2CO_3 (RISCHBIETH, *B.* 20, 2674). — Schmilzt unter Bräunung bei 175—176°. Unlöslich in absol. Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in warmem Wasser. Für eine 5,1 procentige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = +14,8^0$ (JACOBI, *B.* 24, 698).

Galaktosetetraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *B.* Entsteht, neben Glykosetetraschwefelsäure, beim Lösen von Milchzucker in SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 29).

Galaktosepentaacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. *B.* Aus 20 g Galaktose mit 100 ccm Essigsäureanhydrid (FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1071) und 10 g geschmolzenem Natriumacetat (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2207). — Glänzende, rhombische Tafeln (MUTHMANN, *B.* 22, 2209). Schmelzp.: 142° (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2208). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Essigäther, ziemlich leicht in Aether, heifsem Alkohol und kochendem Wasser. Rechtsdrehend. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen.

7. Glykose.

1. ***d-Glykose (Traubenzucker, Stärkezucker, Krümelzucker, Dextrose).***

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.COH + H_2O.$$

V. Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders in den süfsen Früchten. Glykose findet sich in den Früchten stets neben einer äquivalenten Menge Lävulose und zuweilen neben (etwas) Rohrzucker. Im Honig ist, neben Rohrzucker, mehr Glykose als Lävulose enthalten (DUBRUNFAUT, SOUBEIRAN, *J.* 1849, 464). Nach RÖDERS (*J.* 1863, 574) ist im Heidehonig und Cubahonig kein Rohrzucker enthalten; ersterer besteht aus dem äquivalenten Gemisch von Glykose und Lävulose, letzterer hält überschüssige Glykose. Glykose findet sich im Thierreich: in der Leber, dem Chylus, Blut, Darminhalt u. s. w.; in kleiner Menge im Harn (?) (vgl. dagegen FLÜCKIGER, *H.* 9, 348). Bei Diabetes mellitus steigt der Glykosegehalt des Harns bis auf 8—10%. — *B.* Glykose bildet sich aus mehreren Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einwirkung von Fermenten. So zerfällt der Rohrzucker beim Behandeln mit Säuren in Glykose und Lävulose:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$ lassen sich zum gröfsten Theil in Glykose überführen. Besonders leicht gelingt dieses mit Stärke, Glykogen, Dextrin. Stärke und Glykogen erleiden diese Umwandlung nicht blos durch verdünnte Mineralsäuren, sondern auch durch Fermente (Diastase). Die widerstandsfähigere Cellulose $C_6H_{10}O_5$ kann, durch Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung, ebenfalls in Glykose übergeführt werden. Eine fast vollständige Umwandlung der Cellulose lässt sich bewirken, wenn man 250 g lufttrockene, entfettete Watte in ein kaltes Gemisch aus 1250 g Schwefelsäure (mit 75% SO_3) und 420 g Wasser allmählich einträgt, eine Stunde stehen lässt, dann mit $^2/_3$ des Volumens Wasser verdünnt, wieder einen Tag stehen lässt, hierauf filtrirt und das Filtrat auf $2^1/_2$ l bringt. Von dieser Lösung werden nun jedesmal 50 ccm mit 850 ccm Wasser versetzt und 5—6 Stunden lang am Kühler zum lebhaften Kochen erhitzt (FLECHSIG, *H.* 7, 536). Hierdurch ist die Möglichkeit angedeutet, Traubenzucker aus Holz darzustellen. Endlich findet sich Glykose mit organischen Körpern der verschiedensten Konstitution verbunden im Pflanzenreiche. Diese Verbindungen, Glykoside genannt, werden, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Fermenten (Emulsin), gespalten in Glykose und einen oder mehrere andere Körper. Bei diesen Zerlegungen nimmt das Glykosid meist Wasser auf.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{HCN}$$

Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ wird bei 0°, in stets sauer gehaltener Lösung, von Natriumamalgam zu Glykose reducirt (E. FISCHER, *B.* 23, 804).

D. Im Grofsen. Die technische Darstellung der Glykose (Stärkezucker, Kartoffelzucker) geschieht fast ausschliefslich durch Kochen von Stärke mit Wasser und etwas Schwefelsäure unter erhöhtem Druck, um die Ueberführung des zunächst gebildeten Dextrins in Glykose zu befördern. Die saure Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisirt und die Glykoselösung zur Trockene verdampft. Die grofse Menge rechtsdrehender, nicht gährungsfähiger Substanzen im käuflichen Traubenzucker gestattet, durch eine einfache Beobachtung im Polarisationsapparat, zu erkennen, ob ein Wein mit Stärkezucker gallisirt ist (NEUBAUER, *Fr.* 15, 188). Die gröfste Ausbeute an Glykose — entsprechend 90% der angewandten Stärke — erhält man durch vierstündiges Erwärmen der Stärke mit einprocentiger Schwefelsäure auf 108° oder durch dreistündiges Erwärmen mit derselben Säure auf 114° (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 94). Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je koncentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer, und je höher die Temperatur ist. Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40—50% der Einwirkungsdauer proportional. In den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, infolge der Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

Im Kleinen. In ein auf 45° erwärmtes Gemisch von 500 ccm 90procentigen Alkohols mit 20 ccm rauchender Salzsäure trägt man, in vier bis fünf Portionen, 160 g pulverisirten Rohrzucker ein und rührt um, bis sich alles gelöst hat. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich etwa 10 g wasserfreie Glykose ab. Nun werden in ein 45° warmes Gemisch von 12 l Alkohol (90%) und 480 ccm rauchender Salzsäure 4 kg gepulverten Rohrzuckers allmählich eingetragen, so dass die Temperatur nicht viel über 50° steigt. In die klare und erkaltete Flüssigkeit rührt man die zuerst dargestellten 10 g wasserfreien Traubenzuckers ein und saugt nach 36 Stunden alle ausgeschiedene wasserfreie Glykose ab. Dieselbe wird zunächst mit Alkohol (von 90%), dann mit absolutem Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Schliefslich kocht man sie 5—10 Minuten lang mit Holzgeist (spec. Gew. = 0,810 bei 20°) und kühlt die filtrirte Lösung rasch ab. Gröfsere Krystalle werden erhalten, wenn man die wasserfreie Glykose 10 bis 15 Minuten lang mit Methylalkohol (spec. Gew. = 0,825 bei 20°) kocht und die filtrirte Lösung fünf bis sechs Wochen im Kolben stehen lässt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 244). — In ein Gemisch aus 600 ccm Alkohol (von 80%) und 30—40 ccm rauchender Salzsäure wird, im Laufe von drei bis vier Wochen, so viel fein pulverisirter Rohrzucker eingetragen als sich löst. Man filtrirt und lässt das Filtrat, im Dunkeln, an einem kühlen Orte vier bis sechs Wochen lang stehen, bis sich nicht mehr Krystalle ausscheiden. Man giefst nun die Flüssigkeit ab, übergiefst die Krystalle mit Alkohol von 90%, lässt 24 Stunden lang stehen und saugt dann die Krystalle ab. Die Krystalle werden hierauf, unter absolutem Alkohol zerrieben, der Alkohol nach 24 Stunden abgegossen und das Waschen mit absolutem Alkohol in derselben Weise wiederholt, bis alle Salzsäure entfernt ist. Schliefslich werden die Krystalle getrocknet, erst bei 30—40° und allmählich bei 100° (WORM MÜLLER, *J. pr.* [2] 26, 83). In gleicher Weise verfährt J. OTTO (*J. pr.* [2] 26, 91), nur verwendet er auf 600 ccm Alkohol (von 80%) blos 20 ccm rauchender Salzsäure, löst darin etwa 300 g Rohrzucker und hält, während des Lösens, die Temperatur der Lösung auf 25°. Um Glykose aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, kocht man sie mit etwas weniger Alkohol, als zum völligen Lösen erforderlich ist, filtrirt durch einen Wasserbadtrichter in einen Kolben, welcher sofort in kaltes Wasser getaucht wird.

Warzenförmige, krystallinische Massen, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (PASTEUR, *J.* 1856, 638). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in mikroskopischen Nadeln. Aus Holzgeist werden trikline Zwillingskrystalle erhalten (BREZINA, *J. pr.* [2] 21, 248). Wasserfreie Glykose krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch, wasserhaltige monoklin (BECKE, *M.* 10, 232). Scheidet sich auch aus koncentrirter wässeriger Lösung in wasserfreien Krystallen ab, besonders wenn reine Glykose angewendet wird (BEHR, *B.* 15, 1104; vgl. HESSE, *A.* 192, 172). Spec. Gew. = 1,54—1,57 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Zweimal weniger süfs als Rohrzucker. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 677,2 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 308); 673,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist von der Koncentration der (wässerigen) Lösungen abhängig. Enthalten 100 g Lösung p g wasserhaltiger Glykose, so ist bei 17,0°: $[\alpha]_D = 47,43^0 + 0,015\,534.p + 0,0_3 3883.p^2$ und für wasserfreie Glykose: $= 52,50^0 + 0,018\,796.p + 0,0_3 51683.p^2$ (TOLLENS, *B.* 17, 2238; vgl. *B.* 9, 487 u.

1531; SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 253). Für koncentrirte Lösungen gilt die Formel $p = 0{,}948.\alpha - 0{,}0032.\alpha^2$ bei 20°, wo α den Drehungswinkel für 200 mm Rohrlänge bezeichnet (LANDOLT, *B.* 21, 199). Eine Lösung mit 18,6211% wasserfreier Glykose hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 52{,}85°$. Das Drehungsvermögen ändert sich nur wenig in höherer Temperatur. Drehungsvermögen der Lösung in Aceton: PŘIBRAM, *M.* 9, 399; *B.* 21, 2601. Krystallisirter Traubenzucker verliert das Krystallwasser unter 100° unter Schmelzung und ist bei 110° wasserfrei. Wasserfreie Glykose schmilzt bei 146° (SCHMIDT, *A.* 119, 94). Oberhalb 174° verliert die Glykose Wasser und geht in Glykosan $C_6H_{10}O_5$ und dann in braun gefärbtes Caramel über. Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker.

Löslichkeit der Glykose (ANTHON, *J.* 1860, 507). 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 81,68 Thle. wasserfreie Glykose.

100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. =	0,837	0,880	0,910	0,950
lösen bei 17,5°	1,94	8,10	16,0	32,5
„ „ Siedehitze	21,7	136,7		

Thle. wasserfreier Glykose.

Spec. Gewicht der gesättigten wässerigen Glykoselösung bei 15° = 1,206 (ANTHON, *Wagner's Jahresb. der chem. Technol.* 1859, 359). — Spec. Gew. der wässerigen Glykoselösungen bei 15°:

100 Thle. Lösung halten Thle. wasserfreier Glykose:	5	10	15	20	25
Spec. Gew. =	1,0200	1,0406	1,0616	1,0831	1,1021

(POHL, *Gm.* 7, 757).

Spec. Gew. von Glykoselösungen bei 17,5°, die in 100 ccm Lösung g Gramme wasserfreier Glykose enthalten (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 96; vgl. TOLLENS, *B.* 9, 1535):

g	spec. Gew.:	g	spec. Gew.:	g	spec. Gew.:
1	1,00375	20	1,0762	40	1,1494
5	1,0192	25	1,0946	45	1,1680
10	1,0381	30	1,1130	50	1,1863
15	1,0571	35	1,1310	55	1,2040
				60	1,2218.

Glykose wird leicht oxydirt; sie reducirt Gold-, Silber-, Wismuth- und alkalische Kupferoxydlösungen. In letzterem Falle entstehen hauptsächlich Tartronsäure $C_3H_4O_5$ und ein Gummi (Dextrin?, wahrscheinlich schon in der verwandten Glykose vorhanden), daneben aber noch Ameisensäure, Essigsäure und andere Säuren (REICHARDT, *A.* 127, 147; CLAUS, *A.* 147, 114; *J. pr.* [2] 4, 63; FELSKO, *A.* 149, 356). Beim Kochen mit Wasser und Kupferoxydhydrat entstehen: CO_2, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycerinsäure (?) und Erythroglycerinsäure (?), aber keine Tartronsäure. Dieselben Produkte, und daneben noch Glykonsäure, entstehen beim Kochen von Glykose mit Wasser, $Cu(OH)_2$ und etwas Baryt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 651). Mit rothem Quecksilberoxyd und Barytwasser entsteht wesentlich Glykonsäure, neben etwas Ameisensäure und Glykolsäure (HERZFELD, *A.* 245, 32). Aus ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber als Spiegel ausgeschieden (Versilberung von Glas). Entzündet sich beim Zusammenreiben mit 6 Thln. Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 34, 88). Wird durch überschüssige Chamäleonlösung, namentlich in der Wärme, völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Wendet man weniger $KMnO_4$ an, so entstehen daneben Ameisensäure und Oxalsäure (SMOLKA, *M.* 8, 26). Zerfällt, beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser, völlig in CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). Beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten Ameisensäure (HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 44), Aldehyd und Akroleïn (?) auf (LIEBIG, *A.* 113, 16). Wird, bei Gegenwart von Soda, durch Ozon vollständig oxydirt zu CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 125, 211). Bei der Elektrolyse einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Glykose entstehen Ameisensäure, Zuckersäure und Trioxymethylen (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 321). Giebt mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, eine Verbindung. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Zuckersäure und Oxalsäure. Leitet man in eine wässerige Glykoselösung Chlor und setzt dann Silberoxyd hinzu, so entstehen Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ und Zuckersäure (HERZFELD, *A.* 220, 358). Mit Ag_2O allein entsteht Glykolsäure. Wendet man eine mit NaOH versetzte ammoniakalische Silberlösung an, so erfolgt die Oxydation der Glykose wesentlich nach der Gleichung: $C_6H_{12}O_6 + 6Ag_2O = 6CH_2O_2$ (Ameisensäure) + 12Ag. Daneben wird etwas Oxalsäure gebildet (TOLLENS, *B.* 16, 921). Auch durch den Pilz Bacterium aceti wird Glykose zu Glykonsäure oxydirt.

Wasserfreie Glykose löst sich in (1½ Thl.) kalter Schwefelsäure unter Bildung von

Dextrinschwefelsäure (PELIGOT, *A.* 30, 79; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 7, 474): erwärmt man das Gemisch auf 60°, so entsteht „künstliches Dextrin", welches auch durch Destillation von Glykose mit verd. HCl, im Vakuum, bei 100° gebildet wird. Beim Kochen von Dextrinschwefelsäure (durch Zusammenreiben von Glykose mit Vitriolöl, in der Kälte, bereitet) mit Alkohol, scheidet sich ein Dextrin $C_6H_{10}O_5$ aus, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und rechtsdrehend ist ($\alpha_j = +123°$) (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 746). Glykose verkohlt beim Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, wobei CO und CO_2 entweichen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen dunkelgefärbte Huminsubstanzen (MALAGUTI, *A.* 17, 61), sehr wenig Lävulinsäure und Ameisensäure. Gröfsere Mengen an diesen beiden Produkten erhält man durch Kochen von Glykose mit verd. Salzsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Glykose in absolutem Alkohol entsteht Diglykose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Glykose bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder mit Baryt. In letzterem Falle entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glycinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Beim Erhitzen mit Barythydrat, im Rohr auf 240°, werden Essig-, Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzkatechin und Protokatechusäure (GAUTIER, *Bl.* 31, 530). Entwickelt, beim Destilliren mit Kalkhydrat, Phoron und Metaceton (LIÈS, *A.* 100, 353). Beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser entsteht Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen von Glykose mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° entstehen, neben anderen Produkten, α-Glykosin $C_6H_8N_2$ und β-Glykosin $C_7H_{10}N_2$. Bei Gegenwart von Glykose werden Eisenoxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde nicht durch Alkalien gefällt. 1 Mol. Glykose vermag 5 At. Kupfer in Lösung zu halten (SALKOWSKI, *J. Th.* 1872, 24). Verhalten von Glykose gegen $Cu(OH)_2$ und Kupfersalze: WORM MÜLLER, HAGEN, *J. Th.* 1880, 62—65. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Glykoselösungen entstehen: Mannit, Weingeist, Isopropylalkohol, Hexylalkohol und Milchsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 88). Die Milchsäure wird durch die Wirkung des Alkalis hervorgebracht, denn nach HOPPE (*B.* 4, 346) erhält man Milchsäure, neben wenig Brenzkatechin, Ameisensäure u. a., beim Erhitzen von 500 g Glykose mit 1/2 l Natronlauge (gleiche Vol. Lauge vom spec. Gew. = 1,34 und Wasser) auf 96°. Bei 24stündigem Stehen eines Gemisches von 20 g Glykose, 200 ccm H_2O und 40 g KOH bei 35—40° geht die Hälfte der Glykose in Milchsäure über, die andere Hälfte in eine nicht flüchtige, in Aether unlösliche Säure, die sich in Alkohol löst und ein amorphes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Baryumsalz liefert (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 498). Dem Kali analog wirken Natron, Tetramethyliumhydrat und Neurin, aber nicht NH_3 und auch nicht Alkalicarbonate. Eine alkalische Glykoselösung zersetzt sich, bei Luftzutritt, an der Sonne in Alkohol, CO_2, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (DUCLAUX, *Bl.* 47, 385). Beim Eintragen von KOH in geschmolzene Glykose entsteht Acetol $CH_3.CO.CH_2(OH)$. Glykose liefert mit Chloral zwei Verbindungen $C_8H_{11}Cl_3O_6$ (S. 1049). Glykose verbindet sich, unter Wasseraustritt, mit Anilin. Giebt mit p-Diazobenzolsulfonsäure die Aldehydreaktion, nicht aber die Reaktion mit Fuchsin und schwefliger Säure. — Wird durch Hefe in Alkoholgährung versetzt. Hierbei zerfällt die Hauptmenge der Glykose in CO_2 und Alkohol. Daneben entstehen Fuselöl (Isoamylalkohol und Homologe), Bernsteinsäure und Glycerin (PASTEUR, *A. ch.* [3] 58, 323). In Gegenwart von faulem Käse und einer Base (Kreide, Zinkweifs, Eisenfeile), welche die freiwerdende Säure abstumpft, unterliegt Glykose der Milchsäuregährung, die schliefslich in Buttersäuregährung übergeht. In Gegenwart von Kreide und Hefewasser bewirkt der Pilz Mycoderma aceti die Bildung von Glykonsäure.

Nachweis und Bestimmung der Glykose. 1. Mit Kupferoxyd. 1 Mol. wasserfreier Glykose reducirt, in einprocentiger Lösung, 5,26 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 5,055 Mol. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, muss stets möglichst die gleiche Koncentration eingehalten werden. Die Lösung der Glykose sei eine einprocentige. (FAULENBACH [*H.* 7, 515] empfiehlt eine Glykoselösung von 0,1—0,2%). In einer Schale mischt man gleiche Volume Kupfervitriollösung (= 35,244 g Kupfer in 2 l) und frisch bereitete, alkalische Seignettesalzlösung (173 g Salz, 400 ccm Wasser, 100 ccm Natronlauge, enthaltend 516 g NaOH im Liter), erhitzt zum Kochen, giefst 50 ccm Glykoselösung hinzu, kocht zwei Minuten lang und filtrirt durch ein grofses Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft, in immer engeren Grenzen, wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch kupferhaltiges Filtrat resultirt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 254). H. SCHIFF (*A.* 112, 369) empfiehlt, die Lösungen von Kupfervitriol und Seignettesalz heifs zu vermischen und das ausgefällte Kupfertartrat mit kaltem Wasser zu waschen und dann bei 100° zu trocknen. Durch Auflösen von jedesmal x g dieses Salzes in 34 1/7-x ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,006) erhält man eine Lösung, von der 1 ccm = 5 mg Glykose ist. Nach ALLIHN (*J. pr.*

[2] 22, 55; *Fr.* 22, 451) bereitet man eine Kupferlösung mit 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm H_2O und eine Weinsäurelösung durch Auflösen von 173 g Seignettesalz, 125 g KOH und Wasser bis zu 500 ccm. Je 30 ccm Kupferlösung und Seignettesalzlösung werden gemischt, zum Kochen erhitzt und 25 ccm der (höchstens einprocentigen) Zuckerlösung zugesetzt. Man kocht auf, filtrirt das Kupferoxydul auf einem Asbestfilter, glüht es im Wasserstoffstrome und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge x mg, so ist das Gewicht der Glykose $Y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0_3 7576 . x^2$. Tabellen zur Ermittelung des Glykosegehaltes aus dem Gewichte des erhaltenen Kupfers: *Fr.* 22, 449. Für die Bestimmung von Glykose, in Gegenwart von Rohrzucker, empfiehlt Ost (*Fr.* 29, 638) eine Lösung von 23,5 Kupfervitriol, 100 g $KHCO_3$ und 250 g K_2CO_3 in 1 l Wasser. Mit dieser Lösung muss die Glykoselösung 10 Min. lang gekocht werden; 0,050 g wasserfreier Glykose scheiden dann 0,1655 g Kupfer aus.

Verhalten von Glykose gegen Kupfertartrat + Natron: Degener, *Fr.* 22, 444.

2. Mit Quecksilbersalzen. Eine mit Natronlauge versetzte Cyanquecksilberlösung (Knapp'sche Lösung wird, beim Kochen mit Glykose, zu metallischem Quecksilber reducirt. 1 Thl. wasserfreie Glykose reducirt 4 Thle. Cyanquecksilber (Knapp, *A.* 154, 252). Statt $Hg(CN)_2$ wendet man besser Jodquecksilber an. 18 g HgJ_2 werden in 25 g KJ und Wasser gelöst, 80 g KHO hinzugegeben und mit Wasser auf 1 l verdünnt. 40 ccm dieser (Sachsse'schen) Lösung (= 0,1342 g Glykose; Sachsse, *J.* 1877, 1087) erhitzt ma in einer Schale zum Kochen und lässt, aus einer Bürette, die Glykoselösung zutropfen, bis alles Quecksilber reducirt ist. Um dies zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung zu einer Lösung von $SnCl_2$ in Natronlauge. Solange noch gelöstes Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Niederschlag (Sachsse, *Fr.* 16, 121). Um genaue Resultate zu erhalten, verdünnt man die Cyanquecksilberlösung so weit, dass 100 ccm derselben 50 mg Glykose entsprechen, und giefst die Glykoselösung, welche 0,1—1% Glykose enthalten darf, allmählich in die Cyanquecksilberlösung (Worm Müller, Otto, *J. pr.* [2] 26, 85, 95). Soxhlet (*J. pr.* [2] 21, 300) ermittelte die Bedingungen, unter welchen die Titration mit Quecksilberlösung zuverlässige Resultate liefert. Hagen (*Fr.* 17, 381) empfiehlt, eine mit NaCl versetzte Lösung von Quecksilberoxydacetat mit Glykose zu kochen und den Niederschlag von Calomel zu wägen. 2 Mol. Glykose reduciren 9 Mol. HgO, oder 1 g Glykose reducirt 5,4 g HgO und liefert 5,88 g Hg_2Cl_2. Zur Bestimmung von Glykose in rohem Stärkezucker und im Wein ist diese Methode ungeeignet, weil jene Stoffe Beimengungen enthalten, welche auch reducirend wirken. In solchen Fällen kann nur Fehling'sche Lösung angewendet werden (Haas, *Fr.* 22, 220).

3. Mit Wismuthoxyd. Kocht man Glykose mit Sodalösung und setzt etwas basisches Wismuthnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismuth (Böttger, *J.* 1857, 609; Bruecke, *Fr.* 15, 101). Verfahren von Maschke, *Fr.* 16, 425; Nylander, *Fr.* 23, 440; vgl. Francqui, Vyvere, *Fr.* 5, 263.

4. Erwärmt man eine mit etwas Natron versetzte Glykoselösung auf 90°, giebt ein paar Tropfen Pikrinsäurelösung (1 : 250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht eine rothe Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (Braun, *Fr.* 4, 187). Lävulose und Milchzucker geben die gleiche Reaktion, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

5. Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigolösung wird, beim Kochen mit Glykose, entfärbt (Mulder). Die Reaktion ist weniger empfindlich, als jene mit Fehling'scher Lösung (Neubauer, *Fr.* 1, 378).

6. Eine alkalische (intensiv grüngelb gefärbte) Lösung von rothem Blutlaugensalz wird, beim Kochen mit Glykose, entfärbt, weil sich gelbes Blutlaugensalz bildet (Gentele, *J.* 1859, 698; Stahlschmidt, *B.* 1, 141).

7. Eine wässerige Glykoselösung scheidet, beim Erwärmen mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin, das in Wasser fast unlösliche Phenylglykosazon aus (E. Fischer, *B.* 17, 580; vgl. übrigens Jaksch, *Fr.* 24, 478; Grocco, *Fr.* 24, 478). Diese Reaktion ist besonders geeignet zum Nachweise von Glykose im Harn. 10 ccm Harn werden mit 2 Messerspitzen voll salzsauren Phenylhydrazins und 3 Messerspitzen Natriumacetat 1 Stunde lang ins Wasserbad gestellt, und der erhaltene Niederschlag unter dem Mikroskope untersucht. Bei Gegenwart von Glykose entdeckt man darin die gelben Nadeln des Phenylglykosazons (Jaksch, *H.* 14, 379; Hirschl, *H.* 14, 383).

Charakteristisch ist das Diphenylhydrazon, das sich bildet bei zweistündigem Kochen (oder 2—3tägigem Stehen) von Glykose mit Diphenylhydrazin und Alkohol. Man fällt das Hydrazon durch Aether (Stahel, *A.* 258, 245).

8. Eine alkalische Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure wird durch Glykose ebenso roth gefärbt wie durch Aldehyde (s. S. 910) (Penzoldt, E. Fischer, *B.* 17, 657). Absorptionsspektrum dieser rothen Lösung: Petri, *H.* 8, 293.

9. Man übergiefst $^1/_2$—1 ccm der Glykoselösung mit zwei Tropfen einer alkoholischen α-Naphtollösung (von 15—20 $^0/_0$), schüttelt und giefst das einfache bis doppelte Vol. Vitriolöl hinzu und schüttelt um. Die Lösung färbt sich dann tief violett. Empfindliche Reaktion, die auch in Gegenwart von Rohrzucker, Fruchtzucker, Milchzucker und Maltose eintritt, nicht aber mit Inosit, Mannit, Melanpyrit und Quercit. Glykoside zeigen die Reaktion nach einiger Zeit, weil das Vitriolöl aus ihnen Glykose abspaltet und daher auch die Kohlehydrate (Stärke, Dextrin, Cellulose u. s. w.) (MOLISCH, *M.* 7, 198).

10. Versetzt man eine Zuckerlösung mit zwei Tropfen einer alkoholischen Thymollösung (von 15—20$^0/_0$) und dann mit überschüssigem Vitriolöl, so färbt sich die Lösung zinnober-rubinkarminroth und, nach dem Verdünnen mit Wasser, karminroth (MOLISCH). Die Reaktion tritt in allen denselben Fällen, wie in jener mit α-Naphtol auf.

11. Man schüttelt die Glykoselösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge, wobei Benzoësäureester entstehen (BAUMANN, *B.* 19, 3219).

12. Nachweis von Glykose mit Bleizucker und NH_3: RUBNER, *Fr.* 24, 477, 603.

Reaktion auf Dextrose und Dextrose liefernde Kohlehydrate. Dieselben liefern, beim Eindampfen mit 4—5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) Zuckersäure (vgl. GANS, TOLLENS, *A.* 249, 224).

Quantitative Bestimmung durch Gährung (Bestimmung der CO_2): JODLBAUER, *Fr.* 28, 625.

Bestimmungen von Zucker und Säure in Früchten: FRESENIUS, *A.* 101, 219; BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233, in 43 verschiedenen Aepfelsorten: TRUELLE, *Bl.* 27, 401.

Verbindungen der Glykose: Natriumglykosat $C_6H_{11}O_6Na$. *D.* Durch Fällen einer Lösung von Glykose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 1871). — Aeufserst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter 100° 2 Mol. Wasser und hinterlässt braunes, amorphes $C_6H_7O_4.Na$. — $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.) NaCl und (2 Mol.) Glykose (CALLOUD; BRUNNER, *A.* 14, 316; 31, 195; ERDMANN, LEHMANN, *A.* 28, 334; PELIGOT, *A.* 30, 72). Beim Verdunsten von diabetischem Harn. — Krystallisirt, bei gewöhnlicher Temperatur, in grofsen Krystallen des rhombischen (PASTEUR, *J.* 1850, 534; *J.* 1856, 641), des hexagonalen Systems (KOBELL, *J. pr.* 28, 489; *J.* 1856, 642; SCHABUS, *J.* 1854, 620). Spec. Gew. = 1,56—1,58 (HUNT, *J.* 1855, 672), = 1,55—1,59 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17). 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 20°; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, *J.* 1862, 472). — $C_6H_{12}O_6 + NaCl + {}^1/_2 H_2O$. Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigten, diabetischen Harns erhielt STÄDELER (*J.* 1854, 621) verschiedene Doppelsalze, am meisten die Verbindung aus gleichen Molekülen. Doch scheint auch eine Verbindung $C_6H_{12}O_6 + 2NaCl$ zu existiren. — $2C_6H_{12}O_6 + NaBr$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 129, 286). — $C_6H_{12}O_6 + NaBr$. *B.* Beim Zersetzen von Natriumglykosat mit alkoholischer Bromlösung (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 872). — Blätterige Krystalle. — $C_6H_{12}O_6 + CaO$. *D.* Durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glykose mit Alkohol (SOUBEIRAN, *Gm.* 7, 761). Man versetzt 500 g einer Invertzuckerlösung (spec. Gew. = 1,035) bei 20—25° mit 12—15 g gelöschtem Kalk, filtrirt rasch und kühlt das Filtrat auf 0° ab (PELIGOT, *J.* 1880, 1018). Formel: $C_6H_{12}O_6 + Ca(OH)_2 + H_2O$ (P.). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,73 Thle. (P.). — $4C_6H_{12}O_6 + 3BaO$. *D.* Wie die Kalkverbindung (PELIGOT, *A.* 30, 73; SOUBEIRAN). — $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$. In Wasser leicht lösliches Pulver (MAYER, *A.* 83, 138). — $C_6H_{12}O_6.2ZnO + 3H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt (CHAPMAN, *Soc.* 55, 577). — $C_6H_8O_6.Pb_2$. *B.* Beim Fällen von Glykose mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (SOUBEIRAN). Ist $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.2PbO$ zusammengesetzt (PELIGOT, *A.* 30, 73; STEIN, *A.* 30, 84). — $C_6H_{12}O_6.Cr_2O_3 + 4H_2O$. Amorph: unlöslich in Wasser und Alkohol (CHAPMAN, *Soc.* 59, 324). — $2C_6H_{12}O_6.3Fe_2O_3 + 3H_2O$. Orangerother, amorpher Niederschlag (CHAPMAN). — $C_6H_{12}O_6.2NiO + 3H_2O$. Hellgrüner, amorpher Niederschlag (CH.). — $C_6H_{12}O_6.5CuO$. Mengt man ein Gemisch von 10 Mol. Glykose, 5 Mol. Kupfersulfat und 10 Mol. NaOH, so entsteht ein Niederschlag, der alles Kupfer und alle Glykose der Lösung enthält. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und scheidet, beim Erwärmen, alles Kupfer als Cu_2O aus (SALKOWSKI, *Fr.* 12, 98). — $C_6H_{12}O_6.4CuO$ (SALKOWSKI, *H.* 3, 79). — $C_6H_6Cu_3O_6 + 2H_2O$. *D.* Man löst 2 Thle. Glykose und 6 Thle. Aetzkali in Wasser, fügt Kupferacetat hinzu, solange der Niederschlag sich löst, filtrirt und fällt das Filtrat mit 200 g starken Alkohols (FILETI, *B.* 8, 441). — Blaue Flocken, löslich in Wasser und Alkalien.

Glykose und Ammoniak. 1. α-**Glykosin** $C_6H_8N_2$. *B.* Entsteht, neben β-Glykosin, bei 30—40stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 3 Thln. Glykose mit 5 Thln. wässerigem Ammoniak (von 25$^0/_0$) (TANRET, *Bl.* 44, 103). Man schüttelt den gebildeten Syrup mit $CHCl_3$ und dann das Chloroform mit Schwefelsäure (von 10$^0/_0$), bis die wässe-

rige Schicht, nach dem Schütteln mit dem Chloroform, kräftig sauer reagirt. Man verdunstet nun die Chloroformlösung im Wasserbade und fraktionnirt den Rückstand. — Flüssig. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,038 bei 0°. Dampfdichte = 3,8. Schwache Base; wird der sauren Lösung durch $CHCl_3$ entzogen. — $C_6H_8N_2.HCl$. Sehr zerfliefsliche Krystalle. — $C_6H_8N_2.AuCl_3$. Kanariengelber Niederschlag.

Jodäthylat $C_6H_8N_2.C_2H_5J$. Perlmutterglänzende Krystalle (TANRET).

2. **β-Glykosin** $C_7H_{10}N_2$. *B.* Siehe α-Glykosin (TANRET, *Bl.* 44, 104). — Flüssig. Siedep.: 160°; spec. Gew. = 1,012 bei 0°. Verhält sich wie α-Glykosin.

Eine bei 170—171° siedende giftige Base $C_7H_{10}N_2$ (identisch mit β-Glykosin) findet sich im Fuselöle aus Melassen (MORIN, *Fr.* 29, 351).

3. **Basen** $C_6H_{13}NO_5$. a. ***Glykosamin*** $CHO.CH(NH)_2.[CH.OH]_3.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Chitin mit konc. HCl (LEDDERHOSE, *H.* 2, 214). $2C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6H_2O = 4C_6H_{13}NO_5 + 3C_2H_4O_2$ (Essigsäure). — *D.* Man kocht die mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, behandelten Hummerscheeren und Hummerpanzer mit koncentrirter Salzsäure, bis sich Krystalle von salzsaurem Glykosamin bilden, kühlt rasch ab, bringt die Krystalle auf die Filterpumpe und krystallisirt sie aus Wasser um (LEDDERHOSE, *H.* 4, 141; TIEMANN, *B.* 17, 213). Dem Präparat haftet zuweilen noch Gyps an. — Das freie Glykosamin wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, die wässerige Lösung reagirt neutral. Sie wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt Silber-, Kupfer- und Wismuthlösungen ganz wie Glykose, und zwar reducirt 1 Mol. Glykosamin genau so viel Cu wie 1 Mol. Glykose. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, einen Körper $C_6H_{12}O_6$ (?), der kaum süfs schmeckt, Kupferoxyd reducirt, aber nicht mit Hefe gährt. Derselbe wird aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches Kali gefällt. Beim Kochen von Glykosamin mit Kalilauge entstehen NH_3, etwas Milchsäure und Brenzkatechin. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Mit Phenylhydrazin entsteht Phenylglykosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. — Verbindet sich mit Basen; aus der koncentrirten, wässerigen Lösung wird durch alkoholisches Kali ein Kalisalz gefällt. — $C_6H_{13}NO_5.HCl$. Monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; die wässerige Lösung ist stark rechtsdrehend; das Drehungsvermögen wächst mit steigender Koncentration der Lösung. $[\alpha]_D$ = 67,6—70,2° (L.); 70,6—74,6° (T., *B.* 19, 52). — $C_6H_{13}NO_5.HBr$. Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 19, 156) Prismen (TIEMANN, *B.* 19, 51). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D$ = 55,21 + 0,053 053.q (q = Procentmenge an Wasser) (LANDOLT, *B.* 19, 156).

b. ***Isoglykosamin*** $NH_2.CH_2.CO.[CH.OH]_3.CH_2.OH$. *B.* 1 Thl. Phenylglykosazon, suspendirt in einem Gemisch aus 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser, zerfällt, beim allmählichen Eintragen von $2^1/_2$ Thln. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig, in Isoglykosamin, NH_3 und Anilin (E. FISCHER, *B.* 19, 1921). $C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + H_6 = C_6H_{13}NO_5 + NH_3 + 2C_6H_5.NH_2$. Man hält die Temperatur des Gemisches auf 40—50°, fällt, nach beendeter Reaktion, das Zink durch H_2S und verdunstet das Filtrat im Vakuum bei höchstens 50°. Der erhaltene Syrup wird in Alkohol gelöst und, durch Aether, Isoglykosaminacetat gefällt. Man wandelt das Acetat in das Oxalat um und zerlegt dieses durch Kalk. — Syrup. Wird aus der Lösung in Alkohol, durch Aether, gefällt. Reducirt FEHLING'sche Lösung u. s. w. wie Glykose. Die Lösung der Salze färbt sich, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien, sehr rasch gelb und entwickelt NH_3. Verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin zu Phenylglykosazon. Wird von salpetriger Säure in Lävulose übergeführt. Die Lösungen der Salze sind linksdrehend.

Acetat $C_6H_{13}NO_5.C_2H_4O_2$. Feine Nadeln. Bräunt sich bei 135° und schmilzt unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat $C_6H_{13}NO_5.C_2H_2O_4$. Wird aus der wässerigen Lösung des Acetats, durch Oxalsäure und Alkohol, gefällt. Krystallinisch. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 140—145°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol.

c. ***α-Akrosamin.*** *B.* Beim Behandeln von α-Phenylakrosazon mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2573). — Gleicht dem Glykosamin. Optisch inaktiv. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung. Bräunt sich, beim Kochen mit Alkalien, unter Abgabe von NH_3. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu α-Phenylakrosazon. Mit HNO_2 entsteht ein syrupförmiger Zucker. — Oxalat $(C_6H_{13}NO_5)_2.C_2H_2O_4$.

Glykosoxim $C_6H_{12}O_5:N.OH$. *B.* Bei dreitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Glykose und reinem $NH_2.OH$ (dargestellt aus Hydroxylaminsulfat und Baryt) (JACOBI, *B.* 24, 697). — Mikroskopische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 136—137° (JACOBI); 135° (WOHL, 24, 995). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlös-

lich in Aether. Für eine 9,37procentige Lösung ist $[\alpha]_D = 2,2^0$. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Schmeckt schwach süfs. Beim Abdampfen mit konc. Kalilauge wird Blausäure abgespalten.

Nitroglykose. *B.* Beim Behandeln von Glykose mit Salpeterschwefelsäure (LEA, *Z.* 1868, 532). — Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aetheralkohol.

Glykoseschwefelsäure $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3$ (?). *B.* Beim Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glykose in $1^1/_2$ Thln. kaltem Vitriolöl (PELIGOT, *A.* 30, 79). — Sehr unbeständig; zerfällt, beim Erwärmen, leicht in Glykose und Schwefelsäure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich. — $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3.4PbO$ (?). *B.* Beim Fällen der Lösung eines löslichen Salzes mit Bleiessig.

Glykosetrischwefelsäure $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9O_3(HSO_4)_3$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer wässerigen Lösung von Glykosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 26). — Die Salze gleichen ganz denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. — $Ba_3(C_6H_9S_3O_{15})_2 + 2H_2O$.

Glykosetetraschwefelsäure $C_6H_{12}S_4O_{18} = C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *B.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$ scheidet sich bei einigem Stehen einer Lösung von Glykose, Dextrin, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in $OH.SO_2Cl$ aus (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 18). Entsteht auch bei der Einwirkung von $ClSO_3H$ auf Gallisin (?) (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2457). — Dieses Chlorid bildet viereckige Prismen. Es ist stark rechtsdrehend, sehr zerfliefslich und löst sich, unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von HCl und H_2SO_4, in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird Glykose regenerirt. Behandelt man das Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die sehr unbeständige Glykosetetraschwefelsäure, deren Salze amorph, in Wasser äufserst leicht löslich und in Alkohol unlöslich sind.

Glykosephosphorsäure $C_6H_{12}O_6.HPO_3$. *B.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Helicin (AMATO, *B.* 4, 413). — $Na_2.C_6H_{11}PO_9$. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether — $Pb_2.C_6H_9PO_9$. — $PbO(C_6H_{11}PO_8)_2$.

Glykosediacetat $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Glykose mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt (siehe Triacetat) ist Diacetat. — Hellgelb, amorph. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Glykose mit $2^1/_2$ Thln. Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das Produkt wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Hierbei löst sich nur das Triacetat. — Amorph, bitter schmeckend. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Giebt, beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160°, eine feste, amorphe Masse von Oktacetyldiglykose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (s. unten).

Pentacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5$. *B.* Man trägt 5 g pulverisirte Glykose in ein fast kochend heifses Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengrofsen Stückchen $ZnCl_2$ ein und kocht 10 Minuten lang (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1464). Man verjagt das Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand zweimal mit Alkohol und krystallisirt ihn dann aus wenig heifsem Alkohol um. Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, dann mit Essigsäure gewaschen und endlich viermal aus kochendem, absol. Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Die Lösung in $CHCl_3$ ist stark rechtsdrehend.

Acetochlorhydrose $C_{14}H_{19}ClO_9 = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$. *B.* Beim Uebergiefsen von (1 Mol.) wasserfreier, fein gepulverter Glykose mit (5 Mol.) Acetylchlorid. Das Produkt wird in $CHCl_3$ aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann verdampft (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 363). Bei Anwendung von 10 g Glykose ist eine 48stündige Einwirkung erforderlich (MICHAEL, *Am.* 1, 306). — Halbflüssig. Krystallisirt zuweilen. Destillirt im Vakuum theilweise unzersetzt. Bitter schmeckend. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, wenig löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Rechtsdrehend. Giebt an alkoholische Silberlösung alles Chlor ab. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser, Glykose. Liefert mit Kaliumsalicylaldehyd Helicin. Verhalten gegen NH_3, Natriumalkoholat u. s. w.: MICHAEL, *Am.* 1, 311.

Acetonitrose $C_{14}H_{19}NO_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$. *B.* Beim Eintragen von Acetochlorhydrose in 15—20 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung, nach mehreren Stunden, mit Eiswasser (COLLEY, *J.* 1873, 833). — Schiefe Prismen oder grofse, rhombische Tafeln (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.: 145°. Spec. Gew. = 1,3478 bei 18°. Rechtsdrehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$. *B.* Aus Glykose oder Rohrzucker und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Distearat $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *B.* Aus wasserfreier Glykose und Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Wachsartig. Löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Acetessigesterglykose $C_6H_{10}O_3.C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Eintragen von Acetessigsäureäthylester in eine kalte, koncentrirte, eisessigsaure Glykoselösung (H. SCHIFF, *A.* 244, 27). — Gleicht der Acetaldehydglykose.

Glykosediweinsäure $C_{14}H_{18}O_{15}$. *B.* Aus Rohrzucker und Weinsäure (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 295). — $C_{14}H_{16}O_{15}.Ca + H_2O$.

Glykosetetraweinsäure $C_{22}H_{26}O_{25}$. *V.* In den reifen Trauben (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 78). — *D.* Durch ein- bis zweitägiges Erhitzen gleicher Theile Glykose und Weinsäure auf 120°. — $C_{22}H_{22}O_{25}.Mg_2 + 2MgO + 5H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{22}O_{25}.Ca_2 + 2H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{24}O_{25}.Pb$ (bei 110°).

Glykosan $C_6H_{10}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glykose auf 170° (GÉLIS, *J.* 1860, 510). — Farblos. Kaum süſs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol (*J.* 1862, 472). Nicht gährungsfähig. Geht, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Glykose über.

Glykosandiäthyläther $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8(C_2H_5)_2O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Aethylbromid und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 103). — Flüssig, fast unlöslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Weingeist.

Diglykose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *B.* Beim Sättigen einer durch Eis gekühlten Lösung von Glykose in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgase. Die Lösung wird erhitzt, dann im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet, der Rückstand mit etwas Baryt gesättigt, wiederholt in Alkohol (94%) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich mit Aether gewaschen (GAUTIER, *J.* 1874, 883). — Sehr hygroskopisches Gummi, leicht löslich in Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; nicht gährungsfähig. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der sehr süſs schmeckt, CuO reducirt, aber nur sehr schwer gährt.

Oktacetyldiglykose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *B.* Aus Glykosetriacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). — Schmelzp.: 39—40°; spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). Fast unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,870 und bei 10° 0,946 Thle. (D.). Giebt beim Verseifen Diglykose. — Durch Erwärmen von Glykose mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° erhielt (FRANCHIMONT, *B.* 12, 1940):

Oktacetyldiglykose, die in blumenkohlartigen Gruppen (aus Aether) krystallisirte, stark rechtsdrehend war und sich leicht in Aether löste. Schmelzp.: 134° (HERZFELD, *B.* 13, 266; ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1466).

Verbindungen von Glykose mit Aldehyden und Ketonen (H. SCHIFF, *A.* 244, 22).

Acetaldehydglykose $C_2H_4O.C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Eintragen von Paraldehyd in eine kalte, koncentrirte, eisessigsaure Lösung von Glykose. — Amorph, zerflieſslich. Unlöslich in absol. Alkohol und Aether. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt.

Verbindungen $C_8H_{11}Cl_3O_6$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von gleichen Theilen Chloral und wasserfreier Glykose entstehen zwei isomere Körper $C_8H_{11}Cl_3O_6$, die beide rechtsdrehend sind und FEHLING'sche Lösung reduciren (HEFFTER, *B.* 22, 1051). Man löst in heiſsem Alkohol, fällt durch viel heiſses Wasser harzige Beimengungen und verdunstet die filtrirte Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und zum Krystallisiren gestellt. Zuerst krystallisirt die α-Verbindung aus. Die beiden Verbindungen können auch durch Aether getrennt werden (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 9, 17).

a. ***α-Verbindung.*** Dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 230°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Aether. Sublimirbar. Das Acetylderivat schmilzt bei 81°. Mit rauch. Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Wird von heiſser konc. Salpetersäure nicht angegriffen. Nicht giftig.

b. ***β-Verbindung.*** Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 168° (H.); 185° (H., R.). 100 Thle. Wasser von 18,6° lösen 0,65 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmeckt bitter. Liefert ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat. Giftig.

Furfurolglykose $C_5H_4O_2.C_6H_{12}O_6$. Bildung und Verhalten wie bei Acetaldehydglykose.

Rautenölglykose $C_{11}H_{22}O.C_6H_{12}O_6$. *B.* Wie bei Acetaldehydglykose.

Glykoson $C_6H_{10}O_6$. *B.* Beim Eintragen von 10 g Phenylglykosazon in 100 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (E. FISCHER, *B.* 22, 88). $C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O = C_6H_{10}O_6 + 2C_6H_5.N_2H_3$. Man erwärmt rasch auf 40°, erhitzt 1 Minute lang auf 40°, kühlt dann auf 25° ab und filtrirt nach 5—10 Minuten ab, bis eine Probe sich in viel Wasser bis auf einige Flocken löst. Man bringt nun das Produkt in ein Kältegemisch, saugt nach $^1/_4$ Stunde das gefällte Phenylhydrazinsalz ab, wäscht den Niederschlag mit wenig konc. HCl und verdünnt das Filtrat mit 1 l Wasser. Man neutralisirt die Lösung, in der Kälte, mit $PbCO_3$, kühlt die Lösung auf 0° ab und versetzt mit Barytwasser, bis die Lösung auch nach $^1/_4$ Stunde deutlich alkalisch reagirt. Man filtrirt, zerlegt den gewaschenen Niederschlag durch H_2SO_4. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch $BaCO_3$ entfernt. die Lösung verdunstet und der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen. — Syrup, der in der Kälte amorph erstarrt. Löst sich in absol. Alkohol und wird daraus, durch Aether, in Flocken gefällt. Schwach linksdrehend. Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Blausäure und mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit HCl entstehen CO_2 und eine kleine Menge Lävulinsäure. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Lävulose reducirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Furfurol. Gährt nicht mit Hefe.

H H OH H

2. ***l-Glykose*** OH.CH₂ . C . C . C . C . CHO. *B.* Durch Reduktion einer heifsen,

OH OH H OH

stets sauer gehaltenen, Lösung von l-Glykonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 23, 2618). — Zu Warzen vereinigte Prismen (aus Holzgeist + Alkohol). Schmelzp.: 141—143°. $[\alpha]_D = -51,4°$. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. Vergährt nicht mit Bierhefe.

3. ***i-Glykose*** $C_6H_{12}O_6$. *B.* Aus d- + l-Glykose oder durch Reduktion von i-Glykonsäure mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 23, 2660). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol. Vergährt mit Bierhefe zur Hälfte.

8. Gulose $CHO[CH.OH]_4.CH_2.OH$.

H OH H H

1. ***d-Gulose*** OH.CH₂ . C . C . C . C . CHO. *B.* Beim Behandeln einer sauer gehal-

OH H OH OH

tenen Lösung des Anhydrides der d-Gulonsäure $C_6H_{12}O_7$ mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 526). — Syrup. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

OH H OH OH

2. ***l-Gulose*** OH.CH₂ . C . C . C . C . CHO. *B.* Durch Reduktion einer stets sauer

H OH H H

gehaltenen Lösung von l-Gulonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 24, 532). — Syrup. Schmeckt süfs. Nicht gährungsfähig. Geht durch Reduktion in l-Sorbit über.

9. Inosit $C_6H_6(OH)_6$.

1. ***i-Inosit (Phasaeomannit, Hexaoxyhexahydrobenzol, Dambose)*** $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$. *V.* Im Muskelfleische (SCHERER, *A.* 73, 322), namentlich im Herzmuskel (SOKOLOW, *A.* 81, 375), in der Lunge, den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, *A.* 99, 289). Im Ochsengehirn (10 g aus 50 Pfund Gehirn) (MÜLLER, *A.* 103, 140). Vorkommen in Vögeln, Cephalopoden u. s. w.: KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 343. Im Menschenharn bei Morbus Brightii (CLOËTTA) und im Harn Gesunder bei übermäfsiger Wasserzufuhr (STRAUSS, KÜLZ, *Fr.* 16, 135). In den grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von Phaseolus vulgaris) (VOHL, *A.* 99, 125); in den grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse, in den unreifen Früchten der Linse und Acacie, in den Sprossen der Kartoffeln, in dem grünen Kraut und den unreifen Beeren des Spargels u. s. w. (MARMÉ, *A.* 129, 222). In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, *J.* 1868, 800; 50 Pfund Blätter liefern 10 g Inosit). Im Traubensafte (HILGER, *A.* 160, 334). Im jungen Weinlaub, aber nicht in den während des Herbstes gesammelten Blättern (NEUBAUER, *Fr.* 12, 45). In den Walnussblättern (TANRET, VILLIERS, *A ch.* [5] 23, 389). Als Monomethyläther im Borneo-Kautschuk und als Dimethyläther im Gabon-Kautschuk (GIRARD, *Z.* 1869, 66; *J.* 1873, 834; MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 570). — *D.* Aus Fleisch. Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenlunge u. s. w. mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Bleizucker, filtrirt und fällt nun

den Inosit durch Bleiessig aus. Der Niederschlag wird unter Wasser mit H_2S zerlegt, die wässerige Lösung koncentrirt und mit Alkohol versetzt (Cloëtta). — Aus Bohnen, Traubensaft u. s. w. Man kocht getrocknete Walnussblätter zweimal $1^1/_2$ Stunden lang mit 5—6 Thln. Wasser aus, fällt die Lösung kochend heifs mit überschüssigem Kalk, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleizucker und das Filtrat vom Bleiniederschlage durch Bleiessig und Ammoniak. Dieser Niederschlag wird, in Gegenwart von H_2O, durch H_2S zerlegt und die wässerige Lösung zum Syrup verdunstet und noch heifs allmählich mit 7—8 Volumproc. starker Salpetersäure versetzt. Man lässt erkalten, fällt mit dem vier- bis fünffachen Vol. Alkohol (von 90%) und Aether, filtrirt nach 24 Stunden den Inosit ab, löst ihn wieder in wenig kochendem Wasser, giebt 5% reine Salpetersäure hinzu und fällt dann mit Alkohol und Aether. Der gefällte Inosit wird in Wasser gelöst, die Lösung bei Siedehitze mit Baryt gefällt, die filtrirte Lösung vom Baryt durch kohlensaures Ammoniak befreit und dann eingedampft. Man krystallisirt den Inosit aus Essigsäure (von 50%) um (Maquenne, *A. ch.* [6] 12, 89). Ausbeute: $0,3\%$. — Monokline Krystalle (Zepharovich, *J.* 1868, 800) (aus Wasser). Krystallisirt aus heifser Essigsäure oder Wasser, oberhalb 50^0, wasserfrei aus. Der wasserhaltige Inosit verwittert an der Luft. Spec. Gew. = 1,524 bei 15^0; im wasserfreien Zustande = 1,752 (Tanret, Villiers). Verliert das Krystallwasser bei 100^0. Schmilzt bei $217—218^0$ (225^0 kor.) (Maquenne). Siedet im Vakuum bei 319^0. Verkohlt beim Erhitzen an der Luft. Optisch-inaktiv. Mol. Verbrennungswärme (wasserfrei) = 662,3 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 45, 305). Verbrennungswärme für 1 g (wasserfrei) = 3,703 Cal. (Berthelot, Recoura, *A. ch.* [6] 13, 342). 100 Thle. der gesättigten wässerigen Lösung halten bei 19^0 14,29 Thle. krystallisirten Inosit (spec. Gew. dieser Lösung = 1,0548) (Vohl, *A.* 105, 330). Spec. Gew. der gesättigten wässerigen Lösung bei $10,5^0$ = 1,028; dieselbe hält $6,35\%$ wasserfreien Inosit (Gintl). 1 Thl. wasserhaltiger Inosit löst sich bei 12^0 in 10 Thln. Wasser (T., V.) und bei $23,6^0$ in 5,7 Thln. (Maquenne). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt süfs. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung; bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 170^0 entstehen Phenol, Trijodphenol und eine Spur Benzol (M.). Chlor und Brom sind, in der Kälte, ohne Einwirkung. Beim Kochen mit konc. Salpetersäure entstehen Tetraoxychinon $C_6H_4O_6$ und schliefslich Oxalsäure. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein. Mit CrO_3 entstehen, in der Kälte, CO_2 und Ameisensäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Oxalsäure gebildet. Reducirt eine kochende, ammoniakalische, mit etwas NaOH versetzte Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Penicillium glaucum nicht verändert. Gährt nicht mit Hefe. Mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide in Berührung geht es aber in Buttersäure und gewöhnliche Milchsäure über (Scherer; Hilger; Vohl, *B.* 9, 984). — Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt aber die Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird und, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, der Formel $2C_6H_{12}O_6.5PbO$ (?) entspricht (Cloëtta).

$C_6H_{12}O_6.BaO$ (bei 110^0). *B.* Beim Fällen einer wässerigen Inositlösung mit einer Lösung von Baryt in Holzgeist (Girard, *Z.* 1869, 68). — Leicht veränderlicher Niederschlag. — $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.PbO$ (bei 120^0). *B.* Durch Fällen mit alkoholischer, mit NH_3 versetzter, Bleizuckerlösung (G.). — In Wasser löslicher Niederschlag.

Reaktionen auf Inosit. Man verdampft ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinbleche fast bis zur Trockene, übergiefst den Rückstand mit NH_3 und etwas $CaCl_2$ und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockene. Es hinterbleibt ein rosenrother Fleck (Scherer, *A.* 81, 375). — Man verdunstet eine (wässerige) Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Quecksilbernitratlösung (wie sie bei der Liebig'schen Harnstofftitrirung benutzt wird) hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man auf der Schalenwand ausbreitet, und der, bei weiterem vorsichtigen Erwärmen, roth wird. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei gelindem Erwärmen wieder. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit (z. B. Harn) Albuminate, so sind diese zunächst durch Essigsäure auszufällen, dann schlägt man den Inosit durch Bleiessig nieder (Gallois, *Fr.* 4, 264).

Monomethyläther (**Bornesit**) $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.CH_3$. *V.* Im Kautschuk von Borneo (Girard, *Z.* 1871, 335). — *D.* Der Kautschuk wird in Cylindern ausgepresst und die erhaltene salzige und zuckerige Flüssigkeit verdunstet. — Vierseitige rhombische Prismen. Schmelzp.: 175^0. Sublimirt bei 205^0 unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. Rechtsdrehend.

Dimethyläther (**Dambonit**) $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O = C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 + 3H_2O$. *V.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt und von den Eingeborenen „n'dambo ge-

nannt wird (GIRARD). — *D.* Der Kautschuk schliefst eine wässerige Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt. Dieselbe wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzersetzt in langen Nadeln. Optisch-inaktiv.

Trinitrat $C_6H_9N_3O_{12} = C_6H_9(NO_2)_3O_6$. *B.* Siehe Darstellung des Hexanitrates. — Nadeln (VOHL).

Hexanitrat $C_6H_6N_6O_{18} = C_6H_6(NO_3)_6$. *D.* Man trägt wasserfreien Inosit in gut gekühlte Salpetersäure (Monohydrat) oder in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure ein und fällt hierauf mit Wasser. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol und erhält zunächst Krystalle des Hexanitrates, während das Trinitrat gelöst bleibt (VOHL, *A.* 101, 55; *B.* 7, 106). — Rhombische Tafeln und Säulen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 120° (MAQUENNE, *Bl.* 48, 61). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Explodirt heftig unter dem Hammer. Mit alkoholischem Kali entsteht KNO_2, aber kein NH_3 (M.). Mit Essigsäure und Eisen wird NH_3 gebildet. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol wird Inosit regenerirt.

Inositschwefelsäure $C_6H_8SO_7$ (?). *B.* Beim Zusammenreiben von Inosit mit kaltem Vitriolöl (GIRARD, *Z.* 1869, 68). — Dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Inosit. Reducirt sofort FEHLING'sche Lösung. — Die Salze sind gummiartig, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Sie zersetzen sich nicht bei 150°. — $(C_6H_7SO_7)_2Ba$.

Dimethyläthertetracetat $C_{16}H_{24}O_{10} = (CH_3O)_2.C_6H_6(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Aus Inositdimethyläther, Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 567). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 193°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 335—340°. Unlöslich in Wasser.

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. *B.* Beim Aufkochen von Inosit und Essigsäureanhydrid mit etwas $ZnCl_2$ (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 571). — Kleine, fettglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Sublimirt von 200° an. Destillirt im Vakuum unzersetzt bei 234°. Unlöslich in Wasser; löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

2. ***d-Inosit.*** *B.* Beim Kochen von Pinit mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 29, 271). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 247 bis 248° (kor.). 1 Thl. löst sich bei 11° in 1,5 Thln. Wasser. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Für eine 12procentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = 65°$. Giebt (mit HNO_3) dieselbe Reaktion wie der inaktive Inosit. Mit rauchender HJ entsteht bei 170° Trijodphenol.

Pinit (Matezit) $C_7H_{14}O_6 = (OH)_5.C_6H_6.OCH_3$. *V.* Im Saft von Pinus lambertiana (Californien). Sammelt sich in, durch die Wirkung von Feuer gebildeten, Höhlungen am Fufse der Bäume an (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 76). In den Sennesblättern (DRAGENDORFF, KUBLY, *Z.* 1886, 413). Findet sich, in wässeriger Lösung, in den Poren des Kautschuks von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen Mateza roritina genannt wird (GIRARD, *Bl.* 21, 220). — Krystallisirt sehr langsam in Warzen, aus mikroskopischen, undeutlichen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 186° (kor.) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 267). Aeufserst löslich in Wasser (Unterschied von Quercit), fast unlöslich in absol. Alkohol, etwas löslich in kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Fast so süfs wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 1,52. Für eine 8procentige Lösung ist $[\alpha]_D = + 65{,}51°$ (M.). Wird von verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien nicht angegriffen. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung. Wird von HJ in CH_3J und Rechts-Inosit zerlegt. — $C_7H_{14}O_6.2PbO$ (?). Käsiger Niederschlag, der beim Versetzen von Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht.

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. Amorph; für eine 6,2procentige Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = 9{,}75°$ (MAQUENNE).

3. ***l-Inosit*** $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Quebrachit (s. u.) mit HJ (TANRET, *B.* 23 [2] 26). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 238°. Siedet im Vakuum gegen 250°. Löst sich bei 12° in 2,3 Thln. Wasser. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D = - 55°$. Giebt (mit HNO_3) die Inositreaktion.

Methyläther (Quebrachit) $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_5.OCH_3$. *V.* In der Quebrachorinde (TANRET). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 186—187°. Siedet im Vakuum gegen 210°. Spec. Gew. = 1,54 bei 0°. $[\alpha]_D = - 80°$. Löst sich bei 10° in 1,7 Thln. Wasser, nicht in Aether.

10. Lävulose (Fruchtzucker, Fruktose) $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{H}{\underset{OH}{C}}.\overset{OH}{\underset{H}{C}}.CO.CH_2.OH$. F.

Sehr verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in Früchten, stets neben Glykose und zuweilen neben Rohrzucker. Im Honig. — *B.* Rohrzucker zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in ein äquivalentes Gemisch von Glykose und Lävulose (Dubrunfaut, *J.* 1847/48, 792; 1849, 464). Man kann daher annehmen, dass in den Früchten der Rohrzucker die Muttersubstanz ist, aus welcher Glykose und Lävulose entstehen. Der primitiv gebildete Rohrzucker würde, beim Reifen, in Glykose und Lävulose zerfallen (Buignet, *A. ch.* [3] 61, 233). Allein in den Orangen (Früchte mit saurem Safte) nimmt die Menge des Rohrzuckers beim Reifen zu und jene des Invertzuckers ab (Berthelot, Buignet, *J.* 1860, 539). Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker in den Früchten ist jedenfalls unabhängig von dem Säuregehalte der Früchte: in den Trauben, mit geringem Säuregehalt, überwiegt der Invertzucker, und selbst in der sauersten Frucht, der Citrone, besteht $^1/_4$ des Gesammtzuckers aus Rohrzucker (Buignet). — Lävulose entsteht, neben einer inaktiven Zuckerart, beim Behandeln von Sinistrin $C_6H_{10}O_5$ mit verdünnter Schwefelsäure. Inulin $C_6H_{10}O_5$ wird von verdünnter Schwefelsäure vollständig in Lävulose übergeführt (Dubrunfaut, *J.* 1856, 673). Bei der Oxydation von Mannit mit Platinmohr (Gorup, *A.* 118, 273) oder mit verd. Salpetersäure (Dafert, *B.* 17, 228; 20, 833; E. Fischer, 20, 834). Bei der Gährung einer wässerigen Mannitlösung durch Bacterium aceti (Brown, *Soc.* 49, 183). Bei der Gährung von Mannit durch thierische Gewebe (Testikel, Pankreas) erhielt Berthelot (*J.* 1856, 665) gährungsfähigen, Kupferoxyd reducirenden, Zucker (Lävulose?). — *D.* Zur Darstellung der Lävulose und Trennung von der Glykose benutzt man die Fähigkeit der Lävulose, mit Kalk eine unlösliche Verbindung zu bilden. Man löst 10 Thle. Invertzucker in 100 Thln. Wasser und setzt allmählich, unter Eiskühlung, 6 Thle. gepulvertes Kalkhydrat hinzu. Den ausgeschiedenen Niederschlag presst man ab und zerlegt ihn durch CO_2 (Schwefelsäure oder Oxalsäure) (Dubrunfaut, *Bl.* 13, 350). — Darstellung nach Girard, *Bl.* 33, 154. — Der aus Rohrzucker bereitete Invertzucker, und ebenso Honig, bleiben beim Aufbewahren im Dunkeln sehr lange flüssig, am Lichte erfolgt aber rasch die Ausscheidung von Glykose, und zwar um so schneller, je intensiver das Licht ist (Scheibler, *J.* 1863, 574). — Man trägt 100 g Inulin in salzsäurehaltiges Wasser ein (250 ccm H_2O, 0,5 g HCl für 1 % Asche im Inulin), erhitzt das Gemisch (im verstöpselten Kolben), unter Umschütteln, $^1/_2$ Stunde lang in siedendem Wasser. Man fügt dann 1,5 g $NaHCO_3$ hinzu, verdunstet erst bei 60° und dann über H_2SO_4 zum dicken Syrup, den man mit absol. Alkohol auszieht. Nach 24 Stunden gießt man die alkoholische Lösung ab und lässt sie, nach dem Einrühren einiger Lävulosekrystalle, 3—4 Tage stehen. Man löst die erstarrte Masse in 3—4 Thln. absol. Alkohols, giebt einige Lävulosekrystalle hinzu und lässt einige Tage stehen (Wohl, *B.* 23, 2108; Ost, *Fr.* 29, 648; vgl. Jungfleisch, Lefranc, *J. Th.* 1887, 67; P. Lehmann, *J. Th.* 1884, 532; Hönig, Schubert, *M.* 8, 554; Herzfeld, A. 244, 277; Winter, *A.* 244, 302; Hönig, Jesser, *M.* 9, 562.

Syrup erstarrt, im reinen Zustande, bei niederer Temperatur krystallinisch und scheidet sich auch aus einer heißen, übersättigten Lösung in absolutem Alkohol in kugelförmig vereinigten, sehr zerfließlichen, trimetrischen (Schuster, *M.* 8, 555) Nadeln ab. Schmeckt ebenso süß wie Rohrzucker. Schmelzp.: 95° (Jungfleisch, Lefranc). Krystallisirt, aus Wasser, mit $^1/_2H_2O$ in mikroskopischen Nadeln (Hönig, Jesser, *M.* 9, 563). Spec. Gewicht der wasserfreien Lävulose = 1,6691 bei 17,5° (Hönig, Jesser).

Spec. Gewicht der wässerigen Lösung bei 17,5° Hönig, Jesser):

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
6	1,02150	14	1,05620	22	1,09137
8	1,03012	16	1,06503	24	1,10030
10	1,03870	18	1,07380	25	1,10488
12	1,04747	20	1,08253		

Spec. Gewicht der wässerigen Lösung bei 20,4 = 1,01838 (p = 5,22), 1,03373 (p = 8,51) (Herzfeld, *A.* 244, 285). Verliert schon bei 60° Wasser (Herzfeld). — In Alkohol leichter löslich als Glykose; löslich in Aether und Alkohol (Unterschied von Glykose). 1 Thl. löst sich bei 17—18° in 4,8 Thln. absol. Alkohol (Winter, *A.* 244, 312). Stark linksdrehend; das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur ab (Dubrunfaut, *C. r.* 42, 901). Für p = 3,655 und bei t = 22° ist $\alpha j = -89,74°$ (Hönig, Schubert, *M.* 8, 559). Bezeichnet q = die Procentmenge an Wasser, so ist für die wässerige Lösung bei 20° $[\alpha]_D = -113,9635 + 0,25831.q$ (Hönig, Jesser, *M.* 9, 570). In absolut alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = 46,98$ (Winter). Geht beim Erhitzen auf 170° in Lävulosan $C_6H_{10}O_5$

über. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Glykolsäure und inaktive Weinsäure (KILIANI, *B.* 14, 2530; vgl. HORNEMANN, *J.* 1863, 381), aber keine Zuckersäure (Unterschied von Glykose). Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd entsteht Glykolsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 130). Bei der Oxydation der wässerigen Lösung mit Brom entsteht wenig Trioxybuttersäure. Verhält sich gegen $Cu(OH)_2$ wie Glykose, wird aber dabei viel rascher oxydirt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 665). Für p = Gramme Lävulose in 100 g wässeriger Lösung ist bei 20° (und bei p = 3—30) $[\alpha]_D = -(91,90 + 0,111.p)$ (OST, *B.* 21, 1638; vgl. LANDOLT, *B.* 21, 200; JUNGFLEISCH, GRIMBERT, *J.* 1888, 2319; HERZFELD, *A.* 244, 288; WINTER, *A.* 244, 309). Aus FEHLING'scher Lösung werden durch x Thle. wasserfreier Lävulose y Thle. Kupfer reducirt $y = -5,372 + 1,91856.x - 0,0_3760\,5.x^2$ (HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 573). Bei einem Procentgehalt von 10—40% und bei 20—40° nimmt $[\alpha]_D$ um je 0,5 ab für jede Temperaturzunahme von 1° (HERZFELD, *B.* 21, 200). Aus der Kupferkaliumcarbonatlösung scheiden 0,050 g Lävulose 0,1747 bis 0,1777 g Cu ab (OST, *Fr.* 29, 649). Beim Erwärmen mit HgO und Baryt entstehen Ameisensäure, Glykolsäure und Trioxybuttersäure (BÖRNSTEIN, HERZFELD, *B.* 18, 3354). Verbindet sich mit Blausäure zu dem Nitril der Lävulosecarbonsäure $CH_2(OH).C(OH, CO_2H)[CH.OH]_3.CH_2.OH$. Wird von Natriumamalgam in Mannit und Sorbit übergeführt. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Lävulinsäure und beim Kochen mit Kalk und Wasser viel Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ gebildet. Durch Natron oder Baryt wird Milchsäure gebildet. Lävulose verbindet sich mit Phenylhydrazin. Eine wässerige Lävuloselösung löst basisches Wismuthnitrat (Unterschied von Glykose). Gährt mit Bierhefe (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 269). Wird durch den Pilz Bacterium aceti nicht verändert (Unterschied von Glykose) (BROWN).

Nachweis der Lävulose. Man stellt das Hydrocyanid dar (s. Nitril der Säure $C_7H_{14}O_8$). Eine kalt bereitete wässerige Lösung von 2 Thln. Lävulose (oder Rohrzucker) und 1 Thl. Resorcin färbt sich, beim Erwärmen mit konc. HCl, roth (SELIWANOW, *B.* 20, 181).

Indirekte Bestimmung der Lävulose und Glykose. Man bestimmt den Gesammtzuckergehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische Drehungsvermögen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei 14°) ist das Drehungsvermögen der Glykose = +53,1° und jenes der Lävulose = —100° (NEUBAUER, *B.* 10, 827; Tabellen zur Berechnung: daselbst).

Verbindungen der Lävulose.

$C_6H_{11}O_6.Na$. *D.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lävuloselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). Zerfliefslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $CaO.C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Man schüttelt 12—15 g gepulverten Kalkhydrats mit $^1/_2$ l einer Lösung von Invertzucker (spec. Gew. = 1,035) bei 20—25°. Man filtrirt rasch in einen durch Eis gekühlten Kolben (PÉLIGOT, *Bl.* 36, 224). — Krystalle. Verliert im Vakuum erst $1H_2O$ und dann noch 1 Mol. Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,73 Thle.; diese Lösung ist sehr unbeständig. — $C_6H_{12}O_6 + Ca(OH)_2 + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln (WINTER, *A.* 244, 317). Wird beim Stehen über H_2SO_4 kanariengelb und entspricht dann der Formel $C_6H_{12}O_6 + Ca(OH)_2 + {}^1/_2H_2O$. Diese Verbindung löst sich in einem Gemisch von gleichen Volumen Glycerin und H_2O. 1 Thl. des getrockneten Kalksalzes löst sich bei 17° in 118 Thln. H_2O (W.). — $C_6H_{12}O_6.3CaO$ (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464). Nadelförmige Prismen. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heifses Wasser (DUBRUNFAUT, *J.* 1869, 745). — $(PbO.H_2O)_2.C_6H_{12}O_6$. Niederschlag erhalten aus Lävulose und ammoniakalischem Bleiessig. Entsteht auch beim Lösen von $Pb(OH)_2$ in wässeriger Lävuloselösung und Fällen der Lösung mit absol. Alkohol (W.). — $(PbCl_2)_2.C_6H_{12}O_6$ (bei 60°). Man löst frisch gefälltes $PbCl_2$ in Lävuloselösung (von 40%) und fällt die Lösung mit Alkohol (W.). — $C_6H_{12}O_6.3Pb(NO_3)_2$. Braunes Pulver (W.).

Aethyläther $C_6H_{11}O_5.OC_2H_5$. Entsteht beim Eindampfen der Lösung im absol. Alkohol (WINTER).

Verbindung mit Glykose $5C_6H_{12}O_6$ (Glykose) + $C_6H_{12}O_6$ (Lävulose) + $6H_2O$. Krystalle, erhalten bei 30jährigem Stehen von Invertzucker (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 19, 502). Zerfällt, beim Auflösen in Wasser, in seine Komponenten.

Pentaacetyllävulose $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7O(O.C_2H_3O)_5$. *B.* Man fügt eine Lösung von (3 g) Lävulose in (3 ccm) warmem Eisessig in kleinen Portionen zu einer nahezu siedend heifsen Lösung von (0,1—0,2 g) $ZnCl_2$ in (9 ccm) Essigsäureanhydrid und erhitzt die Lösung zuletzt fünf Minuten lang zum Sieden (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 23, 672). — Zähes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Löslich in warmem Wasser. Die Lösung in $CHCl_3$ ist schwach rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Lävulosetetraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *B.* Beim Lösen von Inulin in SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 27). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in H_2SO_4 und Lävulose.

Lävuloseoxim $C_6H_{13}NO_6 = C_6H_{12}O_5(:N.OH)$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 118° (WOHL, *B.* 24, 995). Beim Abdampfen mit koncentrirter Natronlauge wird Blausäure abgespalten.

Lävulosan $C_6H_{10}O_5$. *B.* Entsteht, neben Glykose, bei raschem Erhitzen von Rohrzucker auf 160° (GÉLIS, *J.* 1859, 547). $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$. Löst man das geschmolzene Produkt in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glykose in Gährung versetzt, und das Lävulosan bleibt unverändert zurück. — Syrup. Inaktiv (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 546). Geht, beim Kochen mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Lävulose über.

i-Lävulose s. α-Akrose S. 1038.

11. Lokaose.

B. Entsteht, neben Lokansäure, beim Kochen von Lokaonsäure mit Schwefelsäure von 10% (KAYSER, *B.* 18, 3424). $C_{42}H_{48}O_{27} = C_6H_{12}O_6 + C_{36}H_{36}O_{21}$. — Nadeln. Optisch-inaktiv. Reducirt nur halb so viel CuO wie Glykose.

12. Mannose (Seminose)

$C_6H_{12}O_6$ = CHO.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH.

OH OH H H
1. ***d-Mannose*** OH.CH_2.C.C.C.C.CHO.
H H OH OH

V. In der Steinnuss (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3218). — *B.* Bei der Oxydation von Mannit mit Salpetersäure (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1806). *B*eim Behandeln von verschiedenen Samen (z. B. zerkleinerten Steinnüssen) mit verd. Schwefelsäure (REISS, *B.* 22, 609). — *D.* Aus Mannit: E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 366. Darstellung aus der Steinnuss: FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3218. — Flocken. Für eine 8,5 procentige Lösung in Wasser ist $[\alpha]_D$ = + 12,96°. Aeufserst löslich in Wasser, recht schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Natriumamalgam entsteht Mannit. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 140°, Furfurol. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht Lävulinsäure. Mit HCN entstehen das Amid und Ammoniumsalz der Mannosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$. Brom oxydirt zu Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$. Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht Phenylglykosazon. Liefert ein schwer lösliches Hydrazon (charakteristisch). Gährt leicht mit Bierhefe. — $PbO.C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleiessig (R.; E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 1155).

Hydroxylaminderivat $C_6H_{13}NO_6 = C_6H_{12}O_5N.OH$. Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, bei 176—184° (REISS; FISCHER, HIRSCHBERGER). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Für eine 4,8 procentige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D$ = + 3,1° (JACOBI, *B.* 24, 699).

H H OH OH
2. ***l-Mannose*** OH.CH_2.C.C.C.C.CHO.
OH OH H H

B. Man trägt allmählich 15 Thle. Natriumamalgam (mit 2,5% Na) in eine, im Kältegemisch bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlte, Lösung von 1 Thl. Arabinosecarbonsäurelakton in 10 Thln. H_2O, unter fortwährendem Schütteln, ein, indem gleichzeitig, durch allmählichen Zusatz von 1,3 Thln. Schwefelsäure (von 20%), die Lösung schwach sauer gehalten wird (E. FISCHER, *B.* 23, 373). Man neutralisirt die filtrirte, alkalische Lösung durch H_2SO_4, verdampft bis zur beginnenden Krystallisation des Glaubersalzes und fällt dieses dann aus durch Eingiefsen in das 20 fache Vol. kochenden Alkohols. — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Holzgeist, recht schwer in absol. Alkohol. Wird von Natriumamalgam langsam in l-Mannit umgewandelt. Gährt nicht mit Hefe. Das charakteristische Hydrazon schmilzt bei 195°.

3. ***i-Mannose.*** *B.* Bei der Reduktion von i-Mannonsäureanhydrid mit Natriumamalgam, wie bei l-Mannose (E. FISCHER, *B.* 23, 381). Bei der Oxydation von i-Mannit durch verd. HNO_3 (F., *B.* 23, 390). — Syrup. Gleicht ganz der l-Mannose. Gährt leicht mit Hefe, doch erfolgt hierbei zunächst Spaltung in l- und d-Mannose, wobei nur die d-Mannose vergährt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Phenylakrosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

13. Phenose.

B. Benzol verbindet sich mit unterchloriger Säure zu dem Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$ (s. u.), das, beim Behandeln mit Soda, in Kochsalz und Phenose

zerfällt (CARIUS, *A.* 136, 323). $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3HCl$. Bei der Elektrolyse von Toluol, das mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4 versetzt ist (RENARD, *J.* 1881, 353). — *D.* Man löst (1 Mol.) Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$ in etwas Alkohol, verdünnt mit Wasser, bis eine einprocentige Lösung entsteht, setzt dann (3 Mol.) Soda hinzu und erhitzt sechs bis acht Stunden lang im Wasserbade. Dann neutralisirt man genau mit Salzsäure, schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Benzoësäure u. s. w.) mit Aether aus und verdunstet vorsichtig fast zur Trockene. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdunstet zur Trockene und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man zunächst das Chlor durch Bleizucker und fällt dann mit Bleiessig die Phenose aus.

Amorph. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Zersetzt sich schon etwas über 100°. Wird von Alkalien und Säuren leicht gebräunt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe oder mit faulem Käse. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Giebt bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure (sekundäres?) Hexyljodid. Verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Aetzkali. Löst Kalk- und Barythydrat. Giebt, beim Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung, einen flockigen Niederschlag $C_6H_6Pb_3O_6$ (bei 60°). Verbindet sich mit NaCl (?). — Erhitzt man Phenose mit überschüssigem Barythydrat auf 100°, so geht sie in eine amorphe, zerfliefsliche Säure $C_6H_{12}O_6$ (?) über, deren amorphe Salze in Wasser leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird erst bei längerem Kochen reducirt, und die Alkalisalze geben schon mit Bleizucker einen Niederschlag. Die Säure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$. *D.* Man bereitet sich unterchlorige Säure durch Behandeln von je 216 g HgO und 1 l Wasser mit Chlor, fügt je 26 g Benzol hinzu, lässt zwei Tage lang im Dunkeln kalt stehen und fällt dann das gelöste Quecksilber durch H_2S aus. Die wässerige Flüssigkeit sättigt man mit NaCl und schüttelt hierauf mit Aether aus (CARIUS, *A.* 136, 324). — Sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 10°. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt unter Abgabe sämmtlichen Chlors. Aetzende Alkalien bewirken totale Zerlegung; mit sehr verdünnter Sodalösung kann Phenose erhalten werden. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Hexyljodid.

14. Quercin. *V.* In den Eicheln (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 48, 113). Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Quercits. — Scheidet sich aus heifsen Lösungen in wasserfreien monoklinen Krystallen aus, die bei 340° schmelzen. Krystallisirt aus kalten, wässerigen Lösungen in wasserhaltigen, hexagonalen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,51 Thle. Unlöslich in Alkohol. Inaktiv. Bräunt sich nicht beim Kochen mit verd. Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, auch nicht nach dem Kochen mit verd. Säuren. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Bleiessig gefällt, nicht aber durch Bleizucker. Gährt nicht mit Hefe. Giebt mit HNO_3, NH_3 und $CaCl_2$ dieselbe Reaktion wie Inosit.

Hexacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. Lange Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 301° (kor.) (VINCENT, DELACHANAL). Leicht flüchtig; sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in heifsem Essigsäureanhydrid.

15. Scyllit. *V.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hais, aufserdem in der Leber u. s. w. dieser Thiere (STAEDELER, FRERICHS, *J.* 1858, 550). — *D.* Wie bei Inosit. — Monokline Prismen. Wasserfrei. Schmeckt schwach süfslich. In Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt nicht die Inositreaktion mit HNO_3, NH_3 und $CaCl_2$. Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt.

16. Sorbin (Sorbinose, Sorbose) $OH.CH_2[CH.OH]_3CO.CH_2OH$. *B.* Bei der Gährung von Vogelbeerensaft (Sorbus aucuparia) (PELOUZE, *A.* 83, 47). Ist im Safte reifer Vogelbeeren nicht enthalten (BYSCHL, *J.* 1854, 664; vgl. DELEFS, *J.* 1871, 799). — *D.* Der im September gesammelte Vogelbeerensaft wird mit Wasser bis zum spec. Gew. 1,09 bis 1,06 verdünnt und dann 13—14 Monate hindurch, in Schüsseln, sich selbst überlassen. Dann presst man die gebildeten Krystalle, zuletzt unter starkem Druck, ab (FREUND, *M.* 11, 566; vgl. PELOUZE) — Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,654 bei 15°. Schmeckt so süfs wie Rohrzucker. Löslich in ½ Thl. Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Molek. Verbrennungswärme = 668,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45,

305). Linksdrehend. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2$:CO_2, Ameisensäure und Glycerinsäure (?) (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 213). Von Salpetersäure wird Sorbin zu Oxalsäure (PELOUZE), Weinsäure und Traubensäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) oxydirt, dabei entsteht keine Zuckersäure. Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,39 entsteht bei 35° Trihydroxyglutarsäure $C_5H_8O_7$. Wird von Bromwasserstoff, in der Kälte, nicht angegriffen. Wird von Natriumamalgam zu Sorbit reducirt. Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 129). Verbindet sich mit Kochsalz. Wird von Bleiessig nicht gefällt, wohl aber nach dem Zusatz von Ammoniak. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Vergährt mit gewöhnlicher Bierhefe nur unvollständig (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 265). Bei der Gährung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, Milchsäure und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 350).

Erhitzt man Sorbin einige Zeit auf 150—180°, so bleibt ein dunkelrother Rückstand von **Sorbinsäure** $C_{32}H_{36}O_{15}$ (?). Diese Säure ist amorph, dunkelroth, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Letztere Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge, z. B. $C_{32}H_{36}O_{15}.3\,PbO$.

Der bei der Spaltung von „Glykosiden" erhaltene Zucker wurde meist mit Glykose identificirt. In einigen Fällen scheinen aber blos isomere Modifikationen erhalten worden zu sein. So ist die Glykose aus Aesculin $C_6H_{12}O_6 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°) zusammengesetzt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Aus Robinin erhielten ZWENGER und DRONKE (*A. Spl.* 1, 270) einen amorphen, nicht gährungsfähigen, aber CuO reducirenden Zucker $C_6H_{12}O_6$. — Ganz ebenso verhält sich der Zucker aus Rutin (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145).

C. Zuckerarten mit 7, 8 und 9 Atomen Kohlenstoff.

1. Rhamnohexose $C_7H_{14}O_6 = CH_3.(CH.OH)_5.CHO$. *B.* Man bringt in eine bis zum Gefrieren abgekühlte Lösung von (20 g) Rhamnohexonsäureanhydrid in (200 g) Wasser allmählich (320 g) Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Na) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3104). Man hält die Reaktion, durch zeitweiligen Zusatz von H_2SO_4, stark sauer. — Kurze Säulen oder dicke Tafeln (aus heißem Holzgeist). Schmelzp.: 180—181°. $[\alpha]_D = -61,4°$. Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in heißem Holzgeist. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnohexit reducirt. Schmeckt süß. Gährt nicht mit Bierhefe.

2. Zuckerarten $C_7H_{14}O_7$. 1. *α-Glykoheptose* $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.\overset{OH}{\underset{H}{\dot{C}}}.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.CHO$. *B.* Man versetzt 50 g des Anhydrids der α-Glykoheptonsäure, gelöst in 500 g Wasser, im Kältegemisch, mit 4 ccm verd. H_2SO_4 und dann mit 250 g Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Na). Man hält die Lösung (durch verd. H_2SO_4) fortwährend sauer und trägt noch zweimal je 250 g Natriumamalgam ein. Dann übersättigt man schwach mit Natron, neutralisirt nach $^1/_2$ Stunde die noch immer alkalische Lösung genau durch verd. H_2SO_4 und fällt (Na_2SO_4 u. s. w.) durch das 8 fache Vol. heißen Alkohols (von 96%). Nach zwölf Stunden wird filtrirt und das Filtrat verdunstet. Die auskrystallisirte Glykoheptose wäscht man mit Alkohol (von 50%), dann mit 80 procentigem und schließlich mit absol. Alkohol (E. FISCHER, *A.* 270, 73). — Trimetrische (HAUSHOFER, *A.* 270, 74) Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 180—190° unter Zersetzung. Schmeckt schwach süß. 1 Thl. löst sich bei 14° in 10,5 Thln. Wasser. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D = -19,7°$. Molek. Verbrennungswärme = 783,9 Cal. (FOGH, *Bl.* [3] 7, 395). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht sehr wenig Furfurol. Beim Erwärmen mit Bromwasser entsteht α-Glykoheptonsäure. Natriumamalgam erzeugt α-Glykoheptit. Gährt nicht mit Hefe.

Hexacetylderivat $C_{19}H_{26}O_{13} = C_7H_8O_7(C_2H_3O)_6$. *B.* Bei 15 Min. langem Kochen von 3 g α-Glykoheptose mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und einem Stückchen $ZnCl_2$ (FISCHER, *A.* 270, 78). — Schmelzp.: 156°.

Dekaacetylderivat $C_{34}H_{46}O_{23}$. *B.* Bei 15 Min. langem Kochen von 1 Thl. α-Glykoheptose mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (FISCHER). — Schmelzp.: 131—132°.

2. *β-Glykoheptose* $OH.CH_2.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.\overset{OH}{\underset{H}{\dot{C}}}.\overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}}.\overset{OH}{\underset{H}{\dot{C}}}.CHO$. *B.* Beim Behandeln von

1 Thl. des Anhydrids der β-Glykoheptonsäure, gelöst in 10 Thln. H_2O, mit 12 Thln. Natriumamalgam (mit 2½% Na) und verd. H_2SO_4 (E. FISCHER, *A.* 270, 87). — Syrup.

3. ***d-Mannoheptose.*** *B.* Entsteht, neben Mannoheptonsäure, bei allmählichem Eintragen von (120 g) Natriumamalgam (mit 2,5% Na) in eine, stets sauer gehaltene, Lösung von (10 g) reinem Mannoheptonsäureanhydrid in (100 ccm) Wasser, dem (1 ccm) Schwefelsäure (von 20%) hinzugefügt ist (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2228). Man versetzt die vom Quecksilber abgegossene Lösung mit Natron bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, filtrirt, neutralisirt das Filtrat genau mit Schwefelsäure, dampft es bis zur beginnenden Krystallisation ein und giefst es in die zehnfache Menge siedenden absol. Alkohols. Den Niederschlag löst man in wenig heifsem Wasser und trägt die Lösung wieder in siedenden Alkohol ein. Man filtrirt das gefällte Natriumsalz ab, verdampft das Filtrat zum Syrup und fügt dann absol. Alkohol hinzu. Nach einigen Tagen krystallisirt die Mannoheptose heraus, die man in das Phenylhydrazon umwandelt. Das aus heifsem Wasser umkrystallisirte Phenylhydrazon zersetzt man durch rauchende Salzsäure, kühlt die salzsaure Lösung stark ab und filtrirt. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser, neutralisirt es mit $PbCO_3$, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Barytwasser und schüttelt es mit Aether aus. Die wässerige Lösung säuert man mit Schwefelsäure an, entfernt die Salzsäure durch Ag_2CO_3, überschüssiges Silber genau durch Salzsäure und die Schwefelsäure genau durch Barytwasser. Man dampft die, mit Thierkohle entfärbte, Lösung im Vakuum zum Syrup ein, der, nach dem Uebergiefsen mit absol. Alkohol, erstarrt. Entsteht auch bei der Oxydation von Perseït $C_7H_{16}O_7$ durch verd. HNO_3 (FISCHER, PASSMORE). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (kor.). Schmeckt süfs. Für eine frisch bereitete Lösung von 1,7317 g in 16 g Wasser ist $[\alpha]_D = +85,05$ bei 20°; nach 24stündigem Stehen beträgt $[\alpha]_D = +68,64°$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt. Wird von Natriumamalgam zu Heptit $C_7H_{16}O_7$ reducirt. Nicht gährungsfähig.

4. ***l-Mannoheptose.*** *B.* Durch Reduktion einer schwach sauren Lösung von 10 g l-Mannoheptonsäureanhydrid in 100 ccm Wasser mit 140 g Natriumamalgam (von (2½%) bei 0°, wie bei d-Mannoheptose (SMITH, *A.* 272, 186). — Amorphes Pulver. Gährt nicht mit Bierhefe.

Das **Phenylhydrazon** schmilzt gegen 196°, unter völliger Zersetzung (SM.).

5. ***i-Mannoheptose.*** *B.* Aus i-Mannoheptonsäureanhydrid, wie bei d-Mannoheptose (SMITH, *A.* 272, 188). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. Gährt nicht mit Bierhefe.

Das **Phenylhydrazon** schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 175—177°, unter Zersetzung (SM.).

3. Rhamnoheptose $C_8H_{16}O_7 = CH_3.(CH.OH)_6.CHO$. *B.* Man versetzt eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von Rhamnoheptonsäureanhydrid, rasch nach einander, mit kleinen Portionen Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3107). — Syrup. $[\alpha]_D^{20} = +8,4°$. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

4. Zuckerarten $C_8H_{16}O_8$.

1. ***α-Glykooktose*** $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von 50 g α-Glykooktonsäureanhydrid, gelöst in 500 g H_2O, mit 625 g Natriumamalgam (mit 2½% Na) und verd. dünnter H_2SO_4, im Kältegemisch (E. FISCHER, *A.* 270, 95). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in absol. Alkohol. Schmeckt süfs. $[\alpha]_D = -50,5°$ (für die wasserfreie Substanz).

2. ***d-Mannooktose.*** *B.* Durch Reduktion von Mannooktonsäureanhydrid $C_8H_{14}O_8$ mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2234). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Mannooktit reducirt. Schmeckt süfs. Vergährt nicht mit Bierhefe.

5. Zuckerarten $C_9H_{18}O_9$.

1. ***Glykononose.*** *B.* Beim Behandeln von α-Glykonononsäure mit Natriumamalgam (und verd. H_2SO_4), in der Kälte (E. FISCHER, *A.* 270, 104). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Gährt nicht mit Hefe.

2. ***Mannononose.*** *B.* Durch Reduktion von Mannonononsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2237). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 130°. Rechtsdrehend. Vergährt mit Hefe eben so leicht wie Traubenzucker.

D. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ unterscheiden sich von den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch ein halbes Molekül Wasser. Sie können als Doppeläther der letzteren betrachtet werden. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in der That, unter Wasseraufnahme, in 2 Mol. der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Eine Synthese der Zuckerarten $C_6H_{12}O_{11}$ aus den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ ist bis jetzt nur beim Milchzucker und Traubenzucker gelungen.

			Zerfällt, beim Behandeln mit H_2SO_4, in
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	werden durch Alkalien nicht gebräunt; reduciren kein Kupferoxyd	gähren nicht mit Hefe.	Glykose u. Lävulose.
Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$			blos Glykose (?)
Melitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$	werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd	gähren mit Hefe,	Lävulose u. Melibiose.
Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			Glykose.
Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$		gährt nicht mit Hefe	Glykose u. Galaktose.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure geben nur Milchzucker und Melitose Schleimsäure.

Mit den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ isomer sind einige Gummiarten (Triticin, Hydrocellulose, Diglykose).

1. Agavose. *V.* In Agave americana (MICHAUD, TRISTAN, *Am.* 14, 548). — Krystallisirt. Inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

2. Cyclamose. *V.* In den Wurzeln von Cyclamen europaeum (MICHAUD, *Bl.* 46, 305). — *D.* Man digerirt einige Tage lang die zerriebenen, frischen Wurzeln mit Alkohol von 80%, koncentrirt den alkoholischen Auszug und versetzt die noch warme Lösung allmählich mit kleinen Mengen absol. Alkohols. Sobald ein Niederschlag zu entstehen anfängt, fällt man durch überschüssigen, absol. Alkohol, löst den abfiltrirten Niederschlag in Wasser, sättigt die Lösung mit Kalkhydrat und fällt dann mit Alkohol. Das mit Alkohol gewaschene Kalksalz wird in Wasser gelöst und durch CO_2 zerlegt. — Linksdrehend ($[\alpha]_D = -11,4^0$). Wird durch verd. Mineralsäuren zerlegt.

3. Lupeose (β-Galakton). *V.* In den Samen von Lupinus luteus (STEIGER, *H.* 11, 372; E. SCHULZE, *B.* 25, 2213). — *D.* Man kocht 7 Thle. gepulverte Lupinensamen mit 40 Thln. Alkohol (von 80%), fällt die Lösung durch $Pb(OH)_2$, filtrirt und destillirt das Filtrat. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, die Lösung durch Gerbsäure gefällt und die überschüssige Gerbsäure, ohne zu filtriren, durch Bleizucker entfernt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S, neutralisirt genau mit verd. NaOH, verdampft zum Syrup und fällt durch Alkohol (von 95%). Den erhaltenen Niederschlag löst man in Wasser, fällt durch Phosphorwolframsäure Beimengungen und befreit das Filtrat, durch Baryt, von der Phosphorwolframsäure. Der überschüssige Baryt wird durch CO_2 gefällt, die filtrirte Lösung zum Syrup eingedampft und durch Alkohol (von 95%) gefällt (St.). — Amorphes Pulver. Zerfliefst allmählich an der Luft. In Wasser in allen Verhältnissen löslich. Unlöslich in absol. Alkohol und Aether. Für eine 10 procentige Lösung ist $[\alpha]_D = +148,75^0$. Die wässerige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Fruchtzucker und Galaktose gespalten. Wird von Diastase nicht angegriffen.

Triacetylderivat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: $101-102^0$ (STEIGER, *H.* 11, 378). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

4. Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *V.* Im Dünndarminhalte (PHILIPS, *J. Th.* 1881, 61). — *B.* Bei der Einwirkung von Malz auf Stärke, neben Dextrin (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 793; SULLIVAN, *J.* 1872, 771; SCHULZE, *B.* 7, 1047). Entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke (DUBRUNFAUT; MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 182). Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase auf Glykogen (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413) und auf eins von den Dextrinen, welche beim Behandeln von Stärke mit Diastase oder Speichel entstehen (MERING, *H.* 5, 197). Bei Temperaturen unter 63^0 erhält man aus Stärke (mit Malz) auf 2 Thle. Maltose etwa 1 Thl. Dextrin. $3C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$

+ $C_6H_{10}O_5$. Bei 64° bis 68—70° entsteht 1 Thl. Maltose auf 2 Thle. Dextrin: $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. Oberhalb 68—70° entstehen etwa 17,4 Thle. Maltose auf 82,6 Thle. Dextrin (SULLIVAN, *B.* 9, 949). Nach BROWN, HERON (*A.* 199, 221) rühren diese Verschiedenheiten ausschliesslich von den Veränderungen her, welche der Malzauszug (die Diastase) durch die Wärme erleidet. Unter 60° findet (nach BR., H.) stets folgende Reaktion statt: $5C_6H_{10}O_5 + 2H_2O = 2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$. Nach BROWN, MORRIS (*A.* 231, 89) wirkt Malzextrakt bei 50—60° nach der Gleichung: $10C_{12}H_{20}O_{10} + 8H_2O = 8C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_{12}H_{20}O_{10}$ (Dextrin). — *D.* 2 kg Stärke reibt man mit 9 l Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade und setzt, sobald die Temperatur auf 60—65° gesunken ist, den bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 g lufttrockenem Malz ein. Das Gemenge bleibt eine Stunde lang bei 60—65° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heifs filtrirt und das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol (90%) und einmal mit absolutem Alkohol aus. Der letztere Auszug wird zum dünnen Syrup verdampft und setzt bald braune Maltose ab. Die Auszüge mit Alkohol (von 90%) werden zum dicken Syrup verdampft und, nach dem Erkalten, mit der vorher erhaltenen, braunen Maltose versetzt. Nach 3—5 Tagen ist alles zum steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, absaugt, einmal mit Methylalkohol wäscht und abpresst. Je 100 g trocken gepresster Maltose werden in 30 ccm heifsem Wasser gelöst und mit 260 ccm Alkohol (90%) zum Kochen erhitzt und filtrirt, oder: man löst je 100 g der Maltose in 24 ccm kochendem Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtrirt. Aus 80 procentigem Weingeist werden schönere Krystalle erhalten, als aus Holzgeist (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 276). Verarbeitung der Maltosemutterlauge: HERZFELD, *A.* 220, 211. Krystallisirt erheblich leichter, wenn die Lösung in heifsem Alkohol (von 80—85%) einige Zeit kalt, im verschlossenen Gefäfse, stehen bleibt und dann erst verdunstet wird (HERZFELD, *B.* 12, 2120).

Quantitative Bestimmung mit Kupferkaliumcarbonatlösung: OST, *B.* 24, 1634.

Sehr feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Maltose ist äufserst hygroskopisch. In Alkohol schwerer löslich als Glykose (SULLIVAN, *J.* 1874, 884). Specifisches Gewicht der wässerigen Maltoselösungen bei 17,5° (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 107). a = Anzahl Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung:

a	Spec. Gew.	a	Spec. Gew.	a	Spec. Gew.
1	1,00393	15	1,05827	30	1,1155
5	1,01953	20	1,0774	35	1,1344
10	1,03900	25	1,0965	40	1,1532

Spec. Gew. einer wässerigen Lösung 5,0655 g wasserfreier Maltose in 100 ccm enthaltend = 1,01992 bei 15,5° (BROWN, HERON, *A.* 199, 201).

Rechtsdrehend; in einer Lösung, die P Gewichtsprocente wasserfreier Maltose enthält, ist bei T°: $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837.P - 0,095.T$ (MEISSL, *J. pr.* [2] 25, 120). Die Koncentration, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung erhält man durch Multiplikation der unter Anwendung einer 200 mm langen Beobachtungsröhre bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362 (MEISSL). Das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist um etwa 15—20° schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat oder zum Kochen erhitzt wurde (MEISSL). Mol.-Verbrennungswärme (kryst.) = 1339,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305) Eine ½—1 procentige Maltoselösung reducirt aus verdünnter und selbst überschüssiger FEHLING'scher Lösung, bei vier Minuten langem Kochen, konstant 6,08 Mol. Kupferoxyd; aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung wird mehr Kupferoxyd (6,4—6,5 Mol.) reducirt, und zwar um so mehr, je gröfser der Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung war (SOXHLET; vgl. WEIN, *Fr.* 26, 255). Beim Kochen von Maltose mit FEHLING'scher Lösung wird Arabinsäure gebildet (?) (HERZFELD, *A.* 220, 220). Liefert, bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2$, dieselben Produkte wie Glykose, offenbar weil zunächst Umwandlung der Maltose in Glykose erfolgt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 212). Reducirt nicht eine schwache essigsaure Lösung von Kupferacetat (Unterschied von Glykose) (MUSCULUS, MERING). Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Zuckersäure und mit Chlor Glykonsäure (YOSHIDA, *Fr.* 22, 115). Beim Behandeln von Maltose mit Brom und dann mit Ag_2O entstehen Glykonsäure und Zuckersäure (HERZFELD, *A.* 220, 347). Liefert mit Brom Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. Wird durch Alkalien gebräunt; gährt mit Hefe. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose über; diese Umwandlung erfolgt auch bei längerer Einwirkung von Diastase und Speichel auf Maltose, nicht aber bei der Fäulniss oder Gährung der Maltose (MERING, *H.* 5, 196). Die Umwandlung der Maltose durch Säuren erfolgt viel langsamer als jene des Rohrzuckers. Sie gelingt am besten durch dreistündiges Erhitzen mit 3 procentiger Schwefelsäure, doch geben dann 100 Thle. kry-

stallisirte Maltose nur 98,6 Thle. wasserfreie Glykose, weil ein Theil der Glykose, durch das Kochen mit der Säure, zerstört wird (MEISSL).

In den Organismus eingeführte Maltose geht in den Harn als Glykose über (PHILIPS, *J. Th.* 1881, 62). — Verhalten der Maltose gegen Fermente: BOURQUELOT, *J. Th.* 1883, 52.

Salze: HERZFELD, *A.* 220, 214. — $Na.C_{12}H_{21}O_{11} + H_2O$. — $Ca.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *D.* Man fällt ein äquivalentes Gemisch von Maltose und Aetzkalk mit Alkohol. — $Sr.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$. — $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — Maltose verbindet sich nicht mit NaCl, KCl oder NaBr (H.).

Monoacetylmaltose $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. *B.* Aus Maltose und Eisessig (YOSHIDA, *J.* 1881, 984).

Oktacetylmaltose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *B.* Beim Kochen von Maltose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267; *A.* 220, 215). — Kleine, dünne Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 150—155°. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und $CHCl_3$, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. $[\alpha]_D = 81,18°$.

5. Isomaltose (Gallisin). *B.* Beim Gähren des Traubenzuckers durch Hefe (C. SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 1000). Bei 15 stündigem Stehen einer Lösung von (100 g) Glykose in (400 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) bei +15 bis +10° (E. FISCHER, *B.* 23, 3689). Man versetzt die Lösung mit (4 kg) absol. Alkohol, filtrirt und fällt das Filtrat durch Zusatz von viel Aether. Den Niederschlag saugt man ab, löst ihn in (150 g) Wasser, neutralisirt die Lösung mit Soda und erhitzt sie dann $1^1/_4$ Stunde mit (30 g) Phenylhydrazin und (20 g) Essigsäure (von 50%). Man filtrirt heifs, saugt den beim Erkalten sich ausscheidenden, aus Isomaltosazon und Glykosazon bestehenden Niederschlag ab und streicht ihn auf Thonplatten. Die vereinigten Osazone kocht man mit (100 ccm) Wasser und filtrirt heifs; beim Erkalten scheidet sich Isomaltosazon aus. Entsteht auch beim Kochen von (1 Thl.) Glykose mit (10 Thln.) Schwefelsäure (von $2^1/_2$%) auf dem Wasserbade (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 24, 304). — Amorph. Aeufserst zerfliefslich. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen, $CHCl_3$ und absolutem Aether, äufserst schwer löslich in absolutem Alkohol, etwas leichter in Holzgeist und Eisessig. Rechtsdrehend; enthält eine wässerige Gallisinlösung in 100 g Lösung q g Wasser, so ist $[\alpha]_D = 68,036 + 0,171\,481.q$ (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2464). 11 Thle. Gallisin reduciren ebensoviel FEHLING'sche Lösung wie 5 Thle. Glykose. Geht, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Oxalsäure, in Glykose über. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure. Mit $ClSO_3H$ entsteht Glykosetetraschwefelsäure (?). Beim Glühen mit Kalk werden Aceton, Essigsäure u. a. Produkte gebildet (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2461). Reagirt deutlich sauer. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. Gährt nicht mit Hefe. Bleibt Gallisin längere Zeit mit Pankreas in Berührung, so wird Aethylalkohol gebildet.

Salze: SCHMITT, COBENZL. — $K.C_{12}H_{19}O_{10}$. Hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_{18}O_{10} + 3H_2O$. Wird durch Fällen einer Gallisinlösung mit Barytwasser und Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser. Zieht CO_2 an. — $Pb.C_{12}H_{18}O_{10} + PbO$. Wird durch Fällen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit alkoholischer Bleizuckerlösung und Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser.

Hexacetylgallisin $C_{24}H_{34}O_{17} = C_{12}H_{16}O_{11}(C_2H_3O)_6$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Gallisin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 130—140°, übergiefst das Produkt mit Alkohol und verdunstet die filtrirte alkoholische Lösung (SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 1008). — Glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

6. Melibiose. Entsteht, neben Lävulose, beim Behandeln von Melitriose mit verd. Schwefelsäure (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 22, 1681). *D.* Man versetzt Melitriose durch Hefe in Gährung, filtrirt, sobald alle entstandene Lävulose vergohren ist, und kocht das eingedampfte Filtrat wiederholt mit Alkohol aus. Der gröfste Theil der Melibiose bleibt hierbei ungelöst, ein anderer Theil fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus (SCH., M., *B.* 22, 3122; 23, 1438). — Pulver. $[\alpha]_D = +127°$ (SCH., M., *B.* 23, 1439).

Oktoacetylderivat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Feine Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 170—171°; $[\alpha]_D = +94,2°$ (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 23, 1441). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, schwer in CS_2 und Ligroïn.

7. Milchzucker (Laktose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *V.* In der Milch der Säugethiere. Im Harne der Wöchnerinnen bei Glykosurie (richtiger Laktosurie) und Milchstauung (HOF-

MEISTER, *H.* 1, 101). Nach BOUCHARDAT (*A. ch.* [4] 27, 84) in der reifen Frucht von Achras sapota (aus Kairo), neben Rohrzucker. — *B.* Oktacetylmilchzucker (s. d.) entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Glykose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid. — *D.* Wird als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewonnen. Aus der Milch wird das Caseïn durch Lab gefällt und das Filtrat, die Molken, zum Syrup verdunstet. Man reinigt den ausgeschiedenen Milchzucker durch Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Der käufliche Milchzucker ist durch Krystallisation an Schnüren oder Holzstäben bereitet.

Bei raschem Einkochen einer wässerigen Lösung scheidet sich der Milchzucker wasserfrei in kleinen Krystallen aus, die sich schon in 3 Thln. kalten Wassers unter Temperaturerniedrigung lösen. Der bei 130° entwässerte Milchzucker löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung. Beim Stehen einer solchen Lösung scheidet sich bald wasserhaltiger Milchzucker aus. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 620). Beginnt bei 87° theilweise zu schmelzen, verliert bei 100° langsam das Krystallwasser und ist bei 110° wasserfrei. Verliert bei 140—145° das Krystallwasser (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746); färbt sich bei 150—165° gelblich und geht bei 170—180° in Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$ über (LIEBEN, *J.* 1856, 646). Schmelzp.: 203,5° (LIEBEN). Schwach süfs schmeckend. Spec. Gew. bei 3,9° = 1,534; kubische Ausdehnung zwischen 0—100° = 0,00911 (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59). Spec. Gew. = 1,525 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Mol.-Verbrennungswärme des wasserhaltigen Milchzuckers = 1345,2 Cal. und des wasserfreien Milchzuckers = 1351,4 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305; vgl. BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 457). Die bei 10° gesättigte, wässerige Lösung hält 14,55% Milchzucker und besitzt ein spec. Gew. = 1,055 (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 643). Unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Methylalkohol lösen bei 19,5° 0,084 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784).

Spec. Gewicht der wässerigen Milchzuckerlösungen bei 20°/4° (SCHMÖGER, *B.* 13, 1925):

Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.
2,3554	1,0072	14,8548	1,0566	25,6825	1,1033
4,5820	1,0157	15,9500	1,0611	30,1814	1,1233
5,0949	1,0173	17,2680	1,0666	32,4619	1,1341
8,3068	1,0301	20,0506	1,0783	35,7690	1,1492
10,1650	1,0373	23,6354	1,0939	36,0776	1,1513
11,2220	1,0418				

Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 52{,}5°$. Das Drehungsvermögen des wasserfreien Milchzuckers ist anfangs gering, steigt dann fortwährend und wird, beim Erwärmen der Lösung auf 100°, sofort konstant und dem des gewöhnlichen Milchzuckers gleich. Der krystallisirte Milchzucker zeigt, beim Lösen in H_2O, anfangs ein stärkeres Drehungsvermögen, das abnimmt und mit der Zeit konstant wird (E. ERDMANN, *B.* 13, 2180; vgl. SCHMÖGER, *B.* 13, 1915; URECH, *B.* 15, 2132).

Milchzucker steht, seinem Verhalten gegen Reagenzien nach, in der Mitte zwischen Glykose und Rohrzucker. Er bräunt sich mit Alkalien und reducirt FEHLING'sche Lösung. Milchzucker zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 105—110° (HOPPE, *J.* 1859, 629). Bei 170° entstehen CO_2 und Ameisensäure unter Abscheidung von Kohle (LOEW, *Z.* 1867, 510). Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 98). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4$; bei der darauf folgenden Behandlung des Produkts mit Silberoxyd wird Laktonsäure $C_6H_{10}O_6$ gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 122, 296). $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$. Liefert, bei der Oxydation durch Bromwasser, Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Zuckersäure, CO_2, Oxalsäure, Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 1) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Mit Salpeterschwefelsäure entstehen Milchzuckertri- und -pentanitrat. Beim Kochen von Milchzucker mit überschüssigem Kupferoxyd (d. h. Kupfervitriol und Natron) entsteht Galaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, bei weniger Kupferoxyd erhält man daneben Pektolaktinsäure $C_8H_8O_6$ (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 264). Liefert, bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2$, dieselben Produkte wie Galaktose (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 212). Milchzucker reducirt, in der Wärme, Silberlösungen. Mit Kaliumpermanganat und wenig Milchzucker tritt fast vollständige Oxydation zu CO_2 und Wasser ein. Vermindert man die Menge $KMnO_4$, so erhält man daneben Oxalsäure und syrupförmige Säuren (vielleicht Galaktinsäure u. s. w.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 283). Beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge entstehen Milchsäure und Ameisensäure (HOPPE, *B.* 4, 346). Bei 4 tägigem Stehen einer Lösung von (10 g) Milchzucker in (500 g)

Kalilauge (von 5%) bei 35—40° wird Milchsäure gebildet (Rohrzucker, Mannit und Inosit bleiben unter diesen Verhältnissen unverändert) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 502). Bei mehrwöchentlichem Stehen mit Kalkhydrat entsteht Iso- und Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). Milchzucker zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Galaktose $C_6H_{12}O_6$. Bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder verd. HCl entstehen Lävulinsäure und Ameisensäure. SO_3HCl erzeugt Arabinosetetraschwefelsäure und Glykosetetraschwefelsäurechlorid (S. 1048).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Weingeist, Isopropylalkohol und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 75 und 95). Milchzucker verbindet sich mit Basen. Er löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und 5 Atome Kupferoxyd (HOFMEISTER, *A.* 189, 28). Er verhindert daher die Fällung von Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien. Milchzucker und Ammoniak: THÉNARD, *J.* 1861, 910 und 913. Mit Anilin liefert Milchzucker die Verbindungen $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren auf 100° entstehen, unter Wasseraustritt, zusammengesetzte Aether, welche von der Glykose, resp. Galaktose deriviren (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98. Nur mit Essigsäureanhydrid können Milchzuckerderivate erhalten werden. Milchzucker schwärzt sich nicht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 100° (Unterschied von Rohrzucker; Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker) (LORIN, *Fr.* 18, 107).

Von reiner Hefe wird Milchzucker nicht in Gährung versetzt (PASTEUR, *Études sur la bière*, p. 257). Bierhefe wächst zwar in Milchzuckerlösung, erregt aber keine Gährung und keine Inversion (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 264). Auch der Pilz mucor racemosus bewirkt weder Gährung, noch Inversion des Milchzuckers (FITZ, *B.* 9, 1352). Von Schizomyceten wird Milchzucker leicht in Alkoholgährung versetzt (FITZ, *B.* 11, 45); hieraus erklärt sich die Gährung der Milch und der Molken (LUBOLDT, *J.* 1859, 556; REICHARDT, *J.* 1874, 950). Bei diesen Gährungen entstehen stets Alkohol und Milchsäure. Aus Stutenmilch wird ein alkoholisches Getränk (Kumys) bereitet. Aus Kuhmilch bereitet man, in analoger Weise, Kephir. Beim Sauerwerden der Milch geht ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure über, und diese Säure bewirkt dann die Gerinnung des Caseïns in der Milch. Liefert, bei der Gährung durch das Bacterium lactis aërogenes Escherich (= B. aceticum Baginsky), hauptsächlich Essigsäure, daneben CO_2, Methan, Wasserstoff, sehr wenig Milchsäure und Aceton (BAGINSKY, *H.* 12, 461).

Reaktion auf Milchzucker mit Bleizucker und NH_3: RUBNER, *Fr.* 24, 477.

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch. 1. *Mit Kupferoxyd.* 1 Mol. wasserfreier Milchzucker reducirt in $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ procentiger Lösung und bei hinreichend langem (6 Minuten) Kochen 7,4 Mol. Kupferoxyd. Die Koncentration der angewandten FEHLING'schen Lösung ist dabei von sehr geringem Einflusse (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 261). — 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupfervitriollösung (69,28 g im Liter) und mit 6,5—7,5 ccm Kalilauge (die so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupfervitriollösung genau ausfällt) versetzt. Die Flüssigkeit muss, nach dem Zusatze der Kalilauge, noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 ccm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, mischt 100 ccm des Filtrates mit 500 ccm FEHLING'scher Lösung und kocht 6 Minuten lang. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einem Asbestfilter gesammelt und als metallisches Kupfer gewogen (SOXHLET; vgl. TOLLENS, RODEWALD, *B.* 11, 2076).

2. *Auf optischem Wege.* Man versetzt 60 ccm Milch (spec. Gew. = 1,030; beim spec. Gew. = 1,026 wendet man 60,5 ccm und beim spec. Gew. = 1,034 59,5 ccm an) mit 30 ccm Quecksilberjodidlösung (33,2 g KJ; 13,5 g $HgCl_2$; 640 ccm H_2O; 20 ccm koncentrirte Essigsäure), füllt bis zu 102,4 ccm auf, schüttelt gut um, filtrirt und beobachtet das Filtrat im Polarisationsapparat (WILEY, *Am.* 6, 301).

3. *Auf colorimetrischem Wege.* Man kocht die Milchzuckerlösung mit Natronlauge und bestimmt die eingetretene Färbung colorimetrisch (GSCHEIDLEN, *Fr.* 17, 506).

$C_{12}H_{21}O_{11}$.Na. *B.* Beim Fällen einer Lösung von Milchzucker in Alkohol (98—99%) mit Natriumäthylat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 47). — Bräunliche, amorphe Masse. Sehr zerfließlich. — Aus der Lösung von Kalk und Baryt in Milchzucker werden durch Alkohol Verbindungen gefällt.

Milchzuckertrinitrat $C_{12}H_{19}N_3O_{17} = C_{12}H_{19}(NO_3)_3O_8$. *D.* Man trägt allmählich 1 Thl. entwässerten und gepulverten Milchzucker in 5 Thle. durch Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, giebt dann das doppelte Volumen eiskalten Vitriolöls hinzu, hebt die nach einiger Zeit aufschwimmende Schicht ab und zerreibt sie im Mörser. Die Masse kommt dann wieder in das abgekühlte Säuregemisch, wird wieder zerrieben und diese Operationen noch zweimal wiederholt. Hierauf wäscht man das Produkt mit Wasser,

presst ab, trocknet an der Luft und behandelt es mit kaltem Alkohol von 80%, welcher das Trinitrat löst und das Pentanitrat hinterlässt. Die alkoholische Lösung wird koncentrirt und dann mit Wasser gefällt (GE, *Ж.* 14, 257). — Gummiartig. Schmelzp.: 36,8°. Spec. Gew. = 1,479 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Salpeter- und Schwefelsäure, ein bei 80—81° schmelzendes Pulver (Milchzuckertetranitrat?), das sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löst.

Milchzuckerpentanitrat $C_{12}H_{17}N_5O_{21} = C_{12}H_{17}(NO_3)_5O_6$. *D.* Siehe das Trinitrat. Das im kalten Alkohol unlösliche Produkt wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (GE). — Blättchen. Spec. Gew. = 1,6844 bei 0°. Fängt bei 83,6° an, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 139°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. 1 Thl. löst sich in 63,35 Thln. kaltem Alkohol und in 6,9 Thln. kochendem Alkohol. Explodirt durch den Schlag.

Tetracetylmilchzucker $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *B.* Siehe Oktacetylmilchzucker. — Körnig, zerfliefslich. Sehr leicht löslich. Rechtsdrehend.

Oktacetylmilchzucker $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *B.* Man erwärmt Milchzucker mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° (HERZFELD, *B.* 13, 266; *A.* 220, 218). — Rechtwinklige Täfelchen (aus einem Gemisch von Alkohol und $CHCl_3$). Schmelzp.: 95—100° (SCHMÖGER, *B.* 25, 1453). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. Aeufserst löslich in $CHCl_3$. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 31°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Milchzuckerweinsäure. Unter nicht genau festgestellten Umständen erhielt BERTHELOT (*A. ch.* [3] 54, 82) zwei verschiedene Säuren. Dieselben entsprechen wohl nicht dem Milchzucker, sondern dessen Umwandlungsprodukten (Glykose oder Galaktose).

1. $C_{22}H_{36}O_{28}.Ca_3 + 4H_2O$ (bei 110°). — 2. $C_{17}H_{24}O_{19}.Ca + H_2O$ (bei 110°). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

Oxylaktose. *B.* Bei 1½ stündigem Stehen von 1 Thl. Phenyllaktosazon mit 5 Thln. rauchender Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 21, 2633). — Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Säuren, in Galaktose und Oxyglykose. Verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin zu Phenyllaktosazon.

8. Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11} = OH.CH_2.(CH.OH)_3.\overset{-O-}{CH}.\overset{-O-}{CH}.\overset{O}{CH}.CH.C(OH,CH_2.OH).CH(OH).CH_2.OH$ (?). *V.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, nach JODIN (*Bl.* 31, 137) vorzugsweise in solchen Pflanzentheilen, die kein Chlorophyll enthalten. Am meisten im Zuckerrohr (Saccharum officinarum), welches 16—18% Rohrzucker enthält (POPP, *Z.* 1870, 329). Die Zuckerhirse (Sorghum saccharatum) hält zur Zeit der Reife etwa 9% Zucker (GOESSMANN, *A.* 104, 335). Nach LEPLAY und JACKSON (*J.* 1858, 486) enthält die Zuckerhirse („der Sorgho") in der ersten Vegetationszeit nur Glykose. Die Stämme einiger Palmen (Javapalme: Saguerus Rumphii BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 286; Arenpalme: Arenga saccharifera) enthalten so viel Rohrzucker, dass sich seine Gewinnung daraus lohnt (z. B. auf Java). Im Zuckerahorn (Acer saccharinum) (BERTHELOT). Wurde von MARGGRAFF (in Berlin, 1747) in der Runkelrübe entdeckt. Runkelrüben (Beta vulgaris) enthalten bis zu 14% Rohrzucker. In der Mohrrübe (Daucus Carota) (SCHMIDT, *A.* 83, 326). Die Krappwurzel (Rubia tinctorum) hält etwa 14—15% Zucker (STEIN, *J.* 1869, 798). Die Kaffeebohnen halten 6—7% Zucker (STENHOUSE, GRAHAM, CAMPBELL, *J.* 1856, 814). In frischer Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 49, 58); in gekeimter Gerste und Weizen (KÜHNEMANN, *B.* 8, 202). Beim Keimen der Gerste wächst der Gehalt an Rohrzucker bedeutend (SULLIVAN). In den Wallnüssen, Haselnüssen, süfsen und bittern Mandeln ist nur Rohrzucker enthalten (PELOUZE, *J.* 1855, 530). In den Früchten des Johannisbrotbaumes (Ceratonia siliqua) (BERTHELOT). Vorkommen in anderen Früchten: siehe Lävulose. In den Nektarien einiger Blüthen (eine einzige Blumenkrone von Cactus Ackermanni liefert 0,1 g Zucker) (BRACONNOT, *Berz. Jahresb.* 24, 454); in den Blüthen von Rhododendron ponticum (BRACONNOT; STHAMER, *J.* 1849, 464). Im Honig; die Bienen sammeln nur den Honig, vermögen aber nicht Zucker zu modificiren. Dem Honig kommt daher eine wechselnde Zusammensetzung zu. Der Honig, von ausschliesslich mit Glykose gefütterten Bienen, enthält nur Glykose (RÖDERS, J. 1863, 574).

Darstellung im Kleinen. (Abscheidung von Rohrzucker aus Pflanzensäften. Man löst Kalkhydrat in der Zuckerlösung, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt den Niederschlag $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ heifs ab. Das Filtrat sättigt man wieder mit $Ca(OH)_2$, erhitzt zum Kochen u. s. w. Die gesammelten Niederschläge werden durch CO_2 zerlegt (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). Oder man ermittelt den Zuckergehalt und fügt auf 1 Mol. Rohrzucker 3 Mol. Kalkhydrat hinzu. Man lässt einige Zeit stehen, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand von Kalksaccharat auf 110° und wäscht

ihn mit 10procentigem Alkohol aus (SCHEIBLER's *Elutionsverfahren*, WAGNER's *Jahresb.* 1866, 393).

Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,593 bei 3,9° (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59); 1,588 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,5951 bei 15° (MAUMENÉ, *J.* 1874, 882); 1,5813 bei 17,5 (GERLACH, *Jahresb. der chem. Technol.* 1864, 408). Kubische Ausdehnung bei 0—100° = 0,01116 (JOULE, PLAYFAIR). Mol. Verbrennungswärme = 1352,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 288; BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 458); spec. Wärme = 0,2387 + 0,00173.t (HESS, *P.* [2] 35, 425). Mol.-Brechungsvermögen = 119,93 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348, 356). Das Drehungsvermögen hängt von der Koncentration der Lösungen ab. Enthalten 100° einer wässerigen Lösung von 17,5° (die spec. Gew. und Volume auf Wasser von 17,5° bezogen) p g Rohrzucker, so ist:

wenn $p = 5-18 \; [\alpha]_D = 66,7268 - 0,015\,534.\,p - 0,000\,052\,396.p^2$,
$p = 18-69 \; [\alpha]_D = 66,3031 + 0,015\,016.\,p - 0,000\,3981.p^2$
(TOLLENS, *B.* 10, 1411).

Enthalten 100 ccm Lösung bei 17,5° (alle Volumina auf Wasser von 17,5° bezogen) c g Zucker, so ist, wenn

$c < 10,4 \; [\alpha]_D = 66,639 - 0,020\,8195.\,c + 0,000\,346\,03.c^2$,
$c = 10,4-85,7 \; [\alpha]_D = 66,453 - 0,001\,236\,21.\,c - 0,000\,117\,037.c^2$
oder allgemein und abgekürzt: $[\alpha]_D = 66,541 - 0,008\,415\,32.c$.

(SCHMITZ, *B.* 10, 1420; vgl. TH. THOMSEN. *B.* 14, 1651). Nach TOLLENS (*B.* 17, 1757) genügt die Formel $[\alpha]_D = 66,386 + 0,015\,035.p - 0,000\,3986\,p^2$ für jede beliebige Koncentration der wässerigen Rohrzuckerlösung. Nach LANDOLT (*B.* 21, 197) genügt die abgekürzte Formel bei 20° = 66,67 —0.0095.c, unter Benutzung von wahren Kubikcentimetern (d. h. 100 ccm = 99,72 g Wasser von 20°) Für verdünnte Lösungen geben NASINI und VILLAVECCHIA (*G.* 22 [1] 103) die Formel: $[\alpha]_D = 69,962 - 4,86958.p + 1,86145.p^2$. Alkalien (SOSTMANN, *J.* 1866, 666) und Erden (BODENBENDER, *J.* 1865, 601) schwächen das Drehungsvermögen des Zuckers, besonders in koncentrirten Lösungen (PELLET, *J.* 1877, 188). Einfluss von Natronlauge: TH. THOMSEN, *B.* 14, 1647, anorganischer Salze auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers: FARNSTEINER, *B.* 23, 3570. In anderen Lösungsmitteln ist das Drehungsvermögen ein etwas gröfseres. Dasselbe beträgt für 10procentige Lösungen: in Wasser = 66,667°; in Weingeist und Wasser = 66,827°; in Aceton und Wasser = 67,396, in Holzgeist und Wasser = 68,628° (TOLLENS, *B.* 13, 2303).

Löslichkeit des Rohrzuckers. 1 l der bei 15° gesättigten wässerigen Lösung hält 910,819 g Zucker und 434,263 g Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,345 082 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 198,6 g und bei 45° 245,0 g Zucker; 100 Thle. Lösung enthalten bei 12,5° 66,5 Thle. und bei 45° 71 Thle. Zucker (COURTONNE, *A. ch.* [5] 12, 569).

Nach SCHEIBLER (*Zeitschr. des Ver. f. Rübsnzuckerindustrie des Deutschen Reiches*, 22, 246) löst Wasser

bei 0°	65 %	Zucker,	bei 20°	67,0 %	Zucker,	bei 40°	75,8 %	Zucker,
„ 5°	65,2	„	„ 25°	68,2	„	„ 45°	79,2	„
„ 10°	65,6	„	„ 30°	69,8	„	„ 50°	82,7	„
„ 15°	66,1	„	„ 35°	72,4	„			

Spec. Gew. der wässerigen Zuckerlösungen.

GERLACH (*Fr.* 8, 295; *Jahresb. d. chem. Techn.* 1864, 407) bestimmte das specifische Gewicht wässeriger Rohrzuckerlösungen bei 17,5°. Danach berechnete SCHEIBLER (*Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie* 25, S. 37) die folgende Tabelle für 15°. Bezeichnet x den Procentgehalt, so ist das spec. Gew. $= 1 + 0,003\,884\,496.x + 0,0_4 13\,939\,92.x^2 + 0,0_7 33\,805\,6.x^3$.

% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.
5	1,019 775	25	1,106 353	45	1,206 111	65	1,320 673
10	1,040 273	30	1,129 994	50	1,233 300	70	1,351 816
15	1,061 518	35	1,154 483	55	1,261 440	75	1,384 012
20	1,083 536	40	1,179 847	60	1,290 555		

Spec. Gew. von Rohrzuckerlösungen (gegen Wasser von 17,5°)
(GERLACH, *D.* 172, 38).

Temp.	15 % Zucker	30 % Zucker	45 % Zucker	60 % Zucker	75 % Zucker
0°	1,0636	1,1337	1,2113	1,2972	1,3916
20°	1,0606	1,1288	1,2046	1,2889	1,3822
40°	1,0504	1,1212	1,1958	1,2794	1,3722
60°	1,0448	1,0881	1,1851	1,2683	1,3610
80°	1,0336	1,0768	1,1729	1,2562	1,3488
100°	1,0202	1,0634	1,1597	1,2427	1,3356

Siedepunkte der wässerigen Zuckerlösungen (GERLACH, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol.* 1864, 406): für eine zehnprocentige Lösung: 100,4°; 20 % — 100,6°; 30 % — 101°; 40 % — 101,5°; 50 % — 102°; 60 % — 103°; 70 % — 106,5°. Nach FLOURENS (*C. r.* 83, 150) ist der Siedepunkt bei 67,25 % — 105°; 79,5° — 110°; 85 % — 115°; 88,5 % — 120°; 91,2 % — 125°; 92,25 % — 130°.

Dampftension der wässerigen Zuckerlösungen: WÜLLNER, *J.* 1858, 45.

Specifische Wärme der wässerigen Zuckerlösungen: MARIGNAC, *A. Spl.* 8, 355. Die specifische Wärme des krystallisirten Rohrzuckers ist = 0,300 und die des amorphen (geschmolzenen) = 0,342 (KOPP, *A. Spl.* 3, 123).

Brechungsvermögen der wässerigen Zuckerlösungen.

Gew.-Proc. Zucker	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsexp. n(D) bei 17,5°	Gew.-Proc. Zucker	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsexp. n(D) bei 17,5°
1	1,0040	1,3355	27	1,1153	1,3719
3	1,0120	1,3381	29	1,1247	1,3750
5	1,0200	1,3407	31	1,1343	1,3781
7	1,0281	1,3433	33	1,1440	1,3812
9	1,0363	1,3460	35	1,1540	1,3845
11	1,0446	1,3487	37	1,1641	1,3878
13	1,0530	1,3515	39	1,1743	1,3912
15	1,0614	1,3542	41	1,1846	1,3946
17	1,0700	1,3571	43	1,1951	1,3980
19	1,0788	1,3599	45	1,2057	1,4015
21	1,0877	1,3628	47	1,2165	1,4050
23	1,0967	1,3658	49	1,2274	1,4086
25	1,1059	1,3688	50	1,2329	1,4105

(STROHMER, *Fr.* 24, 113).

Löslichkeit des Zuckers in wässerigem Weingeist.

Volumprocente Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. d. Lösung bei 17.5°	100 ccm Lös. halten g Zucker	Volumprocente Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. d. Lösung bei 17.5°	100 ccm Lös. halten g Zucker
	0	1,2991	80,7		0	1,0500	32,9
10	14	1,3000	81,5	60	14	1,0582	33,9
	40	—	95,4		40	—	49,9
	0	1,2360	74,2		0	0,9721	18,2
20	14	1,2662	74,5	70	14	0,9716	18,8
	40	—	90,0		40	—	31,4
	0	1,2293	65,5		0	0,8931	6,4
30	14	1,2327	67,9	80	14	0,8953	6,6
	40	—	82,2		40	—	13,3
	0	1,1823	56,7		0	0,8369	0,7
40	14	1,1848	58,0	90	14	0,8376	0,9
	40	—	74,9		40	—	2,3
	0	1,1294	45,9		0	0,8062	0,1
50	14	1,1305	47,1	97,4	14	0,8082	0,4
	40	—	63,4		40	—	0,5

Diese Zahlen bedeuten also z. B., dass das spec. Gewicht einer bei 0° gesättigten Zuckerlösung in 10procentigem Alkohol = 1,2991 bei 17,5° beträgt und jenes der bei

14° gesättigten Lösung in Alkohol von derselben Stärke = 1,3000 bei 17,5° ist (SCHEIBLER, *B.* 5, 343).

100 ccm kalter, absoluter Methylalkohol lösen 0,4 g Rohrzucker (SCHEIBLER, *B.* 19, 2872). 100 Thle. Methylalkohol lösen bei 19° 1,18 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784).

Rohrzucker schmilzt bei 160° (BERZELIUS), bei 180° (PELIGOT, *A.* 30, 81). Wird der Zucker langsam auf 160° erhitzt, so schmilzt er unzersetzt und erstarrt zu einem amorphen Glase, das allmählich undurchsichtig und krystallinisch wird. Erhitzt man den Zucker rasch auf 160° und erhält ihn, nach dem Schmelzen, einige Zeit in der Wärme, so verwandelt er sich, ohne Gewichtsverlust, in ein Gemenge von Glykose und Lävulosan. Durch Hefe vergährt aus diesem Gemenge nur die Glykose; auch wird FEHLING'sche Lösung nur durch die darin vorhande Glykose reducirt. Behandelt man das Gemenge mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in Invertzucker über (GÉLIS, *A. ch.* [3] 57, 234). Bei längerem Erhitzen auf 160°, rascher bei 210—220°, verliert der Rohrzucker Wasser und geht in mehr oder weniger gefärbten Caramel über. Bei der trockenen Destillation von Zucker entstehen Essigsäure, wenig Acetaldehyd, Aceton und brenzliche Produkte (VÖLCKEL, *A.* 85, 59; KAISER, *J.* 1862, 472). Daneben entweichen viel CO_2, CO und etwas CH_4 (VÖLCKEL, *A.* 86, 63). Bei der Destillation von Zucker mit Kalk werden Essigsäure, Aceton, Propionaldehyd, Dimethylfurfuran, Ketone $C_5H_{10}O$, $C_6H_{12}O$, ein Diketon $C_7H_{12}O_2$ (E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 105; *A.* 258, 230; vgl. FREMY, *Berz. Jahresb.* 16, 332; GOTTLIEB, *A.* 52, 127; SCHWARZ, *A.* 76, 292), Phoron $C_9H_{14}O$ (BENEDIKT, *A.* 162, 304), Acetaldehyd, eine Säure $C_6H_{10}O_5$ (PINNER, *B.* 16, 1730) u. s. w. gebildet. In den entweichenden Gasen lassen sich Aethylen, Propylen und Butylen nachweisen (BERTHELOT, *J.* 1858, 220).

Völlig reiner Zucker bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, sind ihm aber Säuren u. a. Körper beigemengt, so geht er allmählich in Invertzucker über (MONIER, *J.* 1863, 766). Beim Erhitzen von Zucker mit Wasser im Rohr auf 160° wird Kohlenstoff abgeschieden und CO_2 und Ameisensäure gebildet. Mit Alkohol findet bei 160° keine Zersetzung statt (LOEW, *Z.* 1867, 510). Erhitzt man den Zucker mit Wasser auf 280°, so erhält man, neben Kohle und viel CO_2, etwas Brenzkatechin (HOPPE, *B.* 4, 16).

Ozon wirkt auf Rohrzucker nur bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien und erzeugt CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 110, 103; 125, 211). Bei Gegenwart von etwas Kalkhydrat wird Rohrzucker durch lufthaltiges Terpentinöl allmählich zu Oxalsäure oxydirt (BERTHELOT, *J.* 1859, 59). Rohrzucker entzündet sich beim Zusammenreiben mit (8 Thln.) Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 30, 88). Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). Dieselben Produkte erhält man bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 14, 186) oder mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Oxalsäure, dann CO_2 (LIEBIG, PELOUZE, *A*, 19, 282) und nach MAUMENÉ (*Bl.* 30, 99) noch andere Säuren (Glyoxylsäure?). Bei der Behandlung mit Chlor und dann mit Silberoxyd entsteht Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$. Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Rohrzuckerlösung und Entfernen des gebildeten Bromwasserstoffes durch Ag_2O entstehen Glykonsäure, Lävulose (?) und ein in Wasser lösliches, in Aetheralkohol unlösliches, linksdrehendes Gummi, das durch verdünnte Schwefelsäure in Lävulose übergeht (GRIESSHAMMER, *J.* 1879, 852). Mit Jod und $KHCO_3$ entsteht Jodoform (MILLON, *J. pr.* 37, 53). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Zuckersäure, Oxalsäure, Cassonsäure $C_5H_8O_7$, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381) gebildet. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrorohrzucker $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (?) (SOBRERO, *A.* 64, 398; SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 1146; REINSCH, *J.* 1849, 469; A. und W. KNOP, *J.* 1855, 657; ELLIOT, *Am. Soc.* 4, 147).

Ammoniak verbindet sich bei 100—150° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 910; LABORDE, *J.* 1874, 883), bei 180° (THÉNARD, *J.* 1861, 909 u. 911) mit Rohrzucker unter Bildung stickstoffhaltiger Produkte. Noch leichter wirkt Ammoniumphosphat ein (THÉNARD, *J.* 1861, 913; SCHOONBRODT, *J.* 1861, 721). Rohrzucker und $(NH_4)HS$: THÉNARD, *J.* 1863, 761. — Rohrzucker verbindet sich mit Erden und einigen Metalloxyden, mit Alkalisalzen. Er bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien: beim Kochen mit starker Natronlauge entstehen Ameisensäure und Milchsäure (HOPPE, *B.* 4, 346); liefert beim Schmelzen mit Aetzkali: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton und Metaceton (GOTTLIEB, *A.* 52, 121). Beim Eintragen von KOH in geschmolzenen Rohrzucker wird Aethanolon $CH_3.CO.CH_2(OH)$ gebildet. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° entsteht viel Milchsäure, neben etwas CO_2 und Oxalsäure (SCHÜTZENBERGER, *B.* 9, 448). Bei mehrtägigem Kochen mit Barythydrat oder Strontiumhydrat entsteht wenig Milchsäure (BEYTHIEN, PARCUS, TOLLENS, *A.* 255, 222). — Rohrzucker reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit $Cu(OH)_2$ dieselben Produkte wie Glykose, offenbar infolge vorhergegangener

Inversion (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 664). Rohrzucker scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, nur auf Zusatz von Natronlauge, in der Wärme, einen Silberspiegel ab (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Rohrzucker löst sich ohne Schwärzung in Vitriolöl; beim Erwärmen tritt aber Verkohlung ein, und es entweicht ein Gemenge von CO, CO_2 und SO_2, in welchem das Kohlenoxyd überwiegt (FILHOL, *A.* 56, 219; MARCHAND, *A.* 60, 262). Beim Behandeln mit HCl und absolutem Alkohol, in der Kälte, geht Rohrzucker in die isomere Diglykose über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure oder Oxalsäure) wird Rohrzucker invertirt, d. h. er geht in Invertzucker über, ein Gemenge von Glykose und Lävulose. Dieselbe Umwandlung bewirkt wässerige Kohlensäure, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen. Je koncentrirter die Zuckerlösung ist, um so weniger braucht man Säure; für 80 g Rohrzucker und 20 g H_2O genügen 0,004 Thle. HCl, um bei einstündigem Erhitzen auf 100° allen Rohrzucker zu intervertiren (WOHL, *B.* 23, 2086). Mit CO_2 gesättigte Zuckerlösung wird durch einstündiges Erwärmen, im Rohr auf 100°, völlig in Invertzucker verwandelt (LIPPMANN, *B.* 13, 1823). Kocht man Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so wandelt sich die Lävulose weiter in Lävulinsäure, Ameisensäure und Gummisubstanzen um. Bei dieser Reaktion, und ebenso beim Behandeln mit Alkalien, treten flüchtige, aldehydartige Körper auf. Ausbeute an Lävulinsäure u. s. w. beim Kochen mit verdünnter HCl oder H_2SO_4: CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 439. In SO_3HCl löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glykose- und Lävulosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 28). — Mit organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure . . .) verbindet sich Rohrzucker bei 120°, unter Wasseraustritt, und Bildung von Glykoseestern. Selbst bei der Einwirkung eines Gemenges von Aethylbromid und Kali auf Rohrzucker entsteht ein Glykoseäthyläther. Mit Essigsäureanhydrid können aber Rohrzuckerester dargestellt werden.

Rohrzucker unterliegt nicht direkt der Alkoholgährung. Lange mit Hefe in Berührung, tritt allerdings Gährung ein, aber nur, weil der Rohrzucker durch die Hefe zunächst in Invertzucker übergeführt wird. Wit faulem Käse und Basen (oder Eisen u. s. w.) in Berührung, welche die freie Säure sättigen, unterliegt der Zucker der Milchsäure- und dann der Buttersäuregährung. Bei der durch den Bacillus butyricus bewirkten Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$, liefern 100 Thle. Rohrzucker 0,5 Thle. Butylalkohol, 0,3 Thle. Milchsäure und 42,5 Thle. Buttersäure (FITZ, *B.* 15, 876). Der Bacillus producirt hierbei ein Enzym („ungeformtes Ferment"), das den Rohrzucker invertirt. Durch die Bakterie Leuconostoc mesenteroides (TIEGHEM, *Jahresb. d. Agrikulturchemie* 1879, 544) wird eine Gährung bewirkt, durch welche Dextran $C_6H_{10}O_5$ und Lävulose gebildet werden. DURIN (*J.* 1876, 947) beobachtete diese Gährung am Runkelrübensafte; dieselbe kann aber auch durch Rapssamen hervorgerufen werden. — Zucker wirkt fäulnisshemmend (Einmachen der Früchte in Zucker).

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers. 1. Auf optischem Wege. Löst man 26,068 g Rohrzucker zu 100 ccm wässeriger Lösung bei 17,5° (gegen Wasser von derselben Temperatur), so entspricht, bei Beobachtungsröhren von 200 mm, jeder Grad des Saccharimeters (mit Quarzkeilkompensation von VENTZKY-SOLEIL u. s. w.) 1% Zucker in der angewandten Substanz (TOLLENS, *B.* 11, 1800). Diese Bestimmungsweise ist natürlich nur möglich, wenn die Zuckerlösung keine anderen, optisch-wirksamen Bestandtheile enthält. Doch wirken auch inaktive Substanzen (Alkalien und Erden) etwas auf das Drehungsvermögen des Zuckers ein. Mineralsäuren verändern das Drehungsvermögen des Invertzuckers, Oxalsäure aber nicht (GUBBE, *B.* 18, 2212). Die Inversionsmethode zur Bestimmung von Rohrzucker ist nur anwendbar bei verhältnissmäfsig reinen Produkten. Elimination des Einflusses der Koncentration der Rohrzuckerlösungen hierbei: GUBBE, *B.* 18, 2218.

2. Auf chemischem Wege. Man führt den Rohrzucker in Invertzucker über und bestimmt diesen mit FEHLING'scher Lösung. Es werden zu diesem Zweck 1,25 g Zucker zu 200 ccm gelöst, 10 Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) zugegeben und das Gemenge $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100° (im Wasserbade) erhitzt. Die freie Säure wird, vor dem Zusatz der Kupferlösung, durch Soda abgestumpft (NICOL, *Fr.* 14, 180). Bei Anwendung von Schwefelsäure sind 2 g Zucker mit 30 ccm Säure (2 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 in 1 l Wasser) drei Stunden lang im Rohr auf 130° zu erhitzen (NICOL). 2 Mol. Invertzucker (360) in einprocentiger Lösung reduciren 10,1 Mol. Kupferoxyd in unverdünnter und 9,7 Mol. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 234). Invertzucker reducirt genau ebenso viel Kupferoxyd wie Glykose, nur muss das Kochen mit der alkalischen Kupferlösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang fortgesetzt werden (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 70). Bestimmung des Rohrzuckers, neben anderen Kohlehydraten (in Gerste und Malz): KJELDAHL, *J. Th.* 1881, 83.

Scheibler. Die Gehaltsermittelung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben bei 15°. Berlin 1891.

Verbindungen des Rohrzuckers. $C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit koncentrirter Natronlauge (Soubeiran, *A.* 43, 230; Pfeiffer, Tollens, *A.* 210, 297). — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl$. Kleine Krystalle (Peligot, *A.* 30, 71). Hält $2H_2O$ (Maumené, *Bl.* 15, 1). — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaCl + 4H_2O$. Zufällig erhalten (Gill, *B.* 4, 417; meist krystallisirt nur das Salz $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaBr + 1^1/_2H_2O$ (Gill, *B.* 4, 418). — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaJ + 3H_2O$. Grofse Krystalle (Gill). — $C_{12}H_{21}O_{11}.K$ (Soubeiran). — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl$. Monokline Krystalle (Violette, *Bl.* 19, 407). — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl + 2H_2O$. Orthorhombische Krystalle (Maumené, *Bl.* 19, 289).

$C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$. *B.* Beim Auflösen von (1 Mol.) Kalkhydrat in Zuckerlösung (1 Mol.) und Fällen der Lösung mit Alkohol (Peligot, *A.* 30, 71; Soubeiran, *A.* 43, 229; Peligot, *A. ch.* [3] 54, 378; Benedikt, *B.* 6, 414). — Amorph. Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt sich, beim Kochen, unter Abscheidung des dreibasischen Salzes. — $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$. Beim Fällen einer Lösung von 6—12 Thln. Kalk in 1 Thl. Zucker durch Alkohol (Pelouze, *J.* 1864, 572; Boivin, Loiseau, *A. ch.* [4] 6, 203). Löslich in 33 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in das dreibasische Saccharat und freien Zucker. — $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ (bei 110°). *B.* Beim Kochen der gesättigten Lösungen von Kalkhydrat in Zucker (Peligot, *A. ch.* [3] 54, 379). — *D.* Man trägt in die Lösung des Salzes $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ (mit 6—12% Zucker) (1 Mol.) Kalk ein (Lippmann, *J.* 1883, 736). — Körnig-krystallinisch; sehr löslich in Zuckerwasser. Hält $3H_2O$ und löst sich in 200 Thln. kalten Wassers (Lippmann). Wird die wässerige Lösung über 35° erwärmt, so zerfällt sie um so leichter in $Ca(OH)_2$ und das einbasische Saccharat, je koncentrirter sie ist. — $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO$. *B.* Beim Kochen des Tricalciumsaccharates mit Alkohol (Déon, *Bl.* 17, 155). Verhalten der Zuckerlösung gegen Kalk: Déon, *Bl.* 16, 26. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerwasser bedeutend leichter als in Wasser. Tabellen der Löslichkeit: Berthelot, *J.* 1856, 636; Peligot, *A. ch.* [3] 54, 383. Je koncentrirter die Zuckerlösung ist, um so mehr nimmt sie Kalk auf, annähernd dem Verhältniss $2C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ entsprechend. Zuckerkalk löst Calciumcarbonat (Barreswil, Dubrunfaut, *J.* 1851, 550), Calciumphosphat (Bobierre, *J.* 1851, 550) und viele Metalloxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, CuO . . .). (Tabellen der Löslichkeit: Bodenbender, *J.* 1865, 600). Aus den Lösungen von Zuckerkalk wird durch CO_2 aller Kalk gefällt. Verhalten der Kalksaccharate gegen CO_2: Loiseau, *Bl.* 42, 290. — $C_{12}H_{22}O_{11}.SrO + 5H_2O$. Wird durch Vermischen der kalten Lösungen von 1 Mol. Zucker und 1 Mol. Strontian erhalten (Scheibler, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1883, 752). Tabellen der Löslichkeit in Wasser: daselbst S. 754. — $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO$. Wird durch Eintragen von (2—3 Mol.) Strontian in eine kochende, 15 procentige Zuckerlösung als körniger Niederschlag erhalten (Scheibler, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1881, 700; 1882, 751). Vertheilt man den Niederschlag in siedendem Wasser und lässt erkalten, so zersetzt er sich unter Abgabe von (1 Mol.) freiem Strontian. — $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$. *D.* Man kocht die Lösung von 1 Thl. Aetzbaryt in 3 Thln. Wasser mit einer Zuckerlösung (1 Thl. Zucker, 2 Thle. H_2O) (Peligot, *A.* 30, 70). — Blättchen. Verliert bei 200° kein Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,1 Thl.; bei 100° 2,3 Thle. Salz (Peligot, *A. ch.* [3] 154, 379). Unlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$ (bei 106°). *B.* Beim Lösen von Bleiglätte in Zuckerwasser (Berzelius). — *D.* Man fällt Zuckerlösung durch ammoniakalisches Bleiacetat und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (Peligot, *A.* 30, 93). Man versetzt Bleizucker mit Zuckerkalk, so lange der Niederschlag noch verschwindet (Soubeiran, *A.* 43, 230). — $C_{12}H_{16}O_{11}.Pb_3$. *B.* Beim Fällen von Bleizucker mit Zucker und Natronlauge; beim Versetzen von Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiacetat, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet u. s. w. (Boivin, Loiseau, *J.* 1865, 599). — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Zuckerwasser, dabei in das zweibasische Salz übergehend.

$C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$ (?). *B.* Bei längerer Berührung von Eisen mit Zuckerwasser, namentlich in Gegenwart von Salzen (NaCl, KNO_3 . . .) (Gladstone, *J.* 1854, 619). Frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat löst sich nicht in Zuckerlösung. — Kupferoxydhydrat löst sich in alkalischen Zuckerlösungen (zu bestimmten Verbindungen? vgl. Hunton, *Berz. Jahresb.* 18, 322; Lassaigne, *Berz. Jahresb.* 23, 380). — $C_{12}H_{22}O_{11}.CuSO_4 + 4H_2O$ (Barreswill, *J. pr.* 35, 253). — Bei Gegenwart von Zucker werden viele Metalloxyde (CuO, Fe_2O_3 u. s. w.) nicht durch Alkalien gefällt.

Monoacetat $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit $^1/_2$—$^3/_4$ Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether (Schützenberger, Naudin, *Bl.* 12, 206). — Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *B.* Entsteht, neben dem Monoacetat,

beim Kochen von Rohrzucker mit (1/2—3/4 Thln.) Essigsäureanhydrid und bleibt, beim Fällen des Monacetates durch Aether, gelöst (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Heptacetat $C_{26}H_{36}O_{18} = C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Gummiartig, unlöslich.

Oktacetat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *B.* Wie das Heptacetat (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — *D.* Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Krystallisirt (aus Alkohol von 96%) in Nadeln, die bei 67° schmelzen (HERZFELD, *J.* 1887, 2260). Spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). $[\alpha]_D = +38{,}36°$ (D.). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,623 Thle. und bei 10° 0,878 Thle. (D.). Giebt, beim Verseifen, Rohrzucker. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (H.).

Oenantholsaccharose $C_7H_{14}O.C_{12}H_{22}O_{11}$. Bildung und Verhalten wie bei Acetaldehydglykose (SCHIFF, *A.* 244, 23).

9. Trehalose (Mykose) $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. *V.* Im Mutterkorn (Claviceps purpurea Tub.) (WIGGERS, *A.* 1, 129; MITSCHERLICH, *A.* 106, 15) und anderen Pilzen (Fungus Sambuci, Agaricus muscarum), zum Theil neben Mannit (in Boletus cyanescens) (MÜNTZ, *J.* 1873, 829). In der Trehala (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 272), einer aus Syrien stammenden Konkretion, welche dadurch entsteht, dass ein Rüsselkäfer (Larinus nidificans) die Zweige einer Echinopsart verzehrt und mittelst der verzehrten Substanzen sich mit einer Hülle umgiebt (GUIBOURT, *J.* 1858, 485). — *D.* Aus Pilzen (Fung.; Agar.), die bis zu 10% der Trockensubstanz an Trehalose enthalten (MÜNTZ). Die Pilze werden mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann im Wasserbade zum Syrup eingedampft. — Die Trehala wird mit Alkohol ausgekocht. — Rhombische Krystalle. Schmeckt süfs. Schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100°, wird bei 130° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 210° (M.). Mol.-Verbrennungswärme = 1345,3 Cal. (krystallisirt) = 1349,9 Cal. (wasserfrei) (bei konst. Vol.) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = 199°$ (B.) (für wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Wird von Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, langsam (B.) in Glykose über (M.). Gährt nur sehr langsam mit Hefe (wahrscheinlich infolge vorhergehender Modifikation).

Oktacetylderivat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98° (MAQUENNE, *B.* 24 [2] 554).

10. Turanose. *B.* Entsteht, neben Glykose, beim Erwärmen von Melezitose mit verd. Säuren (ALECHIN, *Ж.* 21, 415). — *D.* Man erhitzt (5,5 g) wasserfreier Melezitose mit (100 ccm) einer einprocentigen Schwefelsäure, bis der optische Drehungswinkel 63° beträgt, und neutralisirt dann mit $BaCO_3$. Das Filtrat vom $BaSO_4$ versetzt man mit heifsem Alkohol bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten scheidet sich die Turanose aus. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Wasser, Versetzen mit heifsem Alkohol und Auskochen der erhaltenen Krystalle mit absol. Alkohol (A.). — Zerfliefsliche, amorphe Masse. Schmelzp.: 65—70°. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem absol. Alkohol, mischbar mit Wasser und Holzgeist. Reducirt halbsoviel Kupferoxyd wie Glykose. Wird durch verd. Säuren schwierig in Glykose umgewandelt. — $Na.C_{12}H_{21}O_{11}$. Hellgelbes, äufserst hygroskopisches Pulver.

E. Einzelne Zuckerarten.

I. Fukose $C_6H_{12}O_5$. *B.* Man extrahirt Fucus-Arten, 2 Tage lang, kalt mit HCl (von 4%), wäscht den Rückstand mit Wasser und kocht ihn dann 12 Stunden lang mit H_2SO_4 (von 3%) (GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 87). Die abgepresste Lösung wird mit $BaCO_3$ neutralisirt, dann auf 1/3 im Wasserbade eingeengt und mit dem gleichen Vol. Alkohol (von 93%) gefällt. Man filtrirt, engt das Filtrat zum Syrup ein und versetzt diesen (2 Thle.) mit (1 Thl.) H_2O und (1 Thl.) Phenylhydrazin. Das gefällte Hydrazon wird abgesogen, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. 18 g des Hydrazons trägt man in 72 g auf 10° abgekühlte Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein, kühlt weiter ab, saugt das gefällte salzsaure Phenylhydrazin ab und neutralisirt das, mit dem gleichen Vol. Wasser versetzte, Filtrat durch 70 g $PbCO_3$. Das Filtrat vom $PbCl_2$ wird mit Baryt alkalisch gemacht, dann mit Aether ausgeschüttelt und hierauf mit CO_2 gesättigt. Man engt ein

und fällt durch absol. Alkohol und etwas Aether. — Krystallisirt (aus absol. Alkohol) sehr langsam in mikroskopischen Nadeln. Sehr stark linksdrehend. Bräunt sich mit Natronlauge. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Destilliren mit HCl entsteht Methylfurfurol. Mol.-Verbrennungswärme = 711,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305).

Das **Hydrazon** schmilzt bei 172—173°, — das **Dihydrazon** bei 158—159°.

2. Gentianose $C_{36}H_{66}O_{31}$ (?) (bei 100°). *V.* In der Wurzel von Gentiana lutea (A. MEYER, *H.* 6, 135). — *D.* Der ausgepresste Saft der Wurzel wird mit $^2/_3$ Vol. Alkohol (von 95%) gefällt und das Filtrat mit Aether partiell gefällt. Die ersten, gummihaltigen Aetherfällungen beseitigt man, die späteren kocht man mit Alkohol von 95% und verdunstet die alkoholische Lösung über Kalk. — Täfelchen. Schmelzp.: 210°. Die Lösung von 1 g Gentianose in 2 ccm Wasser wird durch 20 ccm absoluten Alkohol getrübt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Rechtsdrehend. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Glykose und Lävulose (?). Gährt mit Hefe sofort.

3. Indiglycin $C_6H_{10}O_6$. *B.* Bei der Spaltung von Indikan durch verdünnte Schwefelsäure oder Alkalien (SCHUNCK, *J.* 1858, 470). $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (Indikan) + $2H_2O$ = $3C_6H_{10}O_6$ (Indiglycin) + C_8H_5NO (Indigblau). — Syrup. Nicht gährungsfähig.

$C_6H_{10}O_6.2PbO$ (im Vakuum getrocknet). *B.* Beim Fällen von Indiglycin mit ammoniakalischem Bleiacetat.

4. Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. *V.* In der Manna von Briançon, die sich als Ausschwitzung auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (mélèze = Pinus larix L.) bildet (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 282). Neben Rohrzucker und einer syrupförmigen Zuckerart im Turanjbin, einem Exsudat von Alhagi Maurorum, das in Persien als Abführungsmittel und Nahrungsmittel benutzt wird (VILLIERS, *Bl.* 27, 98; ALECHIN, *Ж.* 21, 420). — *D.* Man übergiefst das Turanjbin mit (4 Thln.) heifsem Wasser und dampft die filtrirte Lösung auf die Hälfte ein. Nach 3—4 Tagen ist sämmtliche Melezitose auskrystallisirt. Man krystallisirt dieselbe aus heifsem Alkohol von 50% um (ALECHIN). — Monokline Krystalle (aus Alkohol von 60°) (V.). Rhombische (?) Säulen (aus Wasser) (A.). Verliert das Krystallwasser leicht bei 100°. Wird aus der konc. wässerigen Lösung durch Alkohol wasserfrei gefällt. Die wasserfreie Melezitose schmilzt bei 147—148° und hat das spec. Gew. = 1,540 bei 17,5°/4°. 100 Thle. der wässerigen Lösung enthalten bei 17,4° 28,3 Thle., bei 25° 36,3 Thle. und bei 100° 79,8 Thle. wasserhaltige Melezitose (A.). Molek.-Verbrennungswärme (für $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$) = 2043,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Etwa so süfs wie Glykose. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in kochendem. Für eine p-procentige wässerige Lösung der wasserhaltigen Melezitose ist $[\alpha]_D = 83° + 0{,}07014.p$. Für die wasserfreie Substanz ist $[\alpha]_D = 88{,}51°$ (V.). Bräunt sich nicht mit Alkalien, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in Glykose und Turanose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — Das **Phenylhydrazinderivat** schmilzt gegen 172°.

Hendekacetylderivat $C_{40}H_{54}O_{27} = C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$. Grofse, glänzende, monokline Prismen (aus Alkohol + Essigäther). Schmelzp.: 117° (ALECHIN). Spec. Gew. = 1,32 bei 0°/4°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol. Für eine Lösung von 0,6243 g in 10 ccm Benzol ist bei 20° $[\alpha]_D = 110{,}44°$.

5. Raffinose (Melitose, Gossypose, Melitriose) $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. *V.* In der australischen Manna (von van Diemensland), die von verschiedenen Eucalyptusarten abstammt (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 66). In der Manna von Eucalyptus viminalis (Australien) (TOLLENS, RISCHBIET, *B.* 18, 2616; *A.* 232, 201). In der Melasse des Rübenzuckers (LOISEAU, *Bl.* 26, 365; TOLLENS, RISCHBIET, *A.* 232, 172) und in Runkelrüben (LIPPMANN, *B.* 18, 3087). In den Baumwollensamen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 351; RISCHBIET, TOLLENS, *A.* 232, 177). Findet sich in sehr kleiner Menge in der Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 49, 70). — *D.* Die vom Oel, durch Abpressen, befreiten Baumwollensamen werden bei 60—70° mit Alkohol (von 80%) ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand, durch Schütteln mit Aether, von Fett befreit. Die wässerige Lösung fällt man durch wenig Bleiessig und etwas NH_3, entfernt das gelöste Blei durch H_2S und dampft stark ein. Nach zehn- bis zwölftägigem Stehen bei 0—3° scheidet sich Raffinose ab, die man mit Alkohol wäscht (RITTHAUSEN). — Man versetzt Rohzucker mit 1 Mol. Strontian und lässt stehen zur Abscheidung des Rohrzuckers. Das Filtrat wird mit überschüssigem Strontian gekocht und heifs filtrirt. Den Niederschlag wäscht man mit kochender Strontianlösung (von 10%) und zerlegt ihn dann durch CO_2. Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt mit absolutem Alkohol. Das Reinigen

durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird wiederholt (SCHEIBLER, *B.* 18, 1412, 1779). Darstellung aus Melasse: LINDET, *Bl.* [3] 3, 683.

Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker: SCHEIBLER, *B.* 19, 2872; GUNNING, *Fr.* 28, 56; Bestimmung durch Polarisation (oder durch Umwandlung in Schleimsäure): CREYDT, *B.* 19, 3115; LINDET, *Bl.* [3] 2, 330; *Fr.* 29, 615.

Krystalle, ohne süfsen Geschmack. Krystallisirt auch (langsam, aus wässerigem Alkohol) mit $6H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 19, 510). Molekulare Verbrennungswärme = 2026,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 249; STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). 1 Thl. löst sich bei 16° in 6 Thln. Wasser (RITTHAUSEN). 1 Thl. löst sich in 7 Thln. Wasser von 20°; in jedem Verhältniss in kochendem Wasser (LOISEAU). 1 l Alkohol (von 90%) löst bei 20° 1 g Raffinose (L.). 100 ccm absoluten Methylalkohols lösen 9,5 g wasserfreie Raffinose (Unterschied von Rohrzucker). Sehr wenig löslich, selbst bei Siedehitze, in absolutem Alkohol. Löslich in 70 Thln. Alkohol (von 80%) und bedeutend leichter darin bei 60° (R.). Beginnt bei 87° theilweise zu schmelzen, verliert bei 100° langsam das Krystallwasser und ist bei 110° wasserfrei. Die entwässerte Raffinose schmilzt bei 118—119° (SCHEIBLER, *B.* 19, 2871). Bräunt sich bei 130° unter Zersetzung. Verliert das Krystallwasser zum gröfsten Theile über H_2SO_4 im Vakuum. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 104,5°$ bei 20°. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Liefert, mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15), 22—23% ihres Gewichtes an Schleimsäure (TOLLENS, RISCHBIET). Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) Zuckersäure (GANS, TOLLENS, *A.* 249, 225). Zerfällt, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4, zunächst in Lävulose und Melibiose (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 22, 1682, 3118), die dann weiter in Glykose und Galaktose zerfällt. Liefert, bei mehrtägigem Kochen mit wässerigem Strontian oder Baryt, wenig Milchsäure. Gährt sehr leicht mit Hefe, vergährt aber nicht vollständig.

Verbindungen mit Basen: BEYTHIEN, TOLLENS, *A.* 255, 198.

$Na.C_{18}H_{31}O_{16}$. *B.* Aus konc. Raffinoselösung und Natriumäthylat (B., T.). — $Na_2O.C_{18}H_{32}O_{16}$. Pulver. — $3CaO.C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Feines Pulver. Löst sich in starkem Alkohol viel schwerer als die Kalkverbindung des Rohrzuckers (Trennung von Raffinose und Rohrzucker) (LINDET, *Bl.* [3] 3, 413). — $2SrO.C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorphes Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaO.C_{18}H_{32}O_{16}$ (bei 100°). Amorphes Pulver. — $2BaO.C_{18}H_{32}O_{16}$ (bei 100°). — $3PbO.C_{18}H_{32}O_{16}$. Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleiessig + Alkohol).

Hendekaacetylderivat $C_{40}H_{54}O_{27} = C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$. Kleine Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 99—101°; $[\alpha]_D = +92,2°$ (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 23, 1443). Leicht löslich in absol. Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Anilin und Phenylhydrazin, schwer in CS_2 und Ligroïn. Schmeckt äufserst bitter. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

6. Inaktive Raffinose. *V.* Im Rohrzucker; in der Melasse des Rübenzuckers (MÜNTZ; GIRARD, LABORDE, *B.* 9, 350). — Nicht krystallisirbar. Optisch-inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Durch Vermischen von 500 g weifsem Honig mit 1 l Alkohol (von 90%) und Abkühlen auf 0° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1874, 794) einen Niederschlag, der sich in Wasser fast vollkommen löste und optisch-inaktiv war.

7. Zucker aus Oxaläther (?). Unter den Produkten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediäthylester soll sich nach LÖWIG (*J.* 1861, 600) gährungsfähiger Zucker befinden, was BRUNNER (*B.* 12, 549) bestreitet.

F. Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$.

Als Kohlehydrate bezeichnet man meist speciell die Körper der Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieselben sind fest, nicht flüchtig und gehen, beim Behandeln mit Mineralsäuren, in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, besonders in Glykose, über. Da bei diesen Umwandlungen häufig mehr als ein Körper entsteht, so dürfte die Formel der Kohlehydrate eine komplicirtere sein als $C_6H_{10}O_5$. Diese ist nur der einfachste Ausdruck der Analyse.

Die Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$ sind indifferenter als die Zuckerarten. Mit Basen verbinden sie sich viel schwerer. Dagegen gelingt es leicht, Verbindungen mit Säuren darzustellen, z. B. beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid. Aus der Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen folgt, dass in den Kohlehydraten $C_6H_{10}O_5$ drei Hydroxyle vorhanden sind. $C_6H_{10}O_5 = C_6H_7O_2(OH)_3$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern die Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$: Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure.

I. Cellulose. *V.* Ueberall im Pflanzenreiche verbreitet: die Membran der Pflanzenzellen besteht wesentlich nur aus Cellulose. Die Form, das äufsere Ansehen der Cellulose verschiedenen Ursprunges, ist ein verschiedenes (z. B. Flachs, Hanf, Baumwolle, Hollundermark), chemisch hat man es aber immer mit einer und derselben Substanz zu thun. Die natürlich vorkommende Cellulose ist fast nie rein, sie ist vermengt mit ihren eigenen Umwandlungsprodukten in der Pflanze, mit Stoffen, welche aus dem Zellinhalt in die Membranen einwandern, ferner mit stickstoffhaltigen Stoffen und ganz besonders mit Aschenbestandtheilen. Im Holz ist die Cellulose innig gemengt mit Lignin. — Vorkommen von Cellulose im Thierreich: siehe Tunicin. — *B.* Drupose liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, neben anderen Stoffen, Cellulose (ERDMANN, *A.* 138, 10). Ebenso entsteht Cellulose aus Lignose (s. d.). Cellulose entsteht, durch Gährung, aus Mannit, Rohrzucker und Glykose, durch Vermittelung eines in der sogen. „Essigmutter" enthaltenen Pilzes Bacterium xylinum (BROWN, *Soc.* 49, 439; 51 643). — *D.* Man behandelt Pflanzenstoffe, wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Pflanzenmark u. s. w. nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Es bleibt dann eine mehr oder weniger aschehaltige Cellulose zurück. — Behandelt man sogen. schwedisches Filtrirpapier mit verdünnter Flusssäure, so hinterbleibt aschenfreie Cellulose (FELLENBERG, *J.* 1854, 648). Zur Reindarstellung der Rohcellulose benutzt man ihre Beständigkeit gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und verdünnter Salpetersäure, welches die beigemengte Lignose zerstört (SCHULZE, *J.* 1857, 491). 1 Thl. (vorher mit Aether und Alkohol extrahirte) Cellulose bleibt 12—14 Tage lang, bei höchstens 15°, mit 0,8 Thln. $KClO_3$ und 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,10), im verstöpselten Glase stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, wäscht erst mit kaltem und hierauf mit heifsem Wasser aus und digerirt die Cellulose $^3/_4$ Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. käuflichen Ammoniaks, 50 Thle. H_2O) bei 60°. Man wäscht endlich mit Wasser, Alkohol und Aether (HENNEBERG, *A.* 146, 130). Oder: man verfährt wie bei der quantitativen Bestimmung der Cellulose, durch Brom (s. S. 1074), nach H. MÜLLER. Durch 14—16 stündiges Erwärmen auf 45—50° von zerkleinertem Holz (1 Thl.) mit (10—15 Thln. eines Gemisches aus 1 Vol. Vitriolöl und 3 Vol. Salpetersäure von 25—30%) lässt sich Cellulose reinigen (LIFSCHÜTZ, *B.* 24, 1188).

Amorph. Spec. Gew. der Baumwolle = 1,27, des Flachses = 1,45 (KOPP, *A.* 35, 39). Verbrennungswärme (für $C_6H_{10}O_5$) = 678,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZER's Reagenz) (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247); diese Lösung ist linksdrehend (LEVALLOIS, *Bl.* 43, 83). Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Salzen vermindert. Zur Bereitung von SCHWEIZER's Reagenz fällt man eine mit Salmiak versetzte Kupfervitriollösung mit Natronlauge und trägt das gefällte und sorgfältig ausgewaschene Kupferoxydhydrat so lange in Ammoniak ein, als sich ersteres noch löst (NEUBAUER, *Fr.* 14, 196). Baumwolle u. s. w. löst sich ziemlich leicht in einer solchen Kupferlösung; die Lösung kann mit Wasser verdünnt und filtrirt werden. Aus ihr wird die Cellulose durch Säuren (selbst CO_2), Salze (NaCl . .), Zucker und sehr viel Wasser ausgefällt, doch geht dabei ein Theil der Cellulose in Oxycellulose über. Die natürlich vorkommenden Pflanzenmembranen widerstehen oft hartnäckig der Wirkung des Kupferoxydammoniaks, infolge ansehnlicher Beimengungen. Erst nach dem Entfernen der Letzteren löst sich die Membran in Kupferoxydammoniak. Cellulose löst sich in einem Gemisch aus 1 Thl. konc. HCl und 1 Thl. $ZnCl_2$ (CROSS, BEVAN, *B.* 24 [2] 401). Cellulose löst sich nicht in Nickeloxydulammoniak (Unterschied der Cellulose von der in Nickeloxydulammoniak löslichen Seide) (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21).

Die Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Schwedisches Filtrirpapier bräunt sich bei 210° nur sehr langsam. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird es aber schon bei 200° stark gebräunt, indem gleichzeitig CO_2, Ameisensäure (HOPPE, *B.* 4, 15) etwas Glykose (MULDER, *J.* 1863, 567) und, durch Einwirkung gelöster Alkalien aus dem Glasrohr, Brenzkatechin und etwas Protokatechusäure (HOPPE, *H.* 13, 73) gebildet werden. Im Platinrohr entsteht bei 200° weder Brenzkatechin, noch Protokatechusäure. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 240° entstehen Oxalsäure, Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin, dann Ameisensäure, Essigsäure und Wasserstoff (HOPPE, *H.* 13, 78). Von koncentrirten Mineralsäuren wird Cellulose, in der Kälte, in Hydrocellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$ übergeführt (siehe Hydrocellulose). Cellulose löst sich in koncentrirter Schwefelsäure; wird die mit Wasser verdünnte Lösung zum Kochen erhitzt, so bilden sich Dextrin und schliefslich Glykose (BRACONNOT; FLECHSIG, *H.* 7, 528). (Darstellung von Weingeist aus Holz) (BÉCHAMP, *A.* 100, 367). In Vitriolöl, das mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser versetzt ist, löst sich Cellulose ohne Schwärzung; bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so hält sie Amyloïd und Celluloseschwefelsäure. In ähnlicher Weise wie Vitriolöl wirken koncentrirte, heifse Chlorzinklösung (BARRESWIL, RILLIET, *J.* 1852, 657) und koncentrirte

Salzsäure (BECHAMP) auf Cellulose. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen Oxycellulose und Oxalsäure. Chlorkalklösung (von 4%) erzeugt eine Oxycellulose $C_6H_{10}O_6$ (?) (WITZ, *J.* 1883, 1782; NASTJIUKOW, *Ж.* 24, 271). Trockenes Brom ist auf trockene Cellulose ohne Wirkung (FRANCHIMONT, *R.* 2, 91). Ein Faulen der Cellulose (z. B. im Holz) wird nur hervorgerufen durch die Beimengungen an stickstoffhaltigen organischen Substanzen u. s. w. Bei der äufserst langsam verlaufenden Fäulniss von Cellulose (Filtrirpapier) (MITSCHERLICH, *Monatsber. d. Berliner Akad. d. W.* 1850, S. 104; POPOW, *Pflüger's Archiv*, 10, 113) durch den Schlamm aus Teichen (TAPPEINER, *B.* 16, 1734), im Darmkanale der Thiere (TAPPEINER, *J. Th.* 1884, 314) oder durch Kloakenschlamm (HOPPE, *B.* 16, 122) wird viel CH_4 und CO_2 und nur sehr wenig Wasserstoff gebildet. Die Gährung der Cellulose wird hervorgerufen durch den Spaltpilz Amylobacter (VAN TIEGHEM, *C. r.* 88, 205; 89, 5; HOPPE, *H.* 10, 409). $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CO_2 + 3CH_4$. In Gegenwart von Gyps und Eisenoxyd entweicht aber, bei der Gährung, auf je 10 Vol. CO_2 nur 1 Vol. CH_4 (HOPPE). In Gegenwart von etwas Fleischextrakt, kann Cellulose (Baumwolle, Papier) durch kleine Mengen vom Inhalte des ersten Magens der Wiederkäuer in Gährung versetzt werden. Es entstehen dabei: CO_2, CH_4, Essigsäure, etwas Isobuttersäure (?) und Aldehyd. Fügt man dem Gemisch aufserdem etwas NÄGELI'sche Nährsalzlösung (enthaltend K_2HPO_4, $MgSO_4$, $CaCl_2$) hinzu, so verläuft die Gährung in gleicher Weise, nur wird, statt des Sumpfgases, Wasserstoff entwickelt (TAPPEINER, *B.* 16, 1734).

Nachweis der Cellulose. 1. Dieselbe ist durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisirt; 2. durch ihr Verhalten gegen $KClO_3$ und Salpetersäure; 3. durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Unterschied von Stärke). 4. Man versetzt 100 Thle. einer wässerigen Chlorzinklösung (spec. Gew. = 1,8) mit 6 Thln. KJ und so viel Jod, als sich zu lösen vermag. Die Pflanzenmembranen färben sich mit diesem Reagenz sofort blau oder violett. Stark verholzte oder verkorkte Membranen müssen erst, durch Kochen mit Salpetersäure und mit Kali, gereinigt werden (RADLKOFER, *A.* 94, 332).

Quantitative Bestimmung. 1 g der bei 100° getrockneten Substanz wird mit 40 ccm sehr verdünnter Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure von 1,16 spec. Gewicht zu 1 l verdünnt) sieben bis acht Stunden lang im Rohr auf 140—145° erhitzt. Das Ungelöste wäscht man mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Es enthält dann noch Aschenbestandtheile beigemengt (PILLITZ, *Fr.* 11, 57). — 2 g bei 110—115° getrockneter Substanz werden mit einem Gemisch von Benzol und starkem Alkohol ausgezogen und dann mit Wasser oder sehr verdünntem Ammoniak ausgekocht. Man übergiefst nun die Substanz mit 100 ccm Wasser und setzt solange je 5—10 ccm Bromwasser (4 ccm Brom in 1 l Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit, nach 12—24 stündigem Stehen, noch gelb erscheint. Dann wäscht man mit Wasser und erwärmt mit einem Gemisch aus 500 ccm Wasser und 2 ccm NH_3 fast zum Sieden. Die filtrirte und gewaschene Masse wird aufs neue mit Bromwasser behandelt, wieder mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen u. s. w., bis Bromwasser und Ammoniak keine Färbung der Flüssigkeit mehr hervorbringen (HUGO MÜLLER, *Hofmann's Bericht über d. Entwickel. d. chem. Ind.* 2, 27). — Man erhitzt in einer Retorte je 10 g Substanz mit 30—40 g Aetzkali und 30—40 ccm Wasser auf 140°, dann allmählich bis auf 180° und unterhält diese Temperatur 1 Stunde lang. Der etwa noch 80° warme Retorteninhalt wird mit heifsem Wasser in ein Becherglas gespült, das Gemisch mit verd. H_2SO_4 übersättigt und dann mit sehr verd. Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Man saugt den Niederschlag auf einem Platinkonus ab und wäscht ihn nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether. Der getrocknete Niederschlag wird gewogen und dann darin, durch Verbrennen, die Asche bestimmt (LANGE, *H.* 14, 286). — Man erhitzt 2 g Substanz mit 60 ccm Glycerinkali (33 g KOH gelöst in 1 l Glycerin), im Kolben, auf 180°, lässt, nach beendeter Einwirkung, auf 140° erkalten und giefst in 200 ccm siedendes Wasser. Man lässt absitzen, dekantirt, kocht den Niederschlag noch einmal mit 200 ccm Wasser aus, und dann mit 200 ccm Wasser + 5 ccm HCl von (25%). Der Niederschlag wird schliefslich nacheinander mit Wasser, heifsem Alkohol und Aether gewaschen und gewogen (GABRIEL, *H.* 16, 375).

Verbindungen der Cellulose. Baumwolle in Natronlauge (spec. Gew. = 1,342) eingetaucht, nimmt konstant etwa 10% Natron auf, entsprechend der Formel $2C_6H_{10}O_5.NaOH$. — Ebenso werden aus koncentrirter Kalilauge 15% K_2O aufgenommen = $2C_6H_{10}O_5.KHO$. Die Verbindungen werden schon durch CO_2 zerlegt (GLADSTONE, *J.* 1852, 823).

$C_6H_{10}O_5.PbO$. *B.* Entsteht langsam bei der Einwirkung von PbO auf eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. — Beim Fällen dieser Lösung mit Bleizucker erhält man verschiedene Verbindungen von Cellulose mit Bleioxyd (MULDER, *J.* 1863, 566). — Filtrirpapier quillt in Bleiessiglösung auf und bildet $8C_6H_{10}O_5.3PbO$ (VOGEL, *J.* 1858, 481). Man kann daher koncentrirte Bleiessiglösung nicht durch Papier filtriren.

Salpetersaure Cellulose (**Schiefsbaumwolle, Pyroxylin**). *B.* Beim Behandeln von Cellulose (Baumwolle) mit Salpetersäure, unter verschiedenen Umständen, entstehen salpetersaure Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigenschaften. Das säurereichste Produkt ist $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ zusammengesetzt. Es ist sehr explosiv und unlöslich in Alkohol oder Aether. (Anwendung in der Sprengtechnik). Bei schwächerer Nitrirung entsteht ein weniger explosibles Präparat, das sich aber leicht in Aetheralkohol löst (Colloxylin; Darstellung von Collodium). Die Schiefsbaumwolle wurde 1846 von Schönbein entdeckt (*Phil. Mag.* [3] 31, 7).

Verhalten von Cellulose gegen Salpetersäure verschiedener Stärke: Vieille, *Bl.* 39, 527. Dem säurereichsten Präparate giebt Vieille die Formel $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$.

Allen Cellulosenitraten sind folgende Eigenschaften gemeinsam (Eder, *B.* 13, 175; vgl. S. 1076): 1. Sie geben an Alkalien wechselnde Mengen Salpetersäure ab. 2. Beim Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure wird, schon in der Kälte, fast alle Salpetersäure ausgetrieben. 3. Beim Kochen mit Eisenvitriol und Salzsäure wird aller Stickstoff als Stickoxyd entwickelt. (Stickstoffbestimmung im Pyroxylin.) 4. Durch Kaliumsulfhydrat, Zinnoxydulnatron, essigsaures Eisenoxydul wird Pyroxylin in gewöhnliche Cellulose übergeführt.

Cellulosenitrate: Eder.

Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. *B.* Bei der Einwirkung sehr verdünnter, heifser Salpeterschwefelsäure auf Cellulose; beim Behandeln der höheren Nitrate mit Kalilauge oder Ammoniak (Eder; Béchamp, *J.* 1852, 659; 1855, 684). — *D.* Man löst 2—4 g Collodiumwolle in 100 ccm Aetheralkohol und setzt zwei- bis dreimal soviel Kali, in Alkohol gelöst, hinzu, als zur Bindung aller Salpetersäure erforderlich ist. Nach ein bis zwei Stunden wird filtrirt, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. — Flockiges Pulver, das zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. Verpufft bei 175°. Schwer entzündlich. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton, sehr schwer in reinem Aether. Löslich in Kalilauge, unter theilweiser Zersetzung und Bildung einer braunschwarzen, gummösen Masse. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterlässt, beim Verdunsten auf einer Glasplatte, eine opake, milchig-trübe, mürbe Collodiumhaut. (Charakteristisch; Nachweis von Dinitrat im Pyroxylin.)

Trinitrat $C_{12}H_{17}(NO_3)_3O_7$ und Tetranitrat $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entstehen neben einander bei kurzer Behandlung (5—15 Minuten) von Baumwolle mit (gleichen Volumen) Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Eine Trennung der beiden Nitrate gelang nicht (Eder). Tri- und Tetranitrat werden von Kalilauge oder Ammoniak in Dinitrat verwandelt.

Das **Trinitrat** löst sich nicht in Essigäther, Holzgeist und kochendem Eisessig. Es löst sich langsam in kaltem, absolutem Alkohol (Trinitrat nach Gladstone: *J.* 1852, 660; Béchamp, *J.* 1855, 683).

Das **Tetranitrat** ist in Alkohol oder Aether unlöslich, löst sich aber leicht in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, in einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol oder Essigsäure und Aether. Langsam löslich in kochendem Eisessig.

Pentanitrat $C_{12}H_{15}N_5O_{20} = C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$. *B.* Entsteht, neben wechselnden Mengen von Tetra- oder Hexanitrat, beim Behandeln von Baumwolle mit Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte. Rein erhält man dasselbe durch Zerlegen des Hexanitrates mit Schwefelsäure (Eder). — *D.* Man löst Cellulosehexanitrat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) bei 40—60°, kühlt auf 0° ab und fällt die filtrirte Lösung mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,840) bei 0°. Das Gemenge wird in viel Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser und schliefslich einmal mit Alkohol gewaschen. Er wird dann in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser gefällt (Eder). — Unlöslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Aetheralkohol und in Essigäther. Wenig löslich in kalter Essigsäure. Wird von Kalilauge in Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_3$ übergeführt.

Hexanitrat $C_{12}H_{14}N_6O_{22} = C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$. *D.* Bei 100° getrocknete Baumwolle bleibt 24 Stunden lang in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) liegen. Sie wird dann mit Wasser gewaschen und zuletzt mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol (von 95 %) und 3 Thln. Aether, solange noch niedrigere Nitrate ausgezogen werden (Eder; vgl. Abel, *J.* 1876, 1111; Crum; Kerckhoff, Reuter u. A., *J.* 1847/48, 1133). — Der Baumwolle ähnliche Masse. Entzündet sich bei 160—170°. Explosiv. Unlöslich in Aether, absol. Alkohol, Eisessig, Essigäther. Löst sich langsam in sehr viel Aceton. Völlig säurefreies Hexanitrat zersetzt sich nur spurenweise bei 100°. Wird es mit Sodalösung gewaschen, so ist es jahrelang haltbar (Eder; Abel, *J.* 1867, 913; auch *J.* 1866, 861).

Käufliches Pyroxylin. Die eigentliche Schiefsbaumwolle (zu Explosionen) besteht aus Cellulosehexanitrat. Die käuflichen Colloxyline (zur Photographie) bestehen aus den niedrigeren Nitraten (meist Tetra- und Pentranitrat). Das durch bloſses Nitriren von Baumwolle bereitete Pyroxylin ist nicht sehr haltbar. Es zersetzt sich, bei längerem Aufbewahren, freiwillig unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, besonders im Sonnenlichte (Gladstone, *J.* 1852, 660; Hofmann, *A.* 115, 283). Wiederholt sind freiwillige Explosionen des aufbewahrten Pyroxylins vorgekommen (Maurey, *J.* 1849, 471). Unter den Produkten der Selbstzersetzung von Pyroxylin sind CO_2, Ameisensäure (Bonet, *J.* 1861, 713), Oxalsäure und Gummi (Hofmann; Luca, *J.* 1861, 713) nachgewiesen worden.

Pyroxylin nach Lenk: *J.* 1864, 796. Komprimirtes Pyroxylin nach Abel (*J.* 1871, 1030). Dieses sehr haltbare Präparat wird bereitet durch 24stündiges Eintauchen von 1 Thl. sorgfältig getrockneter Baumwolle in 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85). Die Masse wird gewaschen, im Holländer wie Papiermasse zerkleinert, hierauf mit heiſsem Wasser gewaschen und durch hydraulische Pressen in cylindrische Stücke geformt. Angezündet brennt das gepresste Pyroxylin ruhig ab, wie Zunder. Es explodirt nur bei der Entzündung durch Knallquecksilber. (Anwendung in Torpedos u. s. w.).

Colloxylin. Das für die Zwecke der Photographie (zu Collodium) bestimmte Pyroxylin bereitet man nach Mann (*J.* 1853, 547) durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein höchstens 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830—1,835). Das Gemenge bleibt 24 Stunden lang bei 28—30° stehen, und wird hierauf mit Wasser gewaschen. Es löst sich in einer Mischung von 7—8 Thln. gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether und 1 Thl. Alkohol leicht auf. Nach Hadow (*J.* 1854, 626) ist ein solches Colloxylin Tetranitrocellulose $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$. — Vorschrift von Luchs: *J.* 1862, 467. — Nach Sutton (*J.* 1862, 468) gewinnt man ein in absolutem Alkohol (ohne Aetherzusatz) lösliches Präparat durch fünf Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in ein 80° warmes Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäure (1,83) und 3 Thln. Salpetersäure (1,4).

Pyroxylin explodirt beim Schlag mit dem Hammer oder beim Erhitzen auf etwa 150° (Abel). Die lockere Schieſsbaumwolle brennt angezündet ohne Explosion ab. Man kann sie gefahrlos auf der Hand abbrennen; sie verbrennt auf Schieſspulver, ohne dieses zu entzünden. Verbrennungsprodukte des Pyroxylins in verschlossenen: Karolyi, *J.* 1863, 745, in luftverdünnten Räumen: Abel, *J.* 1864, 801. Beim Verbrennen unter sehr schwachem Druck erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5 = 4CO_2 + 8CO + 5N + 4H_2O$; bei sehr starkem Druck wird eine gröſsere Menge CO gebildet (Sarrau, Vieille, *J.* 1879, 1116). Entzündet man, mit CS_2, Aether, Benzol ... getränktes, Pyroxylin, so brennen nur die Flüssigkeiten ab, ohne dass das Pyroxylin explodirt (Bleekrode, *J.* 1871, 1030). Ein Stück Phosphor schmilzt und siedet in dem brennenden, mit CS_2 angefeuchteten Pyroxylin, ohne selbst zu verbrennen (Abel, *J.* 1871, 1020). 1 kg Schieſsbaumwolle entwickelt beim Verbrennen 0,853 kg Gase (= 720 l bei 0° und 760 mm) und entwickelt 1056,3 Cal. (Roux, Sarrau, *J.* 1873, 1030; vgl. Hecker, Schmidt und Teschemacher, Porret, *J.* 1847/48, 1141). Pyroxylin (Hexanitrat) löst sich nicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Kupferoxydammoniak (Schlossberger, *A.* 107, 26); löst sich in Essigäther (Schönbein, Böttger, *J.* 1847/48, 1134), in Holzgeist (Plessy, Schlumberger, *J.* 1853, 550). Löst sich bei 80—90° in koncentrirter Salpetersäure (Vrij, *J.* 1847/48, 1139; Porret, *J.* 1847/48, 1138); in koncentrirter Salzsäure, in der Wärme, unter Zersetzung (Béchamp, *J.* 1855, 684). Löst sich leicht in koncentrirter Schwefelsäure und selbst in Säure vom spec. Gew. = 1,5—1,7. Die Lösung entwickelt bei 100° viel CO_2 und NO (Kerckhoff, Reuter, *J.* 1847/48, 1137). Bleibt die Lösung kalt stehen, so enthält sie nach einigen Stunden Celluloseschwefelsäure. Nach Béchamp (*J.* 1855, 687) löst sich Pyroxylin nicht in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4.H_2O$; 24 Stunden damit in Berührung, wird aber Salpetersäure abgeschieden. Beim Schütteln mit viel koncentrirter Schwefelsäure und Quecksilber entweicht aller Stickstoff als NO (Analyse des Pyroxylins: Crum, *J.* 1847/48, 957, vgl. Nitroglycerin). Von Eisenchlorür wird Pyroxylin in Cellulose übergeführt (Béchamp, *J.* 1853, 550; 1855, 686); ebenso durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat (Hadow, *J.* 1854, 626). Cellulose ist unlöslich in Zinnoxydulnatron, man kann also durch dieses Reagenz das Pyroxylin auf einen Gehalt an freier Cellulose prüfen (Böttger, *Fr.* 13, 339). Pyroxylin löst sich beim Erwärmen in Kali- oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Alkali. Bei längerer Einwirkung entsteht Oxybrenztraubensäure $C_3H_4O_4$. Nach Blondeau (*J.* 1864, 569; 1865, 595) absorbirt Pyroxylin Ammoniakgas und erzeugt die Verbindungen $C_{12}H_{20}(NO_2)_5(NH_2)O_{11}$, $C_{12}H_{19}(NO_2)_5(NH_2)_2O_{10}$, $C_{12}H_{16}(NO_2)_5(NH_2)_5O_7$ (?) u. s. w. Nach Pellizzari (*G.* 14, 366) absorbirt Pyroxylin direkt Ammoniak, ohne hierbei Wasser auszuscheiden.

Celluloseschwefelsäure $C_{18}H_{20}O_{10}(SO_3)_2$ (?). *B.* Beim Auflösen von Baumwolle in koncentrirter Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättigen mit $PbCO_3$ u. s. w. (BLONDEAU, *Berz. Jahresb.* 25, 582; MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 26, 615; vgl. FLECHSIG, *H.* 7, 528). — Pyroxylin löst sich in kalter koncentrirter Schwefelsäure unter Abgabe von Salpetersäure und Bildung einer Celluloseschwefelsäure (GINTL, *Z.* 1869, 703). Nach FEHLING (*A.* 53, 135) kommt der Celluloseschwefelsäure eine wechselnde Zusammensetzung zu.

Reibt man Cellulose (Baumwolle), in der Kälte, mit Vitriolöl zusammen, so entstehen verschiedene Sulfonsäuren, je nach der Menge des angewandten Vitriolöls, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Diese Säuren entsprechen alle der Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$. Zuweilen entstehen hierbei isomere Säuren von verschiedenem Drehungs- und Reduktionsvermögen. Je niedriger die Temperatur während der Einwirkung war, und je kürzer die Dauer der Einwirkung, um so schwächer ist das Drehungsvermögen (theils +, theils —). Mit steigender Temperatur und Dauer nimmt das Drehungsvermögen nach rechts zu, und wächst das Reduktionsvermögen.

Die freien Sulfonsäuren sind amorph, äußerst hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich ziemlich rasch in H_2SO_4 und Glykose. Schneller als durch Wasser werden die freien Sulfonsäuren durch Alkohol zersetzt. Dieser entzieht ihnen, schon in der Kälte, Schwefelsäure und erzeugt Sulfonsäuren mit geringerem Schwefelsäuregehalt, die in Alkohol schwer löslich sind. Kocht man die Sulfonsäuren mit Alkohol, so verlieren sie alle Schwefelsäure und scheiden einen dextrinartigen Körper $C_6H_{10}O_5$ (identisch mit Holzdextrin (?), ab.

Die Ca-, Ba- und Pb-Salze der Sulfonsäuren sind pulverförmig, leicht löslich in Wasser und werden, aus den wässerigen Lösungen, durch genügend Alkohol gefällt. Beim Kochen mit Wasser scheiden die Baryumsalze $BaSO_4$ aus, und es bleiben Sulfonsäuren derselben Stammsubstanz, aber halb so viel Schwefelsäure enthaltend, übrig (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 711; 7, 458). $C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4H)_x + \frac{x}{2}H_2O = C_{6n}H_{10n}O_{5n-\frac{x}{2}}(SO_4H)_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}H_2SO_4$.

Triacetylcellulose $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* 1 Thl. Cellulose (Baumwolle, Filtrirpapier) wird mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in koncentrirter Essigsäure. Wird von Alkalien leicht zerlegt in Essigsäure und Cellulose. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Lässt man kleinere Mengen (2 Thle.) Essigsäureanhydrid auf Cellulose einwirken, so erhält man Mono- und Diacetylcellulose.

Pentacetylcellulose $C_{16}H_{20}O_{10} = C_6H_5(C_2H_3O)_5O_5$. *B.* Bei 16stündigem Kochen von Baumwolle mit Essigsäureanhydrid und einer Spur $ZnCl_2$ (CROSS, BEVAN, *Soc.* 57, 2). — Schmilzt ohne Zersetzung. Löslich in Essigsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Die Lösung in kochendem Nitrobenzol gelatinirt beim Erkalten. Wird von Schwefelsäure zersetzt, löst sich aber unzersetzt in kalter Salpetersäure. Wird durch $KMnO_4$ und durch Kochen mit verd. Mineralsäuren nicht verändert.

Durch Behandeln von Filtrirpapier mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1941) **acetylirte Triglykose** $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$ (?), die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirte, bei 212° schmolz, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether löste. Charakteristisch für die Celluloseacetate ist, dass ihre Lösungen in heißem Nitrobenzol beim Erkalten gelatiniren.

Oxycellulose $C_{18}H_{26}O_{16}$. *B.* Beim Kochen von Cellulose mit Salpetersäure (von 60%) (CROSS, BEVAN, *Soc.* 43, 22). Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser, wobei er gelatinös wird, und behandelt ihn dann mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung fällt man durch eine Säure. — Amorph. Löslich in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren, Salze und Alkohol gefällt. Wird durch Jod nicht gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen (FLINT, TOLLENS, *A.* 272, 289). Löst sich in Vitriolöl, dabei in Dextrin übergehend. Wäscht man frisch gefällte Oxycellulose mit koncentrirter Salpetersäure und löst sie dann in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Vitriolöl und konc. HNO_3, so entsteht **Trinitrooxycellulose** $C_{18}H_{23}(NO_2)_3O_{16}$, welche nach einstündigem Stehen der Lösung, durch Wasser, in Flocken ausgefällt wird.

LINDSEY und TOLLENS (*A.* 267, 368) ertheilen der Oxycellulose die Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$.

Hydrocellulose (**Amyloïd**?) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *B.* Bei 12stündigem Verweilen von Cellulose in Schwefelsäure von 45° (BAUMÉ) oder bei 24stündigem Verweilen in Salzsäure von 21° (B.). Entsteht auch bei der Einwirkung von gasförmigem HCl, HBr und HJ

auf Cellulose, doch ist hierbei die Gegenwart von Feuchtigkeit unbedingt erforderlich. Salpetersäure (von 43° B.) bewirkt gleichfalls die Umwandlung der Cellulose in Hydrocellulose, es werden aber gleichzeitig Salpetersäureverbindungen gebildet. Syrupförmige Phosphorsäure wirkt sehr langsam auf Cellulose ein, schweflige Säure gar nicht. Oxalsäurelösung wirkt bei 100°, in geschlossenen Gefäfsen leicht ein, schwerer Wein- und Citronensäure. Ameisensäure und Essigsäure bewirken die Bildung von Hydrocellulose erst bei 110°. Auch Salzlösungen ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ . . .) bewirken die Bildung von Hydrocellulose, indem diese Salze leicht freie Säure abgeben (A. GIRARD, *A. ch.* [5] 24, 337). Auf der Bildung von Hydrocellulose beruht das Wegbeizen von Cellulose aus der Wolle (bei der Tuchfabrikation), durch Behandeln des Tuches mit Schwefelsäure, Chloraluminium u. s. w. — *D.* Man taucht einige Minuten lang Baumwolle in dreiprocentige Schwefelsäure, presst sie dann aus, trocknet an der Luft und erhitzt sie drei Stunden lang, in geschlossenen Gefäfsen, auf 70°. Hierauf wird die gebildete Hydrocellulose zerrieben und mit Wasser gewaschen (GIRARD). — Gleicht im Aeufseren der angewendeten Cellulose, ist aber sehr leicht zerreiblich. Löst sich in Säuren und geht dabei viel schneller in Glykose über als Cellulose. Löst sich fast momentan in Kupferoxydammoniaklösung. Sehr oxydirbar; absorbirt schon bei 50° allmählich Sauerstoff. Schwärzt sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 80—100° unter Bildung von in Wasser löslichen Huminsubstanzen, die FEHLING'sche Lösung reduciren und durch Bleiessig gefällt werden. Die gleichen Substanzen entstehen beim Erhitzen von Hydrocellulose mit 10 Thln. einprocentiger Kalilauge auf 160°, wobei fast völlige Lösung erfolgt. In Kalilauge von 40° B. quillt Hydrocellulose auf und schrumpft zusammen; unter dem Mikroskop bemerkt man hierbei ein charakteristisches Zersprengen der einzelnen Stücke. Liefert mit Salpeterschwefelsäure dieselbe Reihe von Pyroxylinen wie Cellulose.

Mit Hydrocellulose wahrscheinlich identisch ist das Amyloïd, welches man durch Lösen von 1 Thl. Baumwolle in 8—10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) und Fällen der Lösung mit Wasser erhält (FLECHSIG, *H.* 7, 526; FERWER, *D.* 159, 218). Es quillt in Wasser auf, löst sich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung, färbt sich mit Jodlösung, auf Zusatz von koncentrirter Schwefelsäure, wie Stärke, blau (Reaktion auf Cellulose). Die Blaufärbung verschwindet durch Wasserzusatz. In reinem Wasser ist Amyloïd etwas löslich. Es wird von verdünnten Mineralsäuren, schon in der Kälte, in Dextrin umgewandelt (Unterschied von Cellulose).

Auf der Entstehung von Amyloïd beruht die Darstellung des Pergamentpapiers. Die äufserste Celluloseschicht des Papiers wird hierdurch in Amyloïd umgewandelt.

Colloïdale Cellulose. *B.* Beim Behandeln von Cellulose mit Schwefelsäure von 50° B. (GUIGNET, *B.* 22 [2] 574). — Gelatinös, durchsichtig. Bildet mit Wasser eine milchähnliche Lösung, welche durch NaCl, H_2SO_4, Alkohol u. s. w. gefällt wird. Geht durch Eintauchen in Schwefelsäure von 60° B., in unlösliche Cellulose über. Rechtsdrehend. Wird durch Jod nicht gefärbt.

Lignin (Holzsubstanz) $C_{18}H_{24}O_{10}$ (?). Das Holz besteht zu etwa gleichen Theilen aus Cellulose und Lignin. Letzteres ist kohlenstoffreicher als Cellulose und wird von Reagenzien viel leichter angegriffen. Durch Behandeln von Holz mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (oder mit Brom) wird das Lignin zerstört, und es bleibt Cellulose rein zurück.

In dieser Weise fand SCHULZE (SACHSSE, *Farbstoffe, Kohlehydrate* . . . S. 145), dass 100 Thle. Holz bestehen aus:

	Cellulose	Lignin
Steineiche	45,87	54,13
Erle	47,97	52,03
Hainbuche	48,41	51,59
Akacie	52,94	47,06
Kiefer	58,11	41,89

Da nun nach CHEVANDIER (*A. ch.* [3] 10, 129; vgl. *J.* 1847/48, 1098) das getrocknete Holz, nach Abzug der Asche, besteht aus:

	C	H	N	O	Asche
Hainbuche	49,48	6,08	0,84	43,60	1,62
Rothbuche	49,89	6,07	0,93	43,11	1,06
Pappel	50,31	6,32	0,98	42,39	—
Birke	50,61	6,23	1,12	42,04	0,85
Eiche	50,64	6,03	1,28	42,05	1,65
Weide	51,75	6,19	0,98	41,08	2,00

so lässt sich die Zusammensetzung des Lignins annähernd zu $C_{18}H_{24}O_{10}$ berechnen (SCHULZE).

Das durch Wasser, verd. Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether gereinigte Lignin (Buchen- und Eichenholz) enthält nur Spuren freier Cellulose. Beim Erhitzen von Lignin mit HJ entsteht viel CH_3J (BENEDIKT, BAMBERGER, *M.* 11, 260). Beim Erhitzen von 1 Thl. Lignin mit 4—5 Thln. KOH und 1 Thl. Wasser auf 185° erfolgt Spaltung in (61—64%) Cellulose und (12—14%) zwei Ligninsäuren. Daneben entstehen Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin und NH_3 (LANGE, *H.* 14, 30). Die Ligninsäuren sind hellbraune, amorphe Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkalien; sie sind stickstofffrei. Die eine Ligninsäure löst sich in Alkohol und hält C = 61,5%; H = 5,5%; die andere Ligninsäure ist in Alkohol unlöslich und hält C = 58,9%; H = 5,3% (L.). Lignin wird durch Kochen mit Schwefelsäure (von 50%) nicht verändert (Unterschied vom Holzgummi). Durch ein Gemisch aus Phloroglucin und verd. HCl wird es, schon in der Kälte, roth gefärbt. Das Lignin aus Tannenholz verhält sich wie jenes aus Buchen- oder Eichenholz (LANGE, *H.* 14, 217).

Nachweis von Lignin (im Papier). Lignin wird durch Anilinsulfat gelb gefärbt (SCHAPRINGER, *Fr.* 4, 250). — Noch empfindlicher ist die Reaktion mit Phloroglucin (WIESNER, *Fr.* 17, 511). Man befeuchtet die Substanz mit einer ½ procentigen Phloroglucinlösung und fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu. Es tritt eine Rothfärbung ein. Mit gebleichten Papieren gelingt die Reaktion nicht, weil durch das Bleichen das Lignin gerade zerstört wird.

In der Holzsubstanz hat SINGER (*M.* 3, 409) aufgefunden: Vanillin, Coniferin, Holzgummi und einen in Wasser löslichen Körper, welcher durch HCl gelb gefärbt wird. — Durch abwechselndes Behandeln von Pflanzengeweben mit Säuren (verdünnter und koncentrirter Salzsäure, $H_2SO_4.H_2O$, Kupferoxydammoniak, Kalilauge u. s. w.) hat FREMY (*Fr.* 18, 354) das Pflanzengewebe in eine Reihe von Bestandtheilen getrennt, die er als Cellulose, Paracellulose (nach dem Behandeln mit Säuren in Kupferoxydammoniak löslich), Metacellulose (in $CuO.NH_3$ überhaupt nicht löslich), Vaskulose und Cutose (die feine durchsichtige Aussenhaut der Pflanzen, die sich ganz wie Vaskulose verhält, aber in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist) bezeichnet. Salpetersäure oxydirt die Cutose zu Korksäure (FREMY, URBAIN, *J.* 1885, 1802). Beim Kochen der Cutose mit Kalilauge entstehen Stearocutinsäure $C_{28}H_{48}O_4$ und flüssige Oleocutinsäure $C_{14}H_{20}O_4$ (FR., UR.). Zusammensetzung des Pflanzengewebes: FREMY, *J.* 1859, 529; PAYEN daselbst, FREMY, TERREIL, *J.* 1868, 762; KABSCH in SACHSSE's *Farbstoffe* u. s. w. p. 147.

Vaskulose $C_{18}H_{18}O_7$. *D.* Hollundermark wird nach einander mit indifferenten Lösungsmitteln, verdünnten Alkalien, verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak behandelt (FREMY, URBAIN, *Bl.* 37, 409). — Unlöslich in $H_2SO_4.H_2O$, Kupferoxydammoniak, löslich in Chlorwasser, Salpetersäure, in Alkalien (nur unter höherem Druck). Wird durch den Sauerstoff der Luft in harzige Säuren übergeführt, die sich in Alkalien lösen. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln entstehen harzige Säuren, zunächst eine Säure $C_{18}H_{16}O_{10}$ (unlöslich in Alkohol), dann eine Säure $C_{18}H_{14}O_{11}$ (löslich in Alkohol) und die Säure $C_{18}H_{10}O_6$ (löslich in Aether). Vaskulose liefert, bei der trockenen Destillation, Holzgeist und Essigsäure. Mit Vitriolöl scheint ein Körper $C_{18}H_{18}O_7$ gebildet zu werden. Beim Schmelzen mit Alkalien wird Ulminsäure gebildet.

Kork und cuticularisirte Membranen. Beide Substanzen sind als Umwandlungsprodukte der Cellulose zu betrachten. Sie sind ziemlich widerstandsfähig gegen Reagenzien. In den Pflanzen kommen sie stark gemengt mit stickstoffhaltigen Substanzen, Wachs u. s. w. vor. Analyse des Korkes (von Quercus suber): DÖPPING, *A.* 45, 291; MITSCHERLICH, *A.* 75, 311. Die Korksubstanz ist viel kohlenstoffreicher als Cellulose. Durch Behandeln derselben mit Säuren hinterlässt sie einen Rückstand von Cellulose (aus Kork 2,55%, MITSCHERLICH). Beim Behandeln von Korksubstanz mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Korksäure. Bestandtheile der Korksubstanz (Cutin u. s. w.): FREMY, *J.* 1859, 536; PAYEN, J. 1859, 537.

Tunicin $C_6H_{10}O_5$. *V.* Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT (*A. ch.* [3] 56, 149) die Cellulose des Thierreichs. Sie findet sich im häutigen Sack von Ascidia mammillaris (SCHMIDT, *A.* 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, *J. pr.* 37, 439; BERTHELOT). Nach VIRCHOW (*J.* 1853, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger" Körper. — *D.* Man kocht den Mantel der Tunicaten (am besten frische Phallusia mammillaris) mit Wasser im PAPIN'schen Topf, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure (oder Salpetersäure) und endlich mit koncentrirter Kalilauge. Man wäscht schliefslich mit Alkohol u. s. w. (SCHÄFER, *A.* 160, 323).

Nach BERTHELOT verhält sich Tunicin im Allgemeinen wie Cellulose, ist aber viel

widerstandsfähiger gegen Säuren. Es wird bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, geht aber, beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit Wasser, in Glykose über (WINTERSTEIN, *B.* 26, 363; vgl. FRANCHIMONT, *B.* 12, 1939). Verbrennungswärme für 1 g = 4,1632 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* 3] 4, 231). Von Fluorborgas wird Tunicin, in der Kälte, nicht verändert, während Cellulose dadurch verkohlt.

Nach SCHÄFER ist die Thiercellulose identisch mit der Pflanzencellulose. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit koncentrirter Schwefelsäure und Jod dieselbe Blaufärbung wie Cellulose und wird von rauchender Salpetersäure in Colloxylin verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. — Nach LUCA ist in der Haut der Seidenraupen (*J.* 1861, 721) und der Schlangen (*J.* 1863, 651) Cellulose enthalten, welche aber, schon beim Kochen mit **verdünnter** Schwefelsäure, in Glykose übergeht.

Lignose $C_{18}H_{26}O_{11}$. *B.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Glykolignose (gereinigtes Tannenholz) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure [spec. Gew. = 1,12] und 2 Vol. Wasser) (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 224). $C_{30}H_{46}O_{21}$ (Glykolignose) + $2H_2O$ = $2C_6H_{12}O_6$ (Glykose) + $C_{18}H_{26}O_{11}$ (Lignose). BENTE (*B.* 8, 476) erhielt, bei dieser Spaltung, nur halb so viel Glykose, als die Gleichung erfordert. — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, wenig brenzkatechinartige Körper und außerdem Oxalsäure und Bernsteinsäure (BENTE, *B.* 8, 478). Hinterlässt, beim Kochen mit schwacher Salpetersäure, Cellulose.

Drupose $C_{12}H_{20}O_8 = C_{18}H_{28}O_{12}$ (?). *B.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Glykodrupose (die gereinigten Conkretionen der Birnen) mit verdünnter Salzsäure (ERDMANN, *A.* 138, 7). $C_{24}H_{36}O_{16}$ (Glykodrupose) + $4H_2O$ = $2C_6H_{12}O_6$ (Glykose) + $C_{12}H_{20}O_8$ (Drupose). — Grauröthlich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferoxydammoniak. Hinterlässt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Cellulose.

Jute. Die Jute hält, nach dem Waschen mit NH_3, 70% Cellulose und 30% inkrustirende und andere Substanzen (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 667). Beim Erwärmen von Jute mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf 80—90° wird ein **Lignocellulose** $C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 90°. $C_{12}H_{18}O_9$ bei 105°) gebildet, eine zähe, braune, hygroskopische Masse, die sich in Alkohol löst, inaktiv ist und, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure und viel Furfurol liefert und einen unlöslichen Körper hinterlässt (CR., B., *Soc.* 41, 99). [Diese Produkte entstehen auch, wenn man Rohrzucker mit Vitriolöl behandelt, dann Wasser hinzugiebt und kocht. Lignocellulose verbindet sich mit 3—4 Mol. Salpetersäure (CR., B., *Soc.* 55, 202). Die Cellulose der Jute wird aus der Lösung in Kupferoxydammoniak, durch Säuren, nur theilweise (zu $^4/_5$—$^9/_{10}$) ausgefällt; gelöst bleibt ein dextrinartiger Körper.

CROSS und BEVAN bezeichnen den Hauptbestandtheil der Jute als **Bastose**; derselbe zerfällt, bei verschiedenen Reaktionen, in Cellulose und **Bastin** $C_{19}H_{24}O_9$.

Mit Alkalilauge gereinigte Jute liefert, beim Behandeln mit feuchtem Chlorgase, einen Körper $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, der in Alkohol und Eisessig löslich ist und daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Dieser Körper riecht wie Chloranil, löst sich in NH_3 mit Purpurfarbe und löst sich in Kaliumsulfitlösung mit Magentafarbe. Er löst sich in warmer Kalilauge, und Säuren fällen aus dieser Lösung eine in Alkohol lösliche Verbindung $C_{18}H_{20}Cl_2O_8$ (bei 105°). Der Körper $C_{19}H_{15}Cl_4O_9$ wird auch beim Chloriren von Hanf, Flachs und Manillahanf erhalten. Mit überschüssigem Chlor entsteht der Körper $C_{38}H_{44}Cl_{11}O_{16}$ (CR., B., *Soc.* 43, 19; 55, 204).

Jute, die, in einem feuchten Schiffsraum lagernd, in Fäulniss übergegangen war, hielt 57—66% Cellulose und gab an Wasser eine Säure und einen in Alkohol löslichen Körper $C_{26}H_{34}O_{16}$ ab (CR., B., *Soc.* 41, 92). Das Baryumsalz $Ba.C_{20}H_{42}O_{29}$ der Säure war amorph, in Alkohol unlöslich. Der Körper $C_{26}H_{34}O_{16}$ lieferte, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Esparto. Aus dem Esparto wird durch Alkali ein Harz $C_{21}H_{24}O_8$ ausgezogen, das aus der Alkalilösung, durch Säuren, flockig gefällt wird. Es löst sich in Essigsäure und liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, einen Körper $C_{22}H_{23}Cl_4O_{10}$ (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 668). Beim Erhitzen von Esparto in Chlorgas resultirt ein Körper $C_{27}H_{33}Cl_4O_{12}$. Beim Behandeln mit Brom liefert das Espartoharz die Verbindungen $C_{17}H_{14}Br_4O_6$, $C_{15}H_{12}Br_4O_5$, $C_{27}H_{28}Br_4O_{10}$ (CR., B., *Soc.* 41, 94). Mit fünfprocentiger Salpetersäure liefert Esparto, in der Kälte, Cellulose und eine achtbasische Säure $C_{25}H_{39}NO_{25}$.

2. Stärke (Amylum) $C_{24}H_{40}O_{20}$ (?).

V. Allgemein verbreitet im Pflanzenreich. Die Stärke ist das Hauptprodukt der ersten Assimilationsthätigkeit der chlorophyllhaltigen

Pflanzenzelle. Sie findet sich daher in fast allen grünen beblätterten Pflanzen, während sie in den chlorophyllfreien Kryptogamen meist fehlt. Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Sie häuft sich namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für weiter sich entwickelnde Sprosse zu dienen. Daher sammelt sie sich im Herbste in den Markstrahlen des Holzes an, ebenso in Knollen und Wurzeln (Kartoffeln), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Reis), in Samen (der Cerealien, Leguminosen). — *D.* (Stärkefabrikation.) In den Stämmen der Bäume ist meist zu wenig Stärke enthalten, als dass sich die Gewinnung derselben lohnte. Nur aus einigen Palmen stellt man Stärke dar. Die in Europa vorzugsweise zur Stärkefabrikation benutzten Rohstoffe (Kartoffel, Weizen, Mais) sind ärmer an Stärke als die Pflanzen der Tropengegenden (wie Jatropha Manihot, Sagus Rumphii u. s. w.).

1. Aus Kartoffeln. Die gewaschenen Kartoffeln werden zerrieben und der erhaltene Brei auf Sieben, bei stetem Zufluss von Wasser, ausgewaschen. Zur Entfernung der beigemengten Nebenstoffe wird die Stärke durch Schlämmen und Dekantiren von den sich leichter absetzenden Beimengungen befreit. Dem letzten Waschwasser wird meist etwas Schwefelsäure zugefügt, wodurch der hartnäckig anhängende Faserstoff zurückgehalten wird. Die gewaschene Stärke entwässert man in Centrifugen und trocknet sie bei nur allmählich gesteigerter Hitze, indem sonst Kleisterbildung eintreten würde.

2. Aus Weizen. Der Weizen wird in Wasser eingeweicht, dann zerrieben und hierauf mit Wasser der Gährung überlassen. Hierbei tritt Säurebildung ein, infolge dessen der Kleber zum Theil gelöst, zum Theil aufgelockert wird. Man wäscht nun die Stärke aus der vergährten Masse aus und lässt absitzen. Die reinen Stärkekörner setzen sich zunächst ab, auf ihnen lagert sich der (meist gefärbte) Kleber an. Man reinigt durch Schlämmen und trocknet wie bei Kartoffelstärke. — Da bei der Gährung der gröfste Theil des Weizenklebers verloren geht, so erscheint es viel rationeller, das Weizenmehl mit Wasser zum Teige anzurühren und dann auf Sieben, unter stetem Wasserzufluss, auszuwaschen. Man gewinnt hierbei den auch zur menschlichen Nahrung geeigneten Kleber (Gluten) als Nebenprodukt.

3. Die Gewinnung der Stärke aus Mais (Maizena) erfolgt ganz wie jene aus Weizen (England, Amerika). — Von allen Rohstoffen ist der Reis am reichsten an Stärke. Seine Verarbeitung erfordert aber zunächst eine Behandlung mit Aetznatron oder Sodalösung, da durch bloſses Quetschen die Trennung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen nicht bewirkt werden kann. In der alkalischen Flüssigkeit löst sich ein Theil des Klebers. — Aus den Früchten der Rosskastanie lässt sich sehr leicht, ähnlich wie aus Kartoffeln, Stärke darstellen.

Arrow-root. a. Westindisches (Marantastärke). Aus den Knollen von Maranta arundinacea L., M. indica u. a. — b. Ostindisches von Curcuma angustifolia Roxb. und C. leukorhiza Roxb. — Tapioca wird aus den Knollen von Manihot utilissima Pohl und auch aus M. Janipha Pohl u. a. bereitet (Südamerika). Die Knollen werden geschält, gewaschen, getrocknet und pulverisirt und bilden dann das käufliche Manioc. Durch Schlämmen bereitet man daraus die Stärke (Cassavastärke, brasilianisches Arrowroot). Die feuchte Stärke wird mittelst Siebe gekörnt und die Körner auf erhitzten Metallplatten getrocknet. Hierdurch tritt eine partielle Verkleisterung ein. Das Produkt ist die Tapioca des Handels, welche zum Theil in Europa (Frankreich) aus Cassavemehl dargestellt wird. — Sago wird aus dem Marke einiger Palmen (Sagus Rumphii W., auch S. laevis R. und S. farinifera Lam . . .) bereitet (Ostindien, Westindien). In Europa bereitet man künstlichen Sago aus Kartoffelstärke.

Die Stärke bildet mehr oder weniger rundliche Körner, die geschichtet sind. In der Achse des Korns befindet sich stets ein Kern, um welchen die Schichten gelagert sind. Die Schichtung lässt sich nicht immer unmittelbar erkennen. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien oder noch besser durch Chromsäurelösung wird die Schichtung leichter sichtbar (bei Weizenstärke).

Die Gröfse der Stärkekörner schwankt sehr. Die grofsen, linsenförmigen Stärkekörner des Weizens haben (bei Triticum vulgare) einen Durchmesser von 0,0140 bis 0,0390 mm, im Mittel = 0,0282 mm (Wiesner, *Rohstoffe des Pflanzenreichs*, p. 263). Die kleinsten Stärkekörner (0,002—0,015 mm im Durchmesser) finden sich im Reis, Hafer, Buchweizen (Wiesner). — Die Stärkekörner polarisiren das Licht nach Art der sogenannten doppelt brechenden Krystalle.

Spec. Gew. der Stärke aus:

	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Kartoffeln	1,5029	1,6330
Arrow-root	1,5045	1,5648

(Flückiger, *Fr.* 5, 305). Die Stärke ist sehr hygroskopisch (Nossian, *J.* 1861, 714). Mol.-Verbrennungswärme (für $C_6H_{10}O_5$) = 677,5 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 45, 305; vgl. *J. pr.* [2] 31, 291; Berthelot, Vieille, *A. ch.* [6] 10, 459).

Die Stärke besteht aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von denen die Hauptmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose bezeichnet wird, während der andere ein celluloseartiger (?) Körper ist (Nägeli, *J.* 1859, 544). Durch verdünnte Säuren und Fermente (Speichel) kann das Gemenge zerlegt werden: die Granulose löst sich, die Cellulose bleibt zurück. Die Trennung erfolgt in 2—4 Tagen, wenn man 1 Thl. Stärke mit 36—40 Thln. koncentrirter Kochsalzlösung, die $1^0/_0$ wasserfreie Salzsäure enthält, bei 60^0 digerirt (Schulze, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w.*, p. 123). Behandelt man Stärkekleister (5—6 g Stärke auf 100 ccm Wasser) 4—8 Minuten lang mit filtrirtem Malzauszug, in der Kälte, so löst sich die Granulose vollständig (Brown, Heron, *A.* 199, 190). Die Stärkecellulose ist unlöslich in Wasser und wird von Malzextrakt nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Wasser löst sich der gröfsere Theil der Stärkecellulose unter Bildung von löslicher Stärke. Der unlösliche Antheil löst sich leicht in Kalilauge und geht, beim Digeriren damit, in lösliche Stärke über (Brown, Heron). Die Stärkecellulose färbt sich mit Jod schwach rothgelb oder bräunlich, mit Schwefelsäure und Jod aber blau. Die sogenannte Stärkecellulose ist jedenfalls mit der gewöhnlichen Cellulose der Pflanzen nicht identisch. Schon die leichte Umwandlung der Stärkecellulose in „lösliche Stärke" spricht dagegen. Beim Verzuckern der Stärke durch verdünnte HCl wird (aus Kartoffelstärke) nur etwa $0,25^0/_0$ eines unlöslichen Rückstandes erhalten, der aber keine Cellulose ist, da er sich zum gröfsten Theile in Alkohol und Aether löst (Salomon, *J. pr.* [2] 28, 91). Wie es scheint, ist die Stärkecellulose nichts anderes als Amylodextrin (vgl. Brukner, *M.* 4, 912). Die Cellulose der Reisstärke hält Sostegni (*G.* 15, 384) für ein Gemisch aus Cellulose und Cutose (s. S. 1079).

Nägeli schlug für Stärke die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ vor, welche Sachsse durch Bestimmung der aus (bei 100—110° getrockneter) Stärke gebildeten Glykosemenge bestätigen zu können glaubte (*Fr.* 17, 232). Genaue Glykosebestimmungen führten aber unzweifelhaft zur Formel $(C_6H_{10}O_5)_X$ für wasserfreie Stärke (Salomon, *J. pr.* [2] 25, 362; 28, 84; L. Schulze, *J. pr.* [2] 28, 314). Die lufttrockene Stärke hält durchschnittlich $17,7^0/_0$ Wasser, entsprechend der Formel $6C_6H_{10}O_5 + 13H_2O$. Dieses Wasser entweicht vollständig bei 120°.

Löslichkeit der Stärke. Unverletzte Stärkekörner lösen sich nicht in Wasser, wird aber Stärke mit kaltem Wasser abgerieben, so löst sich ein Theil derselben auf. Die Lösung lässt sich filtriren, giebt aber durch Dialyse keine Stärke ab. Die Stärkelösung wird durch Jod blau gefärbt und ist stark rechtsdrehend; durch Zusatz von Alkohol u. s. w. kann die gelöste Stärke gefällt werden (Jessen, *J.* 1859, 544; Delffs, *J.* 1859, 545; Flückiger, *J.* 1860, 500). In koncentrirter Brom- und Jodkaliumlösung quillt Stärke sehr stark auf und löst sich dann in Wasser, unter Zurücklassung von etwas Cellulose (?) (Payen, *J.* 1865, 596). Aehnlich verhält sich Stärke gegen Chlorcalcium (Flückiger). Durch verdünnte Säuren kann Stärke ebenfalls löslich gemacht werden, am langsamsten durch Essigsäure (Béchamp, *J.* 1856, 672), weit rascher durch Mineralsäuren, welche aber die gebildete, krystallisirte, lösliche Stärke (Amylodextrin) bald in Dextrin und Zucker überführen.

Krystallisirte, lösliche Stärke s. Amylodextrin.

Dieselbe (?) lösliche Stärke entsteht durch Behandeln von Stärke mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich nach Reichardt (*J.* 1875, 787) in 40 Thln. Wasser von 20°, und wird von Brom (und Silberoxyd) zu Dextronsäure oxydirt. Ferner entsteht lösliche Stärke bei der Einwirkung der Lösungen von Chlorzink (Béchamp, *J.* 1856, 670; Mohr, *A.* 115, 211; nach Béchamp entsteht durch $ZnCl_2$ kein Dextrin), oder von Zinnchlorid (Payr, *J.* 1856, 672, giebt dem Produkte die Formel $C_{24}H_{46}O_{23}$) auf Stärke und bei der Reduktion von Dinitrostärke $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ mit Eisenchlorür (Béchamp, *J.* 1862, 470). Letztere ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und zeigt dasselbe Drehungsvermögen wie die „lösliche Stärke". Auch bei anhaltendem Erhitzen von Stärke mit Glycerin entsteht, durch Alkohol fällbare, lösliche Stärke (Kabsch, *Fr.* 2, 217).

Zur *Darstellung von amorpher, „löslicher Stärke"* erhitzt man 1 Thl. Kartoffelstärke mit 16,7 Thln. Glycerin $^1/_2$ Stunde lang auf 190°, lässt auf 120° erkalten und giefst dann die Lösung allmählich in das 2—3 fache Volumen starken Alkohols (Zulkowsky, *B.* 13, 1396). Das so erhaltene Präparat löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Die koncentrirte wässerige Lösung gesteht nach einiger Zeit zur trüben Gallerte; sie wird durch Kalk und Barytwasser gefällt. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +206,8^0$.

Nach Salomon (*J. pr.* [2] 28, 111) gewinnt man lösliche Stärke durch $2^1/_2$stündiges Sieden von 100 g Kartoffelstärke mit 1 l Wasser und 5 g H_2SO_4. Die von der Schwefel-

säure durch $BaCO_3$ befreite Lösung wird etwas eingeengt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, wieder mit Alkohol gefällt und endlich abermals in Wasser gelöst. Man verdampft die wässerige Lösung bis zum Syrup und wäscht das beim Erkalten sich ausscheidende Pulver mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 105°. Besitzt fast das gleiche Drehungsvermögen wie Dextrin.

Die amorphe, lösliche Stärke ist nach MUSCULUS (*J.* 1879, 835) in kaltem Wasser löslich; nach dem Eintrocknen wird sie unlöslich, selbst in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Diffundirt nicht durch thierische Membran und reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (Unterschied von Amylodextrin). Nach BROWN, MORRIS (*Soc.* 55, 450) ist „lösliche Stärke" fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber bei 60—70° leicht in Wasser; rechtsdrehend. $[\alpha]j = 216°$.

Beim Erhitzen von Stärke mit Wasser tritt Kleisterbildung ein. Bei etwa 50° nimmt man ein deutliches Aufquellen wahr (bei Gerstenstärke schon bei 37,5°), und die völlige Verkleisterung erfolgt bei 55° (Roggenstärke), 61,3° (Reisstärke), 67,5° (Weizenstärke), 87,5° (Eichelstärke) (LIPPMANN, *J.* 1861, 715). Der Kleister wird beim Stehen sauer, durch Bildung von Milchsäure (BRACONNOT). Beim Austrocknen wird der Kleister hornartig und quillt beim Erwärmen nicht mehr auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. — Physikalische Eigenschaften des Kleisters: BROWN, HERON, *A.* 199, 194. — Stärke ist unlöslich in Kupferoxydammoniak.

Die Stärke färbt sich, bei Gegenwart von Wasser, durch Jod blau (s. Jodstärke S. 1085). Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärkereaktion (FRESENIUS, *A.* 102, 184). — Stärke färbt sich mit Brom gelb. Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in koncentrirter Salzsäure mit Bromwasser wird ein pomeranzengelbes Pulver gefällt, das sehr leicht das Brom verliert (FRITZSCHE, *A.* 12, 291).

Durch die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, Fermenten, auch durch Temperaturerhöhung wird Stärke nach einander in lösliche Stärke, Maltodextrin, Dextrin und Glykose gespalten. Bei der Einwirkung von Malz (Diastase) oder Speichel auf zerriebene Stärke entstehen anfangs nur Dextrin und Maltose und dann, durch weitere Umwandlung der Maltose durch Fermente, Glykose (MERING, *H.* 5, 196; vgl. MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 181). Mit Diastase entsteht aufserdem, als Zwischenprodukt, Maltodextrin. Auf unverletzte Stärke wirkt Malz nicht ein (O'SULLIVAN). Die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte hängt von der Temperatur ab: je höher dieselbe ist, um so mehr bildet sich Dextrin, und um so weniger Maltose (s. S. 1059). Vgl. PAYEN, *J.* 1865, 597; SCHWARZER, *J.* 1870, 854; SCHULZE, MÄRKER, *J.* 1872, 441; MUSCULUS, *A. ch.* [5] 2, 385; PETIT, *Bl.* 24, 519). Freie Kohlensäure beschleunigt den Process der Stärkeumbildung; ebenso wirken kleine Mengen Säure (½—5 mg Citronensäure auf 25 ccm einprocentigen Stärkekleisters und 5 ccm Malzauszug). Gröfsere Mengen Säure machen die Diastase unwirksam. Schwach alkalische Reaktion verlangsamt die Stärkeumsetzung, bei stark alkalischer Reaktion hört sie ganz auf (DETMER, *H.* 7, 1). Durch Speichel und Pankreas entstehen etwa 70% Maltose, daneben Achroodextrin und etwa 1% Glykose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 406). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entstehen nur lösliche Stärke, Dextrin und dann Glykose; dabei geht die Stärke vollständig in Glykose über. Mit mäfsig starker Salzsäure, in der Kälte, entsteht zunächst Amylodextrin, dann Achroodextrin und schliefslich Glykose (NÄGELI). Mischt man Stärke mit wässeriger Salzsäure im Mörser, so entsteht ein so zäher Schleim, dass das Pistill am Mörser kleben bleibt (SCHARLING, *A.* 42, 272). Einfluss von verdünnter H_2SO_4 von verschiedener Koncentration auf die Verzuckerung der Stärke: SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 122. Wendet man doppelt so starke Schwefelsäure an, so wird in derselben Zeit die doppelte Menge Stärke in Glykose umgewandelt. Stärke verbindet sich mit Vitriolöl, in der Kälte, zu verschiedenen Sulfonsäuren. Behandelt man Stärke (oder Dextrin) mit Vitriolöl bei 70°, so resultiren CO_2, Essigsäure, Furfurol und ein schwarzer Körper, der, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$, ein Produkt $C_{21}H_{16}Cl_4O_{10}$ liefert, das sich ganz so verhält, wie das Chlorirungsprodukt $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ aus Jute (s. S. 1080). Organische Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken weit schwächer auf Stärke als Mineralsäuren, doch werden dabei keine anderen Umwandlungsprodukte erhalten als mit verdünnter H_2SO_4. Erhitzt man Stärke mit Essigsäure (von 20%) vier Stunden lang, unter Druck im Kochsalzbade, so entsteht fast ausschliefslich α-Dextrin. Erhitzt man länger, so wandelt sich das Dextrin weiter in Glykose um (L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 324). Bei 180° scheint mit Essigsäure sich eine Essigsäureverbindung (wahrscheinlich Glykoseacetat) zu bilden (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). Mit Essigsäureanhydrid erhält man bei 140° Stärketriacetat. — Kali- und Natronlauge wirken, wahrscheinlich ähnlich wie Säuren, auf Stärke ein und erzeugen schliefslich Dextrin und Glykose (vgl. BÉCHAMP, *A.* 100, 365). Beim Schmelzen mit Kali (GOTTLIEB, *A.* 52, 122) oder Glühen mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15,

278) entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker. Stärke verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu einem stickstoffhaltigen Körper (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [1861] 3, 16). Beim Erhitzen von Stärke auf 160—200° bildet sich zunächst lösliche Stärke und dann Dextrin. Erhitzt man Stärke mit Wasser im Rohr auf 150—160°, so erhält man Dextrin und Glykose. Bei 170° tritt aber bereits Abscheidung von Kohle ein, während zugleich CO_2 und Ameisensäure entstehen (LOEW, *Z.* 1867, 510). Mit reiner Stärke wird bei 150° keine Glykose gebildet; diese entsteht nur, wenn die Stärke Spuren von Säuren enthält (SOXHLET, *J. Th.* 1881, 87). Bei 200° wird etwas Brenzkatechin gebildet (HOPPE, *B.* 4, 15). Eine durch Kochen bereitete, einprocentige, mit NaCl gesättigte und filtrirte Stärkelösung hielt nach drei bis vier Jahren auf 1 Thl. Dextrin 9 Thle. Glykose (RIBAN, *Bl.* 31, 10).

Beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Stärke Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, CO_2, Ameisensäure und andere Produkte. Ozon ist ohne Wirkung auf Stärke (GORUP, *A.* 110, 103). Trockenes Brom ist auf trockene Stärke ohne Wirkung; in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit entsteht eine orangefarbene Verbindung von Stärke mit HBr und Brom (FRANCHIMONT, *R.* 2, 92). Bromwasser erzeugt bei 100° CO_2 und etwas Bromoform; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd, so wird Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ erhalten (HABERMANN, *A.* 172, 11). Kalte koncentrirte Salpetersäure erzeugt Stärkemono- und -dinitrat; mit Salpeterschwefelsäure erhält man Tetranitrat; beim Kochen mit mäfsig starker Salpetersäure werden Oxalsäure und Weinsäure (vielleicht auch Zuckersäure), aber keine Traubensäure gebildet (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Bei mehrtägigem Erwärmen von Stärke mit roher Salpetersäure auf 40° entsteht das Anhydrid $C_5H_6O_5$ einer Säure $C_5H_8O_6$ (PETIT, *B.* 25 [2] 724). — Säet man in ein Gemenge von 100 g Stärke, 3 l Wasser, 40 g Kreide, 0,1 g Kaliumphosphat, 1,6 g Ammoniumphosphat und 0,02 g Magnesiumsulfat eine Spur eines Schizomyceten, so ist in vierzehn Tagen die eintretende Gährung beendet, und man erhält 2 g Alkohol (FITZ, *B.* 10, 282), 35 g Buttersäure (Darstellung dieser Säure), 9 g Essigsäure und 0,14 g Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 44). Bei der Gährung durch das Bacterium lactis aërogenes (Escherich) entsteht direkt Essigsäure (BAGINSKY, *H.* 12, 462).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Die Stärke verliert erst bei 120° alles Wasser, bei 125° fängt sie an, sich gelb zu färben (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 90). Bestimmung des Wassers in der Stärke: BONDONNEAU, *Bl.* 41, 169. Man trocknet neutral reagirende Stärke u. s. w., im Luftstrom, in einem Luftbade, das langsam auf 60° erhitzt wird, dann bei 100°. Sauer reagirende Stärke wird mit Wasser übergossen, mit NH_3 neutralisirt und langsam, anfangs bei höchstens 40°, getrocknet. Bestimmung des Wassergehaltes in der Stärke durch Schütteln mit Alkohol (90%) und Bestimmung des Wassers im filtrirten Alkohol: SCHEIBLER, *Fr.* 8, 473. — Bestimmung der Stärke. 2,5—3 g bei 120° getrockneter Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) drei Stunden lang, am Kühler, im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt von der Cellulose ab, neutralisirt das Filtrat mit Kali, verdünnt auf 500 ccm und titrirt die gebildete Glykose. 108 Thle. Glykose entsprechen 99 Thln. Stärke $C_{36}H_{62}O_{31}$ (SACHSSE, *Phytochem. Untersuchungen I.* Leipzig 1880, S. 47). Giebt man der Stärke die Formel $C_6H_{10}O_5$, so sind 100 Thle. Glykose = 90 Thln. Stärke. Nach ALLIHN (*Fr.* 24, 100) erhitzt man etwa 12 g lufttrockne Stärke mit 100 ccm zweiprocentiger Salzsäure 1½ Stunden lang zum Kochen. Verwendet man eine stärkere Säure und kocht länger, so wird die gebildete Glykose theilweise weiter zersetzt. — Man erhitzt Stärke drei bis vier Stunden lang mit ¼—½ procentiger Weinsäurelösung auf 115°, filtrirt die Lösung und kocht das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Apparate hierzu: REMPEL, *B.* 18, 621. — Zur Umwandlung von Stärke in Glykose eignet sich am besten Salpetersäure (von 10%); Korrektionen bei Gegenwart von Cellulose: GUICHARD, *Bl.* [3] 7, 555.

Die Umwandlung der Stärke durch verdünnte H_2SO_4 (vgl. PILLITZ, *Fr.* 11, 54) ist nicht so vollständig, wie jene durch verdünnte Salzsäure (ALLIHN, *J. Th.* 1880, 74; SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 85). 100 Thle. wasserfreier Kartoffelstärke liefern 111,1 Thle. Glykose, 100 Thle. Reisstärke aber nur 107 Thle. Glykose (SALOMON).

Man erwärmt 2 g Stärke in einem 500 ccm Kolben mit 100 ccm Wasser, giebt dann fünfzehn Tropfen Diastaselösung (s. unten) hinzu und erwärmt zwei Stunden lang auf 50—60°. Dann füllt man bis zu 500 ccm auf, filtrirt und erwärmt 250 ccm des Filtrates mit 25 ccm koncentrirter HCl drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit Natronlauge (unter Zusatz von Lackmustinktur) genau neutralisirt und mit FEHLING'scher Lösung titrirt (FAULENBACH, *H.* 7, 520). Die erforderliche Diastaselösung bereitet man durch Zerstofsen von 3½ kg Grünmalz, Zusatz von 2 l Wasser und 4 l Glycerin. Man lässt das Gemisch, unter Umrühren, acht Tage stehen und filtrirt dann (STUTZER, *H.* 7, 512). — 5 g der in einer Kaffeemühle zerriebene Substanz durchtränkt man mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) und fügt 20—25 ccm Aether hinzu. Das häufig geschüttelte Gemisch wird dekantirt und der Rückstand drei- bis viermal mit Aether gewaschen und dann mit

80—90 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,90) übergossen. Man hält das Gemisch, unter häufigem Schütteln, einige Stunden lang bei 35—38° und dekantirt dann durch dasselbe Filter. Der Rückstand wird einige Male mit Alkohol (spec. Gew. = 0,9) von derselben Temperatur gewaschen. Alle Substanz wird in ein Becherglas gespritzt und mit etwa 1/2 l Wasser übergossen, nach 24 Stunden abfiltrirt und wiederholt mit Wasser von 35—38° gewaschen. Man bringt nun den Niederschlag durch eine Bürste und eine Spritzflasche mit feinem Strahl in ein Becherglas, mit im Ganzen etwa 40—45 ccm Wasser, erhitzt einige Minuten lang im Wasserbade, unter Umrühren, lässt auf 62—63° erkalten und giebt 0,025—0,035 g Diastase, gelöst in wenig Wasser, hinzu. Sobald die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird, hält man das Gemisch noch eine Stunde lang bei 62—63°, kocht dann 8—10 Minuten lang, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heifsem Wasser. Das Filtrat wird auf 100 ccm gebracht und darin die Maltose durch CuO und das Dextrin polarimetrisch bestimmt. Die erforderliche Diastase bereitet man durch Uebergiefsen von fein gemahlenem, hellem Gerstenmalz mit Wasser, mehrstündiges Stehenlassen und Auspressen. Die nöthigenfalls filtrirte Lösung wird solange mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83) gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit milchig erscheint. Der Niederschlag wird abfiltirt, erst mit Alkohol vom spec. Gew. = 0,86—0,88 und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, scharf abgepresst und über H_2SO_4 getrocknet (SULLIVAN, *Soc.* 45, 2). — Bestimmung der Stärke: MÄRCKER, *Fr.* 24, 617; SOXHLET, *Fr.* 24, 618. Nach EFFRONT (*Bl.* 47, 6) wandelt man Stärke durch Malz um, polarisirt die Lösung, zerstört dann die Zuckerarten (Glykose, Maltose) durch aufeinander folgende Behandlung der Lösung mit NH_3, NaClO und HCl und polarisirt wieder. Dextrin wird durch die genannten Reagenzien nicht zerstört. — Verfahren von REINKE, *Fr.* 29, 473. — Bestimmung als $BaO.(C_6H_{10}O_5)_4$: ASBÓTH, *J.* 1887, 2464.

Technische Bestimmung der Stärke mittelst BLOCH's Feculometer: *Fr.* 13, 337; BONDONNEAU, *Fr.* 13, 467. — Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln durch Ermittelung des spec. Gew.: STOHMANN, *J.* 1870, 1188. Tabellen zur Berechnung des Stärkegehaltes aus dem spec. Gew. = HEIDEPRIEM, *Fr.* 17, 233; MÄRCKER, *Fr.* 20, 573.

Zusammensetzung der käuflichen Stärke: WOLF, *J. pr.* 71, 86; SALOMON, *J. pr.* [2] 26, 326; 28, 94; *J. Th.* 1881, 86; L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 314.

Verbindungen der Stärke. $C_{24}H_{40}O_{20}.NaOH$. *D.* Man zerreibt 5 g Stärke mit 50 g H_2O, giebt die Lösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm Alkohol hinzu, fällt die Lösung mit Alkohol von 95% und reinigt den Niederschlag durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 289). — Amorphes Pulver. Zieht an der Luft rasch CO_2 an. Verliert, beim Kochen mit Wasser, Natron. — $C_{24}H_{40}O_{20}.KOH$. Gleicht der Natronverbindung und ist nur in kaltem Wasser etwas löslicher als diese. — Versetzt man eine Stärkelösung mit Chlorcalcium und dann mit Kali, so entsteht ein kalkhaltiger Niederschlag (SCHMIDT, *A.* 51, 31). — Dünner Stärkekleister giebt mit Baryt einen Niederschlag. — $C_6H_{10}O_5.PbO$. Durch Fällen von heifs bereiteter Stärkelösung mit ammoniakalischem Bleizucker (PAYEN, *Berz. Jahresb.* 18, 325; MULDER, BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 19, 436). — $C_{30}H_{64}O_{32}.4SnO_2$ (?). Beim Zusammenreiben von Stärke mit Zinnchloridlösung und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (PAYR, *J.* 1856, 672). Durch Schwefelwasserstoff zerfällt der Niederschlag in SnS_2 und einen in Wasser leicht löslichen Körper (Dextrin?), der durch Jod nicht blau gefärbt wird. — $C_{24}H_{56}O_{28}.7SnO_2$. Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchloridlösung auf 100° und Fällen der Lösung mit Alkohol (PAYR).

Jodstärke $4C_{24}H_{40}O_{20}J + HJ$. *B.* Stärke wird durch eine Lösung von Jod in reinem Wasser nicht gebläut; dies erfolgt nur in Gegenwart von HJ (oder KJ u. s. w.) (empfindlicher Nachweis von HJ) (MYLIUS, *B.* 20, 691). Versetzt man eine wässerige Lösung von Stärke mit Jod (und KJ), so erhält man eine blaue Lösung von Jodstärke. Nur in Gegenwart von Säuren oder Salzen, die nicht auf Jod einwirken, tritt eine Fällung ein. Man kann daher Jodstärke darstellen durch Fällen einer Lösung von Stärke in koncentrirter Salzsäure mit Jodlösung (FRITZSCHE, *A.* 12, 287). MYLIUS fällt die blaue Lösung der Jodstärke durch starkes Ansäuern mit Schwefelsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser (vgl. BONDONNEAU, *Bl.* 28, 452; DUCLAUX, *Z.* 1871, 702). SEIFERT (*J. Th.* 1888, 21) giebt der Jodstärke die Formel $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$ (vgl. auch ROUVIER, *B.* 25 [2] 501). Bei überschüssiger Stärke entsteht die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_8J$ (ROUVIER, *Bl.* [3] 7, 678). Lufttrockene Stärke wird durch Joddampf nur überflächlich gelb oder braun gefärbt, von einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol, Aether oder Oelen fast gar nicht. Eine Nichtbläuung tritt schon bei Alkohol (spec. Gew. = 0,880) ein (VOGEL, *J.* 1873, 829). Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten (Chlor, Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Zinnchlorür und selbst so schwache Agenzien, wie Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit), zerstören die Farbe der Jodstärke sofort (Anwendung der

Stärke beim Titriren mit Jod und Natriumhyposulfit u. s. w.). Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke rasch entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten wieder (POHL, *J.* 1861, 716; BRUCKNER, *M.* 4, 906). Mischt man gleiche Volume gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, beide Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch bräunlich, wird beim Abkühlen blau und färbt sich, beim Erwärmen auf 100°, wieder gelbbraun. Erhitzt man Jodstärke im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt (SCHÖNBEIN, *J.* 1861, 716; GUICHARD, *J.* 1863, 569). Beim Kochen der Jodstärke mit Wasser, an der Luft, entsteht etwas HJ (TOMLINSON, *Phil. Mag.* [1885] 20, 168). Verhalten der Jodstärke in der Wärme: PICKERING, *Fr.* 21, 125. Die Färbung der Jodstärke wird beeinflusst durch verschiedene Salze. So bewirken Jodwasserstoff und KJ eine Färbung gegen Roth oder Gelb hin (NÄGELI). Bei schwefelsauren Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein; Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kalialaun, bei gröfserer Koncentration, nur röthliche Färbung (GOPPELSRÖDER, *J.* 1863, 670). — Stärkemehlhaltige Rohstoffe absorbiren verschiedene Mengen Jod (Kartoffelstärke z. B. dreimal mehr als Reisstärke); es lässt sich darauf eine Werthbestimmung jener Rohstoffe gründen (GIRARD, *A. ch.* [6] 12, 275.

Nitrostärke $C_{12}H_{19}NO_{12} = C_{12}H_{19}(NO_3)O_9$. *B.* Entsteht, neben Dinitrostärke, beim Lösen von Stärke in kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (BRACONNOT, LIEBIG, *A.* 7, 249; PELOUZE, *A.* 29, 38; BUYS, *A.* 45, 47). — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen, nicht durch Druck oder Stofs. Die Mononitrostärke ist bisher nur mit Dinitrostärke gemengt erhalten worden. Aus diesem Gemenge wird, durch schwache Kalilauge, ein Theil gelöst (BUYS).

Dinitrostärke $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. Existirt in einer löslichen und unlöslichen Form (BÉCHAMP, *J.* 1862, 469).

a. ***Unlösliche Form.*** *D.* Man zerreibt einen Theil getrockneter Stärke mit 5 bis 8 Thln. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt zur halbflüssigen Masse 20—30 Thle. Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in einem Gemenge von 10 Thln. Eisessig und 1 Thle. Essigsäure (mit 3 Aeq. Wasser) gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. — Unlöslich in Alkohol (von 95%), Aether, Aetheralkohol, wenig löslich in Holzgeist, leicht in Eisessig.

b. ***Lösliche Form.*** *B.* Bei der Einwirkung von 10—12 Thln. rauchender Salpetersäure auf 1 Thl. Stärke bei 20°. — Unlöslich in Alkohol (von 95%), löslich in Alkoholäther, Aceton, Holzgeist, Eisessig. — Beide Dinitrostärken explodiren bei 198—200°.

Als BÉCHAMP die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei 34°, statt bei 20°, vor sich gehen liefs, erhielt er auch in Alkohol (95%) lösliche Dinitrostärke. Wahrscheinlich dasselbe Präparat stellte REICHARDT (*B.* 8, 1020) dar, durch Lösen von „löslicher Stärke" (aus Stärke mit Salpetersäure bereitet) in rauchender Salpetersäure.

Tetranitrostärke $C_{12}H_{16}N_4O_{18} = C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entsteht gleichfalls in zwei isomeren Formen, durch Lösen von 1 Thl. Stärke in 12 Thln. rauchender Salpetersäure und Versetzen der filtrirten und abgekühlten Lösung mit 8 Thln. Vitriolöl (BÉCHAMP). Die eine Modifikation löst sich in Alkohol (von 95%), die andere in Aetheralkohol.

a. ***α-Modifikation.*** *D.* Man trägt 40 g bei 100° getrockneter Stärke innerhalb ½ Stunde in 400 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,501) ein und giefst, nach mehreren Tagen, die klare Lösung in kaltes Wasser. Das gewaschene und getrocknete Präparat wird erst kalt und dann bei 40° mit Alkohol (von 96%) behandelt, wobei die β-Modifikation ungelöst bleibt (MÜHLHÄUSER, *D.* 284, 140). — Pulver. Leicht löslich in Alkohol (von 96%), Essigäther, Aceton, Nitrobenzol und konc. HNO_3, unlöslich in Aether. Löst sich in Natronlauge unter Zerfall in CO_2, N_2O_3 und HNO_3.

b. ***β-Modifikation.*** Gleicht der α-Modifikation, ist jedoch unlöslich in Alkohol, aber löslich in Aether (BÉCHAMP).

Pentanitrostärke $C_{12}H_{15}N_5O_{20} = C_{12}H_{15}O_5(O.NO_2)_5$. *D.* Man trägt innerhalb 15 Min. 20 g bei 100° getrockneter Stärke in ein Gemisch aus (100 g) HNO_3 (spec. Gew. = 1,501) und 300 g Vitriolöl ein und giefst, nach einer Stunde, in viel Wasser (MÜHLHÄUSER, *D.* 284, 141). Je 10 g des gewaschenen und getrockneten Pulvers erwärmt man mit 120 g Aetheralkohol (2 Thle. Aether, 1 Thl. Alkohol). Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich reine Pentanitrostärke aus. — Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Aceton und Nitrobenzol.

Alle Salpetersäureverbindungen der Stärke werden durch Eisenchlorür in lösliche Stärke übergeführt (BÉCHAMP).

Stärkeschwefelsäure. *B.* Beim Mengen von Stärke mit koncentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit $BaCO_3$ (BLONDEAU, *A.* 52, 416; FEHLING, *A.* 55, 13). Je nach der Dauer der Einwirkung besitzt die Stärkeschwefelsäure eine andere Zusammensetzung, FEHLING fand dieselbe = $C_6H_{12}O_6(SO_3)$ (bei

zwölfstündiger Einwirkung), $C_8H_{14}O_7(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{10}H_{16}O_8(SO_3)$ (nach drei Stunden), $C_{12}H_{20}O_{10}(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{14}H_{24}O_{12}(SO_3)$ (nach 48 Stunden), $C_{16}H_{26}O_{13}(SO_3)$ (nach 48 Stunden und mit mehr Schwefelsäure), $C_{18}H_{30}O_{15}(SO_3)$ (nach 72 Stunden), $C_{20}H_{32}O_{16}(SO_3)$ (nach 60 Stunden), $C_{22}H_{38}O_{19}(SO_3)$ (nach 1½ Stunden). Die freie Säure krystallisirt nicht, ist sehr hygroskopisch und fällt weder Baryum-, noch Bleisalze. Die wässerige Lösung der freien Säure fängt schon bei 20—25° an, in Schwefelsäure, Dextrin und Glykose zu zerfallen. Die Salze krystallisren nicht.

Die Stärke verhält sich, beim Behandeln mit Vitriolöl, ganz wie die Cellulose (siehe S. 1073) (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 728; 7, 468). Auch hier entstehen, je nach der Menge H_2SO_4, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung, Sulfonsäuren von der Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$. Nur sind in diesem Falle alle Sulfonsäuren rechtsdrehend, und zwar um so stärker, je niedriger die Temperatur war, und je kürzer die Dauer der Einwirkung. Die freien Säuren und ihre Salze zeigen gleiche Löslichkeit in Wasser und verhalten sich auch gegen Alkohol und beim Kochen mit Wasser auf gleiche Weise. Beim Kochen der freien Sulfonsäuren mit Alkohol wird aller Schwefel als H_2SO_4 ausgeschieden und es fällt ein Dextrin $C_6H_{10}O_5$ aus.

Triacetylstärke $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Aus Stärke und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Färbt sich mit Jod nicht blau. Wird von Alkalien verseift, unter Regeneration von Stärke. Geht bei 160° in das isomere Triacetyldextrin über.

Stärke und Acetylchlorid: MICHAEL, *Am.* 5, 359.

3. Amylane.

1. ***α-Amylan.*** *V.* Findet sich, neben β-Amylan, im Weizen, Roggen und in der Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 41, 24). Gerste hält 2% α-Amylan und 0,3% β-Amylan; Weizen und Roggen halten 0,05—0,1% α- und 2—2,5% β-Amylan. — *D.* Fein gepulverte Gerste wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,9) bei 40° erschöpft, der Rückstand möglichst von Alkohol befreit und dann wiederholt mit (10—12 Thln.) Wasser bei 35—38° digerirt, so lange noch etwas ausgezogen wird. Die filtrirte wässerige Lösung wird eingedickt und, nach dem Erkalten, mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83—0,84) ausgefällt. Den Niederschlag wäscht man mit schwachem Alkohol (spec. Gew. = 0,88), dann mit starkem (spec. Gew. = 0,82) und zuletzt mit absolutem und trocknet ihn über H_2SO_4. Durch kaltes Wasser wird ihm β-Amylan entzogen. Das ungelöste α-Amylan lässt man einige Tage mit fünfprocentiger Salzsäure stehen, wäscht es dann mit kaltem Wasser und löst es in heifsem Wasser. Die filtrirte Lösung wird koncentrirt und dann mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83), der 3—4% Salzsäure enthält, gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit Alkohol vom spec. Gew. = 0,86 und dann mit absolutem Alkohol. Er wird dann noch einige Male der gleichen Behandlung mit kaltem Wasser, fünfprocentiger Salzsäure u. s. w. unterworfen.

α-Amylan ist, nach dem Trocknen, eine halbdurchsichtige, hornartige Masse, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt und löst sich in heifsem Wasser. Die Lösung ist linksdrehend; $\alpha_j = -24°$. Geht, beim Erhitzen mit fünfprocentiger Schwefelsäure, direkt in Glykose über.

2. ***β-Amylan.*** *D.* Siehe α-Amylan. Die Lösung des β-Amylans wird eingedampft, mit HCl übersättigt und mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) gefällt. Der Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Durch Lösen in Wasser wird dann noch etwas α-Amylan abgeschieden. — Löslich in kaltem Wasser. $\alpha_j = -73°$; nach dem Kochen mit Kalkmilch ist $\alpha_j = -144°$. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, quantitativ in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der das gleiche Drehungsvermögen wie Glykose besitzt, aber nicht krystallisirt.

4. Bassorin $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°). *V.* Im Traganth, dem freiwillig aus den Stämmen von Astragalus creticus Lam. und Astr. Parnassii Boiss. (Griechenland, Kreta), Astr. versus Oliv. (Kleinasien, Persien) ausfliefsenden Gummi (SCHMIDT, *A.* 51, 33). Der in Wasser lösliche Antheil des Traganthgummis ist Arabinsäure (SANDERSLEBEN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, I., Leipzig* 1880, S. 90; vgl. dagegen FREMY, *J.* 1860, 504); hält kein Arabin (POHL, *H.* 14, 156). — Der in Wasser nicht lösliche Antheil des Traganthgummis besteht aus Pflanzenzellen (FRANK, *J. pr.* 95, 480). Der nur in viel Wasser lösliche Schleim wird durch Alkohol gefällt. Er geht, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen Zucker über. Mit Salpetersäure entstehen Schleimsäure und Oxalsäure. Der Schleim wird durch Eintragen von festem schwefelsauren Ammo-

niak in die wässerige Lösung gefällt [Unterschied von Arabin (POHL, *H.* 14, 156)]. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht viel Furfurol.

5. Carragheenschleim $C_6H_{10}O_5$. *V.* In einer Seealge (Fucus crispus L.) (BLONDEAU, *J.* 1865, 659; FLÜCKIGER, OBERMAIER, *J.* 1868, 805). — Löslich in viel Wasser. Färbt sich mit Schwefelsäure und Jod nicht blau. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Giebt mit Salpetersäure Schleimsäure. Geht, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, in Galaktose über. Bei anhaltendem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entsteht Lävulinsäure (BENTE, *B.* 8, 417; 9, 1158). Eine koncentrirte, wässerige Lösung von Carragheenschleim wird gefällt durch Eintragen von $(NH_4)_2SO_4$ oder Kaliumacetat (POHL, *H.* 14, 159). Wird von Bleizucker gefällt.

6. Cellulosin $C_6H_{10}O_5 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Dextrin, beim Behandeln von Stärke mit dem Buttersäureferment (VILLIERS, *B.* 24 [2] 319). In Alkohol löslicher als Dextrin. — Krystalle. Krystallisirt aus Alkohol mit $^1/_6$ Mol. C_2H_6O und $^5/_6$ Mol. H_2O. Wasser löst bei 15^0 1,3% und bei 70^0 15,5%. $[\alpha]_D = +159^0 42'$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch verd. Mineralsäuren sehr langsam in Glykose übergeführt.

7. Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10}$ (?). *V.* Das Vorkommen von Dextrin im Pflanzenreiche (im Weizen, Gerste, viel (?) in der Manna [BUIGNET, *J.* 1868, 763]) ist zweifelhaft. Es finden sich zwar in den Pflanzen Gummiarten, welche sich ähnlich wie Dextrin verhalten. Ob dieselben aber identisch sind mit Dextrin, ist nicht erwiesen. Noch zweifelhafter ist das Vorkommen von Dextrin im Thierreiche. LIMPRICHT (*A.* 133, 294) isolirte zwar aus dem Pferdefleisch Dextrin; dasselbe ist aber wahrscheinlich erst während der Verarbeitung des Fleisches aus Glykogen gebildet worden (DEMANT, *H.* 3, 200). — *B.* Beim Erhitzen der Stärke auf 200^0 oder beim Behandeln derselben mit Diastase oder mit verdünnten Säuren. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke in Glykose. Dextrin aus Glykose s. künstliches Dextrin; Dextrin aus Cellulose s. Holzdextrin S. 1091. — *D.* Man löst käufliches Dextrin in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, koncentrirt die Lösung durch Abdampfen und fällt mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ist mehrere Male zu wiederholen (PAYEN, *A.* 28, 273). Das Dextrin hält hartnäckig Glykose zurück, welche durch Hefe oder durch Behandeln mit Phenylhydrazin oder durch Dialyse zu entfernen ist. — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter Dextrin verschiedene Körper zu verstehen sind, und dass das käufliche Dextrin ein Gemenge ist von löslicher Stärke, Achroodextrin u. s. w. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge. Die Beschreibung der verschiedenen Formen des Dextrins folgt später (S. 1089).

Spröde durchsichtige Masse. Spec. Gew. = 1,03845 (SULLIVAN). Verbrennungswärme für 1 g = 4,1804 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 461). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Stark rechtsdrehend, daher von BIOT und PERSOZ (*A.* 6, 213) Dextrin genannt. Färbt sich mit Jod roth. Verhalten des Dextrins zu Jod: PICKERING, *Fr.* 21, 125. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; dabei entsteht keine Schleimsäure. Wird von verd. Schwefelsäure in Glykose übergeführt. Reducirt FEHLING'sche Lösung (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 23, 3070); reducirt in der Kälte nicht Kupferacetat. Bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure wird, selbst bei Siedehitze, kein Kupferacetat reducirt (Unterschied von Glykose) (BARFOED, *Fr.* 12, 27). Bei der Oxydation mit wässerigem Brom und dann mit Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. — Verbindet sich mit Basen; Bleiessig erzeugt nur in sehr koncentrirter Lösung einen Niederschlag (STAEDELER, *A.* 111, 26). Dagegen wird Dextrin durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Gerbsäure fällt nicht das Dextrin (Unterschied von löslicher Stärke). Verbindet sich mit Phenylhydrazin; Natriumamalgam erzeugt Dextrit, welcher FEHLING'sche Lösung nicht reducirt (SCHEIBLER, MITTELMEIER). Wird durch Erhitzen mit Kalilauge gelb. — Durch überschüssige Diastase geht Dextrin in Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ über (SULLIVAN, *J.* 1876, 838). Die Wirkung der Diastase auf Dextrin wird geschwächt durch den gleichzeitig gebildeten Zucker. Wird Letzterer entfernt (etwa durch Gährung), so wirkt die Diastase aufs neue auf Dextrin ein. Diese Umwandlung des Dextrins erfolgt aber viel langsamer als die Gährung des Zuckers, und deshalb überwiegt in vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache (SCHULZE, MÄRKER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1874, 759). Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung wird Alkohol gebildet (FITZ, *B.* 10, 282).

Nach SALOMON (*J. pr.* [2] 28, 117) erhält man leicht reines Dextrin als Nebenprodukt bei der Darstellung der löslichen Stärke (s. S. 1082), aus Stärke und verd. H_2SO_4.

Die wässerige Mutterlauge von der Darstellung der löslichen Stärke setzt beim Stehen noch etwas lösliche Stärke ab; das Filtrat von dieser wird mit Alkohol gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und partielles Fällen mit Alkohol, gereinigt. Dabei entfernt man die ersten, durch den Alkohol ausgefällten Antheile. — Hinterbleibt beim Eindampfen der wässerigen Lösung als zähe Masse, die, bei längerem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum, glasartig und brüchig wird. Leicht löslich in kaltem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. In der wässerigen Lösung erzeugt wässerige Jodlösung eine rasch verschwindende bräunlichrothe Färbung, die erst nach wiederholtem Zusatz von Jodlösung beständig bleibt. Diese Färbung wird wahrscheinlich durch eine Spur nicht zu entfernender „löslicher Stärke" hervorgerufen. $\alpha_j = 216{,}5^0$. Das Drehungsvermögen ist in saurer Lösung ein gröſseres als in neutraler; nach MUSCULUS (*J. pr.* [2] 28, 503) besitzt Dextrin in neutraler und saurer Lösung ein gleiches Drehungsvermögen.

Verbindungen mit Basen: PAYEN, *A.* 28, 273. — $(C_6H_9O_5)_2Ba$. *B.* Durch Fällen einer Lösung von Dextrin in wässerigem Alkohol mit alkoholischem Baryt. — $(C_6H_9O_5)_2Pb$. PbO. — $(C_6H_9O_5)_2Pb$.

Dinitrat $C_6H_8N_2O_9 = C_6H_8(NO_2)_2O_5$. *B.* Man löst 1 Thl. Dextrin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph. Löslich in Alkohol von 90%. Zersetzt sich leicht unter Entwickelung von Stickstoffoxyden. Löst sich in kaltem Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper bildend (LUSTGARTEN, *M.* 2, 633).

Triacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Durch Erhitzen von Stärke mit Essigsäureanhydrid auf 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig.

Verschiedene Formen des Dextrins. Lässt man (1000 g) Stärke mit (6 l) verdünnter Salzsäure (in 100 Thln.: 12 Thle. HCl) längere Zeit stehen, so färben sich die Stärkekörner mit Jod zuletzt nur gelb. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkt festes Jod dann einen blauen Niederschlag, aber nach längerem Stehen bewirkt Jod keine Fällung mehr. Den Körper, welcher ungelöst bleibt und sich mit Jod gelb färbt, nennt NÄGELI Amylodextrin I, den durch Jod als blauen Niederschlag fällbaren: Amylodextrin II (NÄGELI, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig 1874).

Amylodextrin (**krystallisirte, lösliche Stärke**; s. **lösliche Stärke** S. 1082) $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Bei der Einwirkung schwacher Salzsäure, in der Kälte, auf Stärke (NÄGELI). Beim Erhitzen von Stärke mit 90procentiger Essigsäure auf 100° (MUSCULUS, *Z.* 1869, 446) oder beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (MUSCULUS, *Z.* 1870, 346; *J.* 1874, 881). Im letzteren Falle kocht man die Flüssigkeit solange, bis sie sich mit Jod violett färbt. Dann sättigt man mit Kreide, dampft zum Syrup ab und lässt in der Kälte stehen. Es bildet sich ein Niederschlag von „unlöslichem Dextrin" (M.). — Das nach NÄGELI dargestellte Amylodextrin I reinigt man durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen. Es wird dann in kochendem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Ausfrieren abgeschieden. — Die Lösung des Amylodextrins II fällt man mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol (von 93%) und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. Es wird ebenfalls in kochendem Wasser gelöst und durch Ausfrieren abgeschieden.

Amylodextrin scheidet sich, beim Gefrieren seiner wässerigen Lösung, in flachen Scheibchen ab. Dieselben lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Wasser von 50—60°, und scheiden sich aus der Lösung, durch Alkohol oder durch Gefrieren, wieder ab (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 188; vgl. MASCHKE, *J.* 1854, 622; BONDONNEAU, *J.* 1875, 787). Dreht viermal stärker (nach rechts) wie Glykose und wird von Diastase in Dextrin und Glykose übergeführt. In Wasser aufgeschlemmtes Amylodextrin färbt sich mit einem Jodkrystall gar nicht oder sehr schwach gelbroth; in einer warmen, wässerigen Lösung von Amylodextrin bewirkt ein Jodkrystall anfangs eine violette, zuletzt eine purpurrothe Färbung. Amylodextrin hat zu Jod eine geringere Verwandtschaft als die Stärke: eine durch Jod gefärbte Amylodextrinlösung wird durch Stärkekörner entfärbt. Eine verdünnte wässerige Lösung wird durch Jod roth gefärbt, eine koncentrirte rein blau (MUSCULUS, MEYER, *H.* 4, 452). Enthält die krystallisirte, lösliche Stärke geringe Mengen der amorphen löslichen Stärke, so wird ihre verdünnte wässerige Lösung durch Jod violett bis blau gefärbt. In Gegenwart von Dextrin wird selbst die koncentrirte Lösung durch Jod roth gefärbt. Diffundirt sehr schwer durch eine thierische Membran. 100 Thle. Amylodextrin reduciren ebenso viel CuO wie 6 Thle. Glykose (MUSCULUS, *J. pr.* [2] 28, 497). Amylodextrin löst sich leicht in Alkalien; die Lösung geht beim Kochen langsam in Glykose über. Von verdünnten Säuren wird Amylodextrin rasch in Glykose übergeführt.

Verbindung mit Natron: Pfeiffer, Tollens, *A.* 210, 299.

Nach Brown, Morris (*Soc.* 55, 452) ist Amylodextrin verschieden von „löslicher Stärke." Molekulargewicht (kryoskopisch bestimmt): $C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_{12}H_{20}O_{10}$. Es wird durch Jod intensiv rothbraun gefärbt. Es gleicht äußerlich ganz dem Inulin. Reducirt Fehling'sche Lösung. Rechtsdrehend; $[\alpha]j = 206, 25$. Gährt nicht mit Hefe. Wird von Diastase rasch in Maltose umgewandelt.

Achroodextrin. Unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es in kaltem Wasser völlig löslich ist und beim Gefrieren sich nicht ausscheidet.

Achroodextrin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?) (Nägeli). Bleibt die mit salzsäurehaltigem Wasser übergossene Stärke lange stehen, so erzeugt Jod in der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag (Amylodextrin II) mehr. Die Lösung hält dann Achroodextrin, zu dessen Gewinnung man die Lösung mit $CaCO_3$ neutralisirt, koncentrirt und dann mit Alkohol fällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt (Nägeli). — Amorphes Pulver. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, aber nicht durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser, gefällt. Stark rechtsdrehend. Färbt sich nicht mit Jod. Reducirt schwach alkalische Kupferlösung (Musculus, Mering, *H.* 2, 410).

Musculus und Gruber (*H.* 2, 188) unterscheiden drei Arten von Achroodextrin. Die α-Modifikation hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = +210^0$ und wird durch Diastase schwerer in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythrodextrin. 1 g reducirt ebenso viel Fehling'sche Lösung wie 0,12 g Glykose. Man erhält sie durch Behandeln der Stärke mit Diastase bei 70°. — Die β-Modifikation wird erhalten, wenn Diastase bei 50—60° auf Stärke einwirkt. Sie dreht $[\alpha] = +190^0$, wird durch Diastase nicht verändert und besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie die α-Modifikation. — Die γ-Modifikation erhält man am leichtesten durch Erwärmen von Stärke mit zweiprocentiger Schwefelsäure, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Durch weiteres Behandeln mit wässeriger Schwefelsäure geht das γ-Achroodextrin langsam in Glykose über. Drehungsvermögen: $[\alpha] = +150^0$. Wird von Diastase nicht angegriffen. 1 g reducirt so viel Fehling'sche Lösung wie 0,66 g Glykose.

Isomere Achroodextrine: Brown, Heron, *B.* 12, 1477; Bondonneau, *Bl.* 25, 2.

O'Sullivan (*Bl.* 32, 494) unterscheidet vier Dextrine, welche sich unter vier verschiedenen Bedingungen (aus Stärke) bilden (*Soc.* [1876] 30, 125). Alle diese Dextrine und ebenso die lösliche Stärke zeigen das gleiche Rotationsvermögen (etwa $[\alpha]j = 220^0$) und reduciren nicht Fehling'sche Lösung. Sie werden durch Saccharomyces cerevisiae nicht in Gährung versetzt. Mit aktiver Diastase, kalt bereitetem Malzauszug und Hefe gehen sie in Alkoholgährung über.

α-Dextrin. *B.* Beim Behandeln von Stärke mit Malzauszug oberhalb 68°. Ausbeute: 82,6% Dextrin, gemäß der Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ 10C_6H_{10}O_5$. — Farblose, glasige Masse. Giebt mit Jodlösung eine braunrothe Färbung.

Nach L. Schulze (*J. pr.* [2] 28, 327) erhält man leicht reines α-Dextrin durch vierstündiges Erhitzen von Stärke mit Essigsäure (von 20%), unter Druck, im Kochsalzbade. Man fällt mit Alkohol und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Wird durch Jod roth gefärbt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. $\alpha j = 207,24^0$; $[\alpha]_D = 186^0$.

Erythrodextrin. Mit diesem Namen bezeichnete Brücke (*J. Th.* 1872, 25; vgl. Musculus, Gruber, *H.* 2, 189) ein in kaltem Wasser lösliches Dextrin, das sich mit Jod nur roth färbt (Griessmayer, *A.* 160, 46; O'Sullivan, *Soc.* 25, 579; Bondonneau, *C. r.* 81, 972 und 1210). Musculus und A. Meyer (*H.* 4, 451) wiesen nach, dass dasselbe nur ein Gemenge von löslicher Stärke und Achroodextrinen, namentlich α-Dextrin, ist.

β-Dextrin I (= α-Achroodextrin). *B.* Beim Behandeln von Stärke mit Malz bei 64—70°. $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. — Giebt mit Jod keine Färbung. $[\alpha]j = 216—217,5^0$. Wirkt auf Fehling'sche Lösung nur wenig reducirend ein, infolge eines Gehaltes an Beimengungen.

β-Dextrin II. Bildet sich, aus Stärke, nach folgender Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O = 3C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_6H_{10}O_5$. — Stimmt ganz mit Dextrin β I überein.

β-Dextrin III (= β-Achroodextrin von Musculus, Gruber ?). *B.* Durch Lösen von Stärke in Malzlösungen bei Temperaturen unter 63°. — $[\alpha]j = 215—217^0$. Reducirt Fehling'sche Lösung nur infolge von Beimengungen.

$Na.C_{12}H_{19}O_{10}$ (über H_2SO_4 getrocknet). *D.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von β-Dextrin mit Natriumalkoholat und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (Pfeiffer, Tollens, *A.* 210, 302). Sehr leicht zersetzbar. — $K.C_{12}H_{19}O_{10}$ (Pf., T.).

Acetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Beim Kochen von Achroodextrin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Herzfeld, *B.* 13, 267). — Pulver. Schmelzp.:

180°. Unlöslich in heifsen Wasser, in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in einem heifsem Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Bei der Einwirkung von Diastase oder Speichel auf Stärke entstehen zwei Dextrine, von denen das eine durch die genannten Fermente angegriffen wird, das andere nicht. Das erstere Dextrin wird von den Fermenten erst in Maltose und dann in Glykose umgewandelt (MERING, *H.* 5, 197).

Nach BROWN, MORRIS (*A.* 231, 72) entstehen bei der Einwirkung von Malz auf Stärke nur zwei Dextrine, das α- und β-Dextrin (O'SULLIVAN'S). Das erstere wird durch Jod roth gefärbt, das zweite wird durch Jod nicht gefärbt. Beide Dextrine reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden, bei kurzer Behandlung mit Diastase bei 50—60°, nicht verändert. Zur Reindarstellung der Dextrine eignet sich das Digeriren mit einer Lösung aus gleichen Theilen NaOH und Cyanquecksilber, wodurch zuckerartige Beimengungen zerstört werden. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit HCl an, fällt mit H_2S, filtrirt und verdunstet das mit NH_3 neutralisirte Filtrat zum Syrup. Diesen löst man in heifsem Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol von 60% (BR., M., *A.* 231, 109). — Ein so gereinigtes Dextrin hat ein Drehungsvermögen $\alpha j = 216°$. Die Dextrine werden durch Oberhefe (Saccharomyces cerevisiae) nicht in Gährung versetzt. Sie werden aber durch Unterhefe (Saccharomyces ellipticus und Sacch. Pastorianus) umgewandelt und sind dann gährungsfähig.

Maltodextrin. *B.* Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase oberhalb 65° (HERZFELD, *B.* 12, 2120). Das Produkt wird durch oft wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol (von 90%) gereinigt. — Unkrystallisirbares Gummi. Löst sich rasch und sehr leicht in kaltem Wasser. In heifsem Alkohol sehr wenig leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. $[\alpha] = 164{,}2°$ (BONDONNEAU, *Bl.* 25, 5), 169,9—173,4° (HERZFELD). Reducirt FEHLING'sche Lösung ($^1/_3$ so stark wie Maltose).

Das **Acetylderivat** ist in Alkohol leicht löslich (Unterschied von Achroodextrin). Schmelzp.: 98° (HERZFELD, *B.* 13, 267).

BROWN, MORRIS (*A.* 231, 124) ertheilen dem Maltodextrin die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.2C_{12}H_{20}O_{10}$. Sie stellen es dar durch Verzuckern der Stärke durch Diastase bei 60—65°, bis die Produkte ein Drehungsvermögen $\alpha j = 198°$ zeigen. Dann kocht man die Flüssigkeit, verdampft sie bis zum spec. Gew. = 1,06 und versetzt sie mit etwas Hefe bei 28 bis 30°. Ist die Gährung beendet, so verdampft man die Lösung zum Syrup und versetzt diesen mit so viel absolutem Alkohol, dass das Gemisch Alkohol von 90% enthält. Man kocht das Gemisch einige Tage lang, bringt dann den Alkohol auf 85% und giefst die heifse Lösung ab. Sie enthält jetzt Maltodextrin, das man nochmals mit Alkohol reinigt. — In Alkohol löslicher als Achroodextrin oder α-Dextrin. $\alpha j = 193{,}6°$. Gährt nicht mit Oberhefe. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Diastase bei 50—60° völlig in Maltose übergeführt. Diffundirt unzersetzt bei der Dialyse, ist also kein Gemisch von Maltose und Dextrin.

Künstliches Dextrin $(C_6H_{10}O_5)_3$. *B.* Durch Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glykose in $1^1/_2$ Thln. koncentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit 40 Thln. absolutem Alkohol. Man filtrirt und lässt das Filtrat acht Tage stehen, wobei sich eine Alkoholverbindung des Dextrins absetzt (MUSCULUS, MEYER, *Bl.* 35, 368; vgl. *Bl.* 18, 68). — Die Alkoholverbindung $C_{18}H_{28}O_{14}.C_2H_6O$ bildet ein amorphes, hygroskopisches Pulver; etwas löslich in kochendem, absolutem Alkohol. Verliert bei 110° oder beim Kochen mit Wasser den Alkohol. Die bei 110° hinterbleibende Verbindung $C_{18}H_{28}O_{14}$ ist zerfliefslich. Durch Kochen mit Wasser geht sie in den Körper $C_{18}H_{30}O_{15}$ über, der gummiartig ist, sich in Wasser leicht löst zur klebenden Flüssigkeit, durch Alkohol gefällt wird und sich mit Jod nicht färbt. Das Dextrin $C_{18}H_{30}O_{15}$ ist stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D = 131—134°$); wird von Diastase nicht angegriffen, gährt nicht mit Hefe und reducirt sehr wenig FEHLING'sche Lösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam, aber völlig, in Glykose umgewandelt. Es gleicht sehr dem γ-Achroodextrin (s. o.) und wird auch, ebenso wenig wie dieses, von Pankreassaft verändert.

Dasselbe (?) **Dextrin** $C_{18}H_{32}O_{16}$ entsteht beim Destilliren einer Lösung von 1 Thl. Glykose mit 8 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,026) im Vakuum bei 100° (GRIMAUX, LEFÈVRE, *J. Th.* 1886, 56). — Sehr hygroskopisches Pulver. $[\alpha]_D = +97{,}48°$. Unlöslich in Alkohol. Wird durch Jod nicht gefärbt. Wird beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 sehr langsam in Glykose umgewandelt, nicht aber durch Diastase.

Holzdextrin. *B.* Beim Behandeln von Baumwolle mit koncentrirten Säuren (HCl, H_2SO_4) (BÉCHAMP, *J. pr.* 69, 449). Unterscheidet sich vom Dextrin durch ein geringeres Rotationsvermögen ($= +88{,}9°$) und dadurch, dass sein Dinitroderivat $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ sich in 90 procentigem Alkohol weniger löst, als die Dinitroverbindung des gewöhnlichen Dextrins (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521).

Nach Hönig und Schubert (*M.* 7, 482) entsteht durch Behandeln von Stärke, Cellulose oder Glykose mit H_2SO_4 schliefslich dasselbe Dextrin.

Dextrine aus Inulin: Hönig, Schubert, *M.* 8, 544, 552.

8. Gährungsgummi (Dextran, Viskose). $C_6H_{10}O_5$ (bei 130°). *V.* In den unreifen Runkelrüben (Scheibler, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol. f.* 1875, p. 790). — *B.* Bei der Milchsäuregährung des Rohrzuckers, neben Milchsäure und Mannit. Entsteht hierbei durch die Wirkung der Bakterie Leuconostoc mesenteroïdes (Tieghem, *Jahresb. der Akrikulturchemie f.* 1879, S. 544). Entsteht nicht bei der schleimigen Gährung von Invertzucker, Glykose oder Lävulose (Béchamp, *J. Th.* 1881, 85). — *D.* Bei der Darstellung von Milchsäure wird die vom Calciumlaktat abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Gyps mit Alkohol versetzt (Brüning, *A.* 104, 197). — Der bei der „schleimigen" Gährung gebildete Spaltpilzschleim besteht aus den sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er ist vielleicht identisch mit Dextran (Nägeli, *J. pr.* [2] 17, 409). — Aus Runkelrüben. Bei gewissen Saftgewinnungsmethoden (durch Maceration, Walzenpressarbeit) wird zuweilen eine froschlaichartige Gallerte abgeschieden, die sich beim Kochen mit Kalkmilch nur theilweise löst. Die Kalklösung wird, nach dem Sättigen mit CO_2, auf dem Wasserbade koncentrirt, mit HCl angesäuert und mit Alkohol gefällt (Scheibler). — Findet sich oft in grofser Menge in der Melasse und wird daraus gewonnen durch Versetzen von 200—300 Thln. Melasse mit 100 Thln. Wasser, Ansäuern mit HCl und Zumischen von Alkohol (Scheibler). — Amorph; leicht löslich in Wasser zur klebrigen Flüssigkeit. Wird durch Alkohol als elastische, fadenziehende Masse gefällt. Schmekt fade. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +230°$. Mol. Verbrennungswärme = 666,2 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 45, 305). Die koncentrirte wässerige Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt und giebt mit Fehling'scher Lösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Geht, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, langsam in Glykose über. Reagirt indifferent. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure. Wird von Speichel und Invertin hicnt verändert. Wird durch Jod nicht gefärbt.

Die froschlaichartige Gallerte des Rübensaftes besteht aus der unlöslichen Modifikation des Dextrans. Durch Alkalien oder Erden geht dieselbe in die lösliche Form über.

9. γ-Galaktan. *V.* Findet sich in der Runkelrübe in unlöslicher Form und geht, durch Erwärmen mit Kalk, in eine lösliche Form über (Lippmann, *B.* 20, 1001). — *D.* Man bringt die Substanz durch Kochen mit Kalkmilch in Lösung, sättigt die Lösung mit CO_2 und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup. Dieser wird, nach dem Erkalten, mit HCl übersättigt und durch viel absol. Alkohol gefällt. — Spröde Masse von muschligem Bruche. Löst sich, in wasserhaltigem Zustande, sehr leicht in Wasser. Die wasserfreie Substanz löst sich nur in heifsem Wasser rasch, in kaltem Wasser löst sie sich sehr langsam und unter Aufquellen. Die heifse Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten. Unlöslich in Alkohol. Rechtsdrehend, für eine 10procentige, wässerige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = +238$. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Geht durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in Galaktose über. Wird von Bleiessig nur aus konc. Lösung gefällt.

10. Paragalaktan. *V.* In den Zellmembranen der Lupinensamen und in den Sojabohnen (Steiger, *H.* 14, 237). Behandelt man pulverisirte Lupinensamen nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge (von 0,2%), so hinterbleibt Paragalaktan, vermischt mit Cellulose u. s. w. — Unlöslich in Wasser und Kupferoxydammoniak, löslich in heifser Kalilauge von 2%. Wird durch kalte Salzsäure (von 10%) oder durch Erhitzen mit 10-procentiger Weinsäure nur langsam verändert. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen Galaktose und Furfurol. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

Triacetylderivat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Amorph. Zersetzt sich von 225° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und einem warmen Gemisch von Alkohol und Eisessig (Steiger).

11. α-Galaktin. *V.* In den Samen der Leguminosen; die Schale des Luzernesamens hält bis zu 42% Galaktin (Müntz, *Bl.* 37, 409). — Nierenförmige, durchscheinende Masse. Quillt in Wasser auf und löst sich langsam. Stark rechtsdrehend. Liefert, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, Galaktose und einen nicht krystallisirbaren Zucker.

Identisch mit Gelose?

12. Gelose. *V.* Im Agar-Agar (in China aus Seealgen und Tangen bereitete Pflanzengallerte). In Gelidium corneum; in Plocaria lichenoides (PAYEN, *J.* 1859, 562). Identisch mit Pararabin (s. S. 1102) (?). — *D.* Die Pflanze Gelidium wird nach einander mit kalter verdünnter Salzsäure, Wasser, sehr verdünntem Ammoniak und Wasser behandelt und dann mit Wasser ausgekocht, wobei beim Erkalten die Gelose sich als durchscheinende Gallerte ausscheidet. — Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren. Eine Lösung in 500 Thln. siedenden Wassers erstarrt beim Erkalten gallertartig. Die Lösung in säurehaltigem, siedendem Wasser gelatinirt nicht beim Erkalten (MORIN, *J.* 1880, 1010). Die Lösung in säurehaltigem, kaltem Wasser ist linksdrehend; bei längerem Erwärmen wird sie rechtsdrehend. Gelose liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160°, einen Huminkörper und eine linksdrehende, FEHLING'sche Lösung stark reducirende Substanz (PORUMBARU, *J.* 1880, 1011).

Nach R. BAUER (*J. pr.* [2] 30, 375) geht Agar-Agar, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Galaktose über.

13. Glykogen $C_6H_{10}O_5$. *V.* Konstant in der Leber des Menschen und der Pflanzenfresser (BERNARD, *J.* 1857, 552); beim Eingeben von Rohrzucker, Glykose, Inulin, Glycerin und Albuminaten wird in der Hundeleber Glykogen gebildet, nicht aber beim Eingeben von Mannit, Inosit, Fetten (MERING, *J. Th.* 1876, 204). Bei ruhenden Muskeln nimmt der Glykogengehalt der Leber zu, bei starker Arbeit schwindet der Glykogengehalt (KÜLZ, *J. Th.* 1880, 98). Im Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden während der ersten Entwickelungsperiode des Fötus; in grofser Menge (bis zu 50% der Trockensubstanz) im Gewebe der Lungen und den freiwilligen Muskeln des Säugethierembryos u. s. w. (M'DONNEL, *J.* 1863, 651; 1864, 656). In den Mollusken und Crustaceen (Austern halten 9.5% der Trockensubstanz an Glykogen) (BIZIO, *Z.* 1866, 222; *G.* 11, 232). In den Muskeln (NASSE, *H.* 3, 200). (Das aus Pferdefleisch isolirte „Dextrin" [LIMPRICHT, *A.* 133, 294] verdankte seine Entstehung wahrscheinlich dem Glykogengehalte des Fleisches.) Nach dem Tode verschwindet das Glykogen sehr rasch aus der Leber (vgl. KÜLZ, *J. Th.* 1880, 90). Verbreitung in den Katzenmuskeln: BÖHM, *J. Th.* 1880, 87. In Epithelien (SCHIELE, *J. Th.* 1880, 91). In vielen Pilzen (Peziza vesiculosa) (ERRERA, *Dissertation*, Brüssel 1882, S. 76), in allen Mucorineen (ERRERA, *Bl. acad. belge* [3] 4, 451), in den Basidiomyceten (ERRERA, *Mem. acad. belge* [1885] 37). In der Hefe (ERRERA, *C. r.* 101). — *D.* Die in kleine Stücke zerschnittene Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres wird in siedendes Wasser eingetragen, zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht; am besten im Digestor (BÖHM, *J. Th.* 1880, 86). Die erkalteten wässerigen Auszüge werden, zur Abscheidung stickstoffhaltiger Beimengungen, abwechselnd mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen durch Alkohol, wäscht es erst mit Alkohol von 60—61% (bei quantitativen Bestimmungen unter Zusatz von Eisessig), dann mit Alkohol von 95%, zuletzt mit Aether (BRÜCKE, *J.* 1871, 843). Das Ausziehen der Leber mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. WITTICH (*Fr.* 14, 227) räth daher, die zerkleinerte Leber mit Kalilauge zu zerkochen, die Lösung mit Salzsäure zu neutralisiren und dann wie oben zu verfahren. — Die wässerigen Leberabkochungen werden, während des Kochens, mit einer gesättigten $ZnCl_2$-Lösung zur Abscheidung von Eiweifs versetzt. Das Filtrat vom entstandenen Niederschlage wird eingeengt und mit 60 procentigem, mit HCl schwach angesäuertem, Alkohol gefällt. Das Glykogen wird mit immer stärkerem Alkohol gewaschen und nöthigenfalls noch einmal gelöst und gefällt (ABELES, *J. Th.* 1881, 58; vgl. *J.* 1879, 952). — Man kocht die gehörig zerkleinerte Leber wiederholt mit Wasser aus, unter Zusatz von etwas Kalilauge, neutralisirt den wässerigen Auszug, erhitzt zum Sieden und fällt, durch wenig neutrales Zinkacetat, das Albumin aus. Der Niederschlag wird filtrirt und mit heifsem Wasser gewaschen. Das Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade, giebt genügend koncentrirte Eisenchloridlösung hinzu und dann tropfenweise koncentrirte Sodalösung, bis alles Eisen ausgefällt ist. Man filtrirt rasch ab, wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser und löst ihn, auf dem Wasserbade, in koncentrirter Essigsäure. Die Lösung wird gut abgekühlt, mit koncentrirter HCl versetzt bis Gelbfärbung erfolgt, und dann in Alkohol gegossen. Der gefällte Niederschlag ist fast reines Glykogen. Man kann ihn nochmals in Essigsäure lösen und mit HCl und Alkohol fällen (LANDWEHR, *H.* 8, 167). — Man verreibt die zerkleinerten Organe (100 g) mit 250 ccm Chloressigsäure (von 2—4%) und fällt die filtrirte Lösung durch das doppelte Vol. Alkohol. Man filtrirt nach 12 Stunden und wäscht den Niederschlag, der Reihe nach, mit Alkohol von 60%, von 95%, mit absol. Alkohol und dann mit Aether (FRÄNKEL, *B.* 25 [2] 646).

Quantitative Bestimmung. Man verfährt nach LANDWEHR, wäscht den Niederschlag von Glykogen mit absolutem Alkohol und trocknet ihn im Vakuum über H_2SO_4,

dann bei 100° und schliefslich bei 120°. Annähernde Zahlen erhält man auch durch Analyse des Eisenoxydniederschlages (LANDWEHR, *H.* 8, 171). — Verfahren von KRATSCHMER u. A. *Fr.* 20, 594. Verfahren von KÜLZ: *J. Th.* 1886, 318 (vgl. CRAMER, *J. Th.* 1887, 307); PANORMOW, *J. Th.* 1887, 305.

Weifses Pulver. Hält bei 100° getrocknet kein Wasser (KEKULÉ, *J.* 1858, 570); entspricht bei 100° der Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (KÜLZ, BORNTRÄGER, *J. Th.* 1880, 80). Das über Chlorcalcium getrocknete Glykogen entspricht der Formel $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (BIZIO, *Z.* 1867, 606). Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die, auf Zusatz von Essigsäure, klar wird (GORUP, *A.* 118, 228). In wässeriger Lösung und bei einem Procentgehalt von 0,15—1 ist $[\alpha]_D = 211°$ (KÜLZ, *J. Th.* 1880, 81); = 226,7° (BÖHM, HOFMANN, *J. Th.* 1877, 67); = 213,3° (LANDWEHR). Unlöslich in Alkohol. Reines, salzfreies Glykogen wird aus einprocentiger, wässeriger Lösung, durch Alkohol, nicht gefällt, wohl aber salz- (oder asche-) haltiges. Für die Fällung von 1 g Glykogen in 100 ccm Wasser durch absoluten Alkohol genügen 2 mg Kochsalz (KÜLZ, *B.* 15, 1300). Färbt sich mit Jodlösung stets roth, nicht braun. Geht, bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd, in Glykogensäure $C_6H_{12}O_7$ über. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Glykogen wird gefällt durch Barytwasser, $Ca(OH)_2$, Bleiessig und Gerbsäure (NASSE, *J. Th.* 1885, 65). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1859, 627) oder Schwefelsäure (MAYDL, *H.* 3, 196) wird nur Glykose gebildet. Gährt nicht mit Hefe. Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase entstehen Dextrin (Achroodextrin), Maltose und wenig Glykose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Auch die todtenstarre Leber hält Maltose und Glykose (M., M.). Nach SEEGEN und KRATSCHMER (*J. Th.* 1880, 83) und KÜLZ (*J. Th.* 1880, 90) besteht der Leberzucker ausschliefslich aus Glykose. Bei der Einwirkung von Blut auf Glykogenlösung wird Achrooglykogen gebildet, welches dasselbe Drehungsvermögen wie Glykogen besitzt, sich aber mit Jod nicht roth färbt (BÖHM, F. HOFMANN, *J. Th.* 1879, 49).

$Ba.C_{18}H_{30}O_{16}$. *D.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Barytwasser (ABELES, *J. Th.* 1881, 58). Der Niederschlag hat eine wechselnde Zusammensetzung; er löst sich in Wasser, aber nicht in Baryt (NASSE, *J. Th.* 1885, 65). CO_2, Na_2SO_4, NH_4Cl u. s. w. zerlegen den Niederschlag. — $Pb.C_{12}H_{18}O_{10}$. *B.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Bleiessig (BIZIO, *Z.* 1867, 607).

Nitroglykogen $C_{12}H_{19}NO_{12} = C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$. *D.* Durch Auflösen von Dinitroglykogen in kalter koncentrirter Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (LUSTGARTEN, *M.* 2, 634). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Kalilauge und Salzsäure. Löst sich in Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper liefernd.

Dinitroglykogen $C_6H_8N_2O_9 = C_6H_8(NO_2)_2O_5$. *D.* Man übergiefst 1 Thl. Glykogen, unter Eiskühlung, abwechselnd mit rauchender Salpetersäure und dann mit Vitriolöl, bis im Ganzen 4½ Thle. HNO_3 und 10½ Thle. H_2SO_4 verbraucht sind. Dann fällt man mit Wasser (LUSTGARTEN, *M.* 2, 626). — Pulver oder knollige Stücke. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich an der Sonne oder durch Erwärmen auf 80—90°: verpufft beim Erhitzen. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure; aus der Lösung wird durch Wasser Mononitroglykogen gefällt. Löst sich in kaltem Schwefelammonium, dabei ein Dextrin $C_6H_{10}O_5$ liefernd, das sehr wenig CuO reducirt, von Mundspeichel rasch in Zucker übergeführt wird und ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +194,0°$ besitzt.

Triacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Aus Glykogen und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 155° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 80). — Amorph; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird von Alkalien verseift unter Rückbildung von Glykogen (?).

14. Achrooglykogen. *V.* In der Weinbergsschnecke; begleitet das aus dieser dargestellte Mucin (LANDWEHR, *H.* 6, 75). — Amorphes Pulver. Geht, beim Trocknen, in eine gummiartige Modifikation über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung opalisirt stark. Wird nicht gefärbt durch Jod. Wird beim Kochen mit Kalilauge leicht zersetzt und gebräunt. Löst Kupferoxyd mit blauer Farbe, reducirt es aber nicht beim Kochen. Wird nicht gefällt durch Kalkwasser oder Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. Wird durch Diastase, Speichel und beim Kochen mit Säuren in Dextrin und Glykose übergeführt.

15. Graminin $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *V.* In den Rhizomen von Trisetum alpestre L., Agrostis, Calamagrostis, Festuca, Avena (EKSTRAND, JOHANSON, *B.* 21, 594). — *D.* Man zerreibt die im Januar gesammelten Rhizomen von Trisetum alpestre mit Glaspulver, befeuchtet mit

Wasser und fällt nach einem Tage die abgepresste Lösung mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S und treibt den H_2S durch CO_2 aus. Die filtrirte Lösung wird durch Alkohol gefällt. — Stärkemehlartiges Pulver, aus doppeltbrechenden Sphärokrystallen mit koncentrischen Streifen bestehend. Schmilzt im Kapillarrohr, unter Aufblähen, bei 209°. Spec. Gew. (bei 100° getrocknet) = 1,522 bei 12°. 100 Thle. der Lösung in kaltem Wasser enthalten 22,80 Thle. bei 100° getrockneter Substanz. Mit Barytwasser entsteht eine Fällung. Wird durch Jod nicht gebläut. Die Lösung in HCl wird durch Kochen braun. Linksdrehend; für eine 5 procentige Lösung der wasserfreien Substanz ist bei 12° $[\alpha]_D = -38,89°$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von verd. H_2SO_4 in Lävulose umgewandelt.

16. Inulin $C_{12}H_{20}O_{10}$. *V.* Meist in Wurzeln; in der Wurzel von Inula Helenium (VALROSE), von Dahlien (Dahlia pinnata, Cichorium intybus, Helianthus tuberosus, Taraxacum officinale . . .), namentlich im Herbste. Die Wurzel von Taraxacum officinale enthielt (bei 100°) getrocknet 2% im März und 24% im Oktober; die Wurzel von Inula Helenium hielt im Mai 27,5% und Ende September 44% Inulin (DRAGENDORFF, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 125). Inulin findet sich reichlich in den fleischigen Stämmen der Cacalien und Kleinien, im holzigen Stamme von Musschia, in den beblätterten Stengeln von Stylidium suffructicosum, in den kriechenden, grünen Stengeln von Selliera radicans (KRAUS, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 125). Bei einjährigen Pflanzen fehlt das Inulin vollständig (PRANTL, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 126). Das Inulin ist in den Pflanzen bis jetzt nur im gelösten Zustande beobachtet worden. — *D.* Die geriebenen Dahlienknollen werden so oft mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden erhitzt (unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat), als noch die Auszüge durch Alkohol getrübt werden. Die Auszüge filtrirt man und bringt sie direkt, oder nach dem Eindampfen, in eine Kältemischung. Nach dem Aufthauen wird der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder zum Gefrieren gebracht. Man wiederholt die gleiche Reinigung noch einige Male und wäscht dann das Inulin erst mit sehr verdünntem, später mit 93 procentigem Alkohol (KILIANI, *A.* 205, 147). Stark schleimhaltige Pflanzentheile kocht man mit Wasser aus, fällt den gelösten Schleim durch Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft bis zur Hautbildung ein und fällt mit Alkohol (DRAGENDORFF).

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln (Sphärokrystalle) bestehend. Inulin schmilzt bei 160°, dabei in amorphes Pyrinulin übergehend (PRANTL, *J.* 1870, 850). Spec. Gew. (wasserfrei) = 1,47 (DRAGENDORFF); = 1,3491 (KILIANI). Mol.-Verbrennungswärme (für $C_{36}H_{62}O_{31}$) = 4092,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305; STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 291; BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 460). Sehr hygroskopisch; hält lufttrocken 10—11% Wasser, das im Vakuum, über H_2SO_4, nur unvollständig entweicht. Bei 100° hat das Inulin die konstante Zusammensetzung $3C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ (KILIANI). Doppeltbrechend. 100 ccm einer wässerigen Lösung halten bei 0° 0,01 g, bei 14° 0,02 g, bei 30° 0,27 g, bei 60° 1,57 g, bei 80° 4,0 g, bei 100° 36,5 g Inulin (PRANTL). Fast unlöslich in Alkohol (Alkohol von 98% löst bei 16° 0,023% Inulin) (DRAGENDORFF, *J.* 1869, 748). Beim Erkalten einer heifsgesättigten, wässerigen Inulinlösung setzt sich nur ein Theil des Inulins sofort ab, der Rest sehr viel später. Durch Ausfrieren der Lösung scheidet sich eine weitere Menge Inulin ab, die sich beim Aufthauen nicht wieder löst. Die wässerige Lösung ist linksdrehend. $[\alpha]_D = -36,57°$ (LESCOEUR, MORELLE, *Bl.* 32, 418). Wird von Jod nicht gebläut. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, langsam, durch Säuren rasch in Lävulose über (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673). Dabei entstehen als Zwischenprodukte Metinulin, Lävinulin (DRAGENDORFF) und eben solche Dextrine, wie sie beim Erhitzen des Inulins, für sich, entstehen (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 552).

Inulin wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glykolsäure (Glyoxylsäure?) oxydirt (KILIANI). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Löst sich in Kupferoxydammoniak, ohne vorher aufzuquellen (CRAMER, *J.* 1857, 247); löst sich allmählich in Nickeloxydulammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). Löst sich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar. Verhalten von Inulin in der Hitze s. Pyroinulin (S. 1096). — Fermente (Hefe: BOUCHARDAT, *J.* 1847/48, 795; DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673), Diastase, Speichel wirken gar nicht oder nur sehr wenig auf Inulin ein.

Quantitative Bestimmung des Inulins. Die inulinhaltigen Pflanzentheile werden mit Wasser ausgekocht, die Auszüge koncentrirt und mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85—98%) versetzt. Man filtrirt nach 48 Stunden, erwärmt den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Lävulose durch FEHLING'sche Lösung (DRAGENDORFF, *J.* 1872, 929).

$Na.C_{12}H_{19}O_{10}$. *D.* Wie bei dem Natriumsalz der Stärke (PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210,

305). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1 H_2O$ (?). — Inulinlösung giebt mit Barythydrat einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Inulinlösung löst und von CO_2 nicht zerlegt wird. Beim Erhitzen von Inulin mit Barytwasser auf 150° wird viel Gährungsmilchsäure gebildet (KILIANI). — Inulin wird von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt; mit ammoniakalischem Bleiacetat entstehen aber Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. ($C_{24}H_{36}O_{18}.3PbO$ — $C_{24}H_{42}O_{21}.5PbO$) (PARNELL, *A.* 39, 213; CROOCKEWIT, *A.* 45, 188). Inulinlösung löst Bleioxyd (MULDER, *A.* 28, 278).

Inulinacetate: SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 82.

Triacetat $C_{18}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *B.* Durch Kochen von 1 Thl. Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, während 1/4 Stunde. — Amorphe, feste, hellgelbe Masse. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *B.* Bei 1/4 stündigem Kochen von 1 Thl. Inulin (aus Dahlien) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Linksdrehend. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure. Unterwirft man Inulin aus Alantwurzel der gleichen Behandlung, so resultirt ein Körper von analogen Eigenschaften, der aber **Pentacetat** $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ ist.

Hexacetat $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *B.* Bei 1/2 stündigem Kochen von 1 Thl. Dahlien-Inulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Rechtsdrehend. — Mit Alant-Inulin entsteht, unter diesen Umständen, ein schwächer nach rechts drehendes **Heptacetat** $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$.

Erhitzt man Dahlien-Inulin mit 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160°, so entstehen zwei **Tetracetate** eines **Inulinanhydrids** $C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_4O_8$, die beide rechtsdrehend sind, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist. Die unlösliche Modifikation giebt, bei der Verseifung mit Natron, eine harzige Masse $C_{12}H_{16}O_8$, die in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist. — Alant-Inulin giebt mit Essigsäureanhydrid bei 160° im Rohr nur schwarze Huminkörper.

Da sich das Inulin aus Dahlien gegen Essigsäureanhydrid anders verhält als Alant-Inulin, so hält SCHÜTZENBERGER die beiden Inuline nur für isomer. LESCOEUR und MORELLE (*Bl.* 32, 418) vermochten keine Unterschiede in den, aus verschiedenem Material bereiteten, Acetylverbindungen wahrzunehmen.

Metinulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *B.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin mit 5—6 Thln. Wasser, zehn Stunden lang, im Autoklaven auf 100° und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85%). Der Niederschlag wird mit Alkohol (von 50%) gewaschen, dann mit kaltem Wasser ausgezogen und der wässerige Auszug verdunstet (DRAGENDORFF). — Verhält sich ganz wie Inulin, löst sich aber schon in kaltem Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als gummöser, sehr hygroskopischer Rückstand. Geht, beim Kochen mit Wasser, rasch in Lävulose über. (Ist wohl nur amorphes, lösliches Inulin.)

Lävinulin $C_6H_{10}O_5$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin 40—50 Stunden lang mit 4 Thln. Wasser im Rohr auf 100° und fällt die Lösung mit 3 Vol. Alkohol (85—88%) wodurch Inulin und Metinulin abgeschieden werden. Vom Filtrat destillirt man allen Alkohol ab, verdunstet den Rückstand auf die Hälfte seines Volumens und giebt dann das fünf- bis sechsfache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Der Niederschlag wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt (DRAGENDORFF). — Krümliche Masse. Löst sich in kaltem Wasser, die Lösung ist optisch-inaktiv. Geht sehr leicht in Lävulose über, schon beim Erhitzen mit Wasser.

Identisch mit Lävulin(?). Vielleicht ist Lävinulin identisch mit einem optisch-inaktiven Gummi, das DUBRUNFAUT (*J.* 1867, 768), sowie VILLE, JOULIE (*Bl.* 7, 262) in den Topinambourknollen (von Helianthus tuberosus) auffanden.

Pyroinulin $C_6H_{10}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Inulin auf 165° (PRANTL). Man löst das Produkt in Wasser, fällt unverändertes Inulin durch Alkohol und verdunstet das Filtrat. — Gummiartig. Schmeckt sehr süfs. Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (von 90%). Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Nach HÖNIG und SCHUBERT (*M.* 8, 544) entstehen beim Erhitzen von Inulin auf 120 bis 180° verschiedene dextrinartige Körper von der Formel $C_6H_{10}O_5$.

Lösliches Inulin (Inuloïd). *V.* Soll nach POPP (*A.* 156, 190) in den unreifen Knollen der Dahlien, Helianthus tuberosus u. s. w. enthalten sein. — Es besitzt alle Eigenschaften des Inulins (lufttrocken = $C_6H_{10}O_5.H_2O$) und zeigt nur eine gröfsere Löslichkeit in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser von 18 bis 20° lösen 0,985 Thle. Inulin (vgl. S. 1095) und 1,895 Thle. Inuloïd. Inuloïd giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, aber bei Gegenwart von Alkohol wird die Verbindung $C_6H_{10}O_5.BaO$ gefällt. Inuloïd löst sich in basisch schwefelsaurem Kupfer. Die Lösung

scheidet beim Kochen einen grünblauen Niederschlag $C_6H_{10}O_5.CuO$ aus. — In koncentrirter Schwefelsäure löst sich Inuloïd unter Bildung von **Inuloïdschwefelsäure**; bei vorsichtigem Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten.

17. Irisin (Phleïn) $C_6H_{10}O_5 + {}^1/_6H_2O$ (bei 100°). *V.* In den fleischigen Knollen der Wasserlilie (Iris Pseud-Acorus) (WALLACH, *A.* 234, 364; *B.* 21, 396). Man übergiefst je 500 g der auf dem Reibeisen zerkleinerten Knollen mit 750 g Wasser, lässt 1—2 Tage stehen, presst dann ab und versetzt die kolirte Lösung mit basischem Bleiacetat bis zu alkalischer Reaktion. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S, vertreibt den gelösten Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom und fällt das gelöste Irisin durch das mehrfache Volumen Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether. Man reinigt das Irisin durch Lösen in Wasser und fraktionnirtes Fällen der Lösung durch Alkohol. — In den Knollen von Phleum pratense; in den Rhizomen von Baldingera arundinacea (EKSTRAND, JOHANSON, *B.* 20, 3311). Man zerreibt die im Herbste gesammelten Knollen von Phleum pratense mit Glaspulver, lässt einige Tage mit Wasser stehen und fällt dann die kolirte Lösung durch Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, der gelöste Schwefelwasserstoff durch CO_2 ausgetrieben und die Lösung durch Alkohol gefällt. — Der Stärke ähnliches Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend, die keine Doppelbrechung zeigen. Schmilzt bei 218° unter Aufblähen (E., J., *B.* 21, 597). Bildet mit wenig kaltem Wasser einen Kleister, der sich, bei gelindem Erwärmen, völlig löst. Die Lösung bleibt beim Erkalten klar und wird nur durch Alkohol gefällt. Spec. Gewicht der wasserfreien Substanz = 1,480 (E., J., *B.* 21, 597). 100 Thle. der Lösung in kaltem Wasser halten 3,26 Thle. wasserfreies Irisin. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Kalilauge. Sehr leicht löslich in konc. HCl. Die wässerige Lösung wird von Barytwasser gefällt. Linksdrehend; für eine 2procentige, wässerige Lösung und bei 22° ist $[\alpha]_D = -49,9°$; für eine 5 proc. bei 16° = —51,55° und für eine 10 proc. bei 16° = —51,35°; für eine 5 procentige Lösung der wasserfreien Substanz ist bei 17° $[\alpha]_D$ = —48,12°. Wird durch Jod nicht gebläut. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung, in der Hitze. Wird von verd. H_2SO_4 in Lävulose umgewandelt. Mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) entsteht Phenylglykosazon.

18. Lävosin $(C_6H_{10}O_5 + H_2O)_4$. *V.* In den Getreidearten (TANRET, *Bl.* [3] 5, 724). — *D.* Man zieht zerkleinerten Weizen mit Alkohol (von 50°) aus, fällt die Lösung durch das doppelte Vol. Alkohol (von 94°) und verdunstet die abfiltrirte Lösung. Den Rückstand versetzt man mit Barytwasser bis zur bleibenden Trübung, filtrirt, fällt das Filtrat durch heifse, koncentrirte Barytlösung. Man filtrirt, nach dem Erkalten, und zerlegt den Niederschlag durch CO_2. — Amorph. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann gegen 160°. In Wasser in jedem Verhältniss löslich; sehr leicht löslich in schwachem Alkohol, unlöslich in absolutem. Für eine wässerige Lösung (von 5%) ist $[\alpha]_D = -36°$. Nicht gährungsfähig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Jod nicht gefärbt. Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Oxalsäure. Zerfällt, durch verd. Mineralsäuren, und auch schon durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° in 3 Mol. Lävulose und 1 Mol. eines schwach rechtsdrehenden Zuckers. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. — $Na.C_{24}H_{39}O_{20}$. — $K.C_{24}H_{39}O_{20}$. — $Ca.C_{24}H_{38}O_{20}$; — $Ca_2.C_{24}H_{36}O_{20}$. — $Ba_2.C_{24}H_{36}O_{20}$. Niederschlag, erhalten aus Lävosin und überschüssigem Baryt. Wird von Wasser in das Salz $Ba.C_{24}H_{38}O_{20}$ übergeführt. — $Pb_2.C_{24}H_{36}O_{20}$. Niederschlag, erhalten aus Lävosin, Bleiessig und Alkohol. Ammoniakalisches Bleiacetat erzeugt den Niederschlag $Pb_3.C_{24}H_{34}O_{20}$.

Triacetylderivat $[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_4$. Amorph. Schmelzp.: 80° (TANRET). $[\alpha]_D = -18°$. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Aether.

19. Lävulan $C_6H_{10}O_5$. In der Rübenzuckermelasse (LIPPMANN, *B.* 14, 1509). — *D.* Abfalllauge, vom STEFFEN'schen Verfahren der Melasseentzuckerung, scheidet, bei längerem Stehen in der Kälte, eine Gallerte ab, die man mit Kalkmilch kocht. Die filtrirte Lösung wird mit CO_2 behandelt, eingedampft und mit Alkohol und Salzsäure gefällt. Den Niederschlag reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol. — Amorph. Schmilzt unter heftigem Schäumen bei etwa 250°. Das rohe Lävulan ist in Wasser unlöslich, das aus der Kalklösung gefällte wasserhaltige löst sich sehr leicht zur klebrigen Flüssigkeit. Wird dem wasserhaltigen Lävulan durch absoluten Alkohol alles Wasser entzogen, so löst es sich nur in heifsem Wasser, und die Lösung (selbst von 1 Thl. Lävulan in 200 Thln. H_2O) gesteht beim Erkalten zur steifen Gallerte. Durch einstündiges Kochen verliert die Lösung die Eigenschaft, zu gelatiniren; alles

Lävulan bleibt dann gelöst. $[\alpha]_D = -221^0$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 120°, quantitativ in Lävulose über. Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht nur in koncentrirten Lösungen ein Niederschlag.

20. Lävulin (Synanthrose) $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°). *V.* Neben Inulin in den Knollen der Synanthereen (in den Knollen von Dahlia variabilis, Helianthus tuberosus) (POPP, *A.* 156, 181; DIECK, TOLLENS, *A.* 198, 228). Topinambursaft hält 8—12% Lävulin (D., T.). In der Eichenrinde (ETTI, *B.* 14, 1826). — *D.* Der ausgepresste Saft der Dahlienknollen u. s. w. wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, die freie Säure darin durch Magnesiumcarbonat abgestumpft und dann die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Den Rückstand zieht man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol aus, bis er optisch-inaktiv geworden ist. Dann wird er mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Inulin zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wird mit Aether gefällt. — Man lässt Septemberknollen von Helianthus tuberosus bei Zimmertemperatur, unter feuchtem Sande, keimen, presst dann aus, neutralisirt den erhaltenen Saft und fällt durch Alkoholzusatz bis zu 70% den Schleim und dann mit koncentrirter Aetzbarytlösung und Alkohol das Baryumsalz. Dieses wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und hierauf mit CO_2 zerlegt. Das freie Lävulin wird durch Alkohol gefällt und die erhaltene syrupöse Masse mit absolutem Alkohol zerrieben (REIDEMEISTER, *J. Th.* 1881, 68).

Sehr lockere amorphe Masse. Sehr hygroskopisch und zerfliefslich. Optisch-inaktiv. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Hydratwasser im Vakuum über Schwefelsäure. Schmeckt fade, durchaus nicht süfs. Bräunt sich bei 140—145°, unter Caramelbildung, und zerfällt in Glykose und Lävulose. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Lävulose gespalten. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach 1½ stündigem Kochen. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° unverändert. Bei der trocknen Destillation werden Aceton, Essigsäure, CO_2, CO und CH_4 erhalten. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Zuckersäure und Oxalsäure oxydirt. Wird durch Alkalien nicht gebräunt. Wird durch Bleiessig nicht gefällt. Verbindet sich nicht mit NaCl u. s. w. Verhindert die Fällung von Fe_2O_3 und CuO durch Alkalien. Giebt mit Silbernitrat in der Kälte eine weifse Fällung, beim Erwärmen wird Silber reducirt. Direkt nicht gährungsfähig, wird aber durch Hefe invertirt und geht daher, längere Zeit mit Hefe in Berührung, in Alkoholgährung über.

$K.C_6H_9O_5$. Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali und Alkohol dargestellt (REIDEMEISTER). — $C_{12}H_{18}O_{11}.Ba_2$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Synanthrose mit Barytwasser. — Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$. Aus alkoholischer Synanthroselösung und alkoholischem Bleiessig. Amorph, leicht löslich in Bleiessig.

21. Leinsamenschleim $C_6H_{10}O_5$. *D.* 1 Thl. Leinsamen wird mit 3 Thln. Wasser übergossen, nach 24 Stunden das erwärmte Gemenge durch Leinwand filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Den Niederschlag behandelt man mit absol. Alkohol und Aether (SCHMIDT, *A.* 51, 50; FRANK, *J. pr.* 95, 484; KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 215). — Verhält sich wie Bassorin. Rechtsdrehend. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in rechtsdrehendes Gummi und Zucker (K., T.).

Der Schleim aus der Wurzel von Althaea officinalis verhält sich ganz wie Leinsamenschleim.

22. Lichenin (Moosstärke) $C_6H_{10}O_5$. *V.* Neben wenig Licheninstärke (Flechtenstärke, eine in Wasser lösliche Stärkeart) in den Flechtenarten, besonders in Cetraria islandica (isländisches Moos) (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 165; *J.* 1847/48, 831). — *D.* Man lässt das Moos 12 Stunden lang mit einer Kaliumcarbonatlösung (von 1—2%) stehen, giefst dann ab, wäscht durch Dekantation und kocht dann zwei Stunden lang mit der 20fachen Menge Wasser. Die heifse Lösung wird kolirt und das ausgeschiedene Lichenin durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser und Ausfrieren der heifs filtrirten Lösung gereinigt (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 453). — Durchscheinende spröde Masse. Quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in kochendem Wasser. Die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Geschmacklos. Löst sich, frisch bereitet, leicht in konc. HCl. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Kalkwasser, Barytwasser oder Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig und Tannin. Bei der Einwirkung von Säuren entstehen zunächst inaktive Dextrine $C_6H_{10}O_5$, welche FEHLING'sche Lösung stark reduciren. Wird nicht gebläut durch Jod (ERRERA, *Dissertation*, BRÜSSEL, 1882, S. 18). Geht beim Behandeln,

mit verdünnter Schwefelsäure, leicht in Glykose über (KLASON, *B.* 19, 2541; HÖNIG, SCHUBERT). Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. Verbindet sich mit Basen. — $C_6H_{10}O_5.PbO$. *B.* Durch Fällen einer wässerigen Licheninlösung mit Bleiessig (MULDER, *A.* 28, 279).

Isolichenin $C_6H_{10}O_5$. *V.* Im isländischen Moos (BERG, *J.* 1873, 848) und anderen Flechten (ERRERA, *Dissertation*, Brüssel 1882, S. 18). — *D.* Isländisches Moos wird so lange mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, als Alkohol noch eine Trübung erzeugt. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus den wässerigen Auszügen gallertiges Lichenin ab. Das Filtrat davon koncentrirt man durch Abdampfen und fällt dann, durch Alkohol, Isolichenin. Dasselbe reinigt man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol (BERG, *J.* 1873, 848). — Löslich in Wasser. Wird durch Jod gebläut. Isolichenin wird von Eisessig nicht verändert, während Lichenin sich damit verbindet und gallertartiges **Triacetyllichenin** $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ liefert. Isolichenin wird von kochender alkoholischer Kalilauge sehr wenig verändert, das Lichenin ziemlich stark. Lichenin verbindet sich mit Kali und Natron, Isolichenin nicht. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht. Lichenin und Isolichenin sind beide in Chlorzink löslich. Es gelingt nicht, Lichenin in Isolichenin überzuführen oder umgekehrt.

23. Paramylum $C_6H_{10}O_5$. *V.* In einer Infusorienart (Euglena viridis Ehr.), welche das Wasser, in welchem sie lebt, in grünen, losen und schaumigen Schichten bedeckt (GOTTLIEB, *A.* 75, 51). In den Thieren ist das Paramylum, wie unter dem Mikroskop sichtbar, in Körnern abgelagert. — Man giefst die mit viel Wasser angerührten Euglenen durch ein feines Drahtsieb und behandelt sie nacheinander mit Aether, Alkohol und einem kochenden Gemisch von Alkohol und Salzsäure. Man vertheilt sie dann in Wasser und giefst sie durch ein Baumwollentuch. Aus dem Filtrate setzt sich das Paramylum ab. Es wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure und Alkohol gefällt. — Farblose Körner, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Ammoniak. Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, und Alkohol fällbar. Wird, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, nicht verändert, geht aber, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, in gährungsfähigen Zucker (Glykose?) über. Liefert mit Salpetersäure viel Oxalsäure. Bei der Oxydation durch Brom und Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ (HABERMANN, *A.* 172, 14). Färbt sich nicht mit Jodlösung. Wird von Diastase nicht angegriffen.

24. Salepschleim. *V.* In den Knollen einiger Orchideen (Orchis mascula; Or. Morio; Or. militaris L....) (GANS, TOLLENS, *A.* 249, 251; vgl. FRANK, *J. pr.* 95, 494). — Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Cellulose, Gummi, Glykose und Mannose (?).

Durch fraktionnirtes Fällen einer wässerigen Lösung von Salepschleim durch $MgSO_4$ können verschiedene Produkte isolirt werden (POHL, *H.* 14, 161).

25. Schleim $C_6H_{10}O_5$. *B.* Bei der schleimigen Gährung von Rohrzucker durch den Bacillus viscosus sacchari (KRAMER, *M.* 10, 499). — Quillt in Wasser kleisterartig auf, löst sich aber nur sehr wenig darin. $[\alpha]_D = +195^0$. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Oxalsäure.

26. Sinistrin (= Achroodextrin ?) $C_6H_{10}O_5$. *V.* In der weifsen und rothen Meerzwiebel (Urginea Scilla Steinh.) (SCHMIEDEBERG, *H.* 3, 112). — *D.* Gepulverte Meerzwiebel wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat entbleit man mit H_2S und giebt dann, nach dem Abfiltriren von PbS, Kalkmilch hinzu. Hierdurch wird die Kalkverbindung des Sinistrins gefällt, welche man durch CO_2 zerlegt. Das in Lösung gegangene Sinistrin wird durch absoluten Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol. — Pulver. In Wasser in jedem Verhältnisse löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D = -41,4^0$ (SCH.); $-34,6^0$ (REIDEMEISTER, *J. Th.* 1881, 71). Färbt sich nicht mit Jod. Löst Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali, reducirt aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Bleiessig, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt. Wird von Diastase nicht verändert. Geht, bei $^1/_4$—$^1/_2$ stündigem Erwärmen mit verdünnter (1—2 procentiger) Schwefelsäure, in ein Gemenge von (5 Thln.) Lävulose und (1 Thl. ?) einer inaktiven Glykose (die FEHLING'sche Lösung ebenso stark reducirt wie gewöhnliche Glykose) über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100^0 unverändert (REIDEMEISTER, *J.* 1880, 1059). Liefert mit koncentrirter HNO_3 nur Oxalsäure. Bildet mit Kalk eine amorphe, in Wasser wenig

lösliche Verbindung. Die Verbindungen mit Kali und Baryt werden durch Alkohol gefällt und durch CO_2 zerlegt.

Sinistrin aus Mucin siehe Mucin.

27. Triticin $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_6H_{10}O_5 + {}^1/_6H_2O$ (?). *V.* In der Wurzel von Triticum repens (H. Müller, *J.* 1873, 832). — Die Queckenwurzel wird mit Alkohol von 25—30% ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleibt und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, dann löst man ihn in Wasser und fällt mit Alkohol. — Geschmackloses, sehr hygroskopisches Pulver. $[\alpha]_D = -43,6^0$ (Reidemeister, *J. Th.* 1881, 69). Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Säuren, und auch schon beim Kochen mit Wasser, in Lävulose über. Reducirt Fehling'sche Lösung, beim Kochen, nur spurenweise. Wird von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt. Giebt mit Schwefelsäure eine Triticinschwefelsäure. Verbindet sich mit Basen. Wird durch Metallsalze nicht gefällt und giebt mit Jod keine Färbung. Bildet ein Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (R.). Gährt langsam mit Hefe und mit Diastase.

In den Wurzelknollen von Dracaena australis kommt ein Kohlehydrat vor, das sich ganz wie Triticin verhält und nur etwas schwächer linksdrehend ist (Ekstrand, Johanson, *B.* 20, 3316). Für eine fünfprocentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = -36,61^0$. Fängt bei 120° zu schmelzen an und wird erst oberhalb 200° gebräunt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) entsteht Phenylglykosazon.

G. Gummiarten.

Die Gummi sind sämmtlich amorph, in Wasser entweder löslich oder darin nur stark aufquellend, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ u. a. über. Mit Jod oder mit Schwefelsäure und Jod zeigen sie meist keine Bläuung. Von Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

1. Arabin, Arabinsäure $C_{10}H_{18}O_9$ (?) (siehe Metapektinsäure). *V.* Hauptbestandtheil der aus der Rinde verschiedener Acacien (wesentlich Acacia Verek, Guill. et Perott.) ausfließenden arabischen Gummis (Nordafrika, Senegambien). In den Runkelrüben, größtentheils oder ganz in unlöslicher Form, als Metaarabinsäure (Scheibler, *B.* 6, 612). Im Kirschgummi (Martin, *Sachsse's Phytochemische Untersuchungen, Leipzig* 1880, S. 72). Im Gummi der Pflaumenbäume (?). In den Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flusskrebses hat Staedeler (*A.* 111, 26) ein arabinsäureartiges Gummi aufgefunden. — *D.* Das arabische Gummi ist ein wechselndes Gemenge von wenigstens zwei Gummiarten, einer linksdrehenden und einer rechtsdrehenden. Erstere geht, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in krystallisirte Arabinose über, das rechtsdrehende Gummi liefert hierbei einen syrupförmigen Zucker. Auch das Rübengummi ist ein Gemisch, in welchem aber das linksdrehende Gummi überwiegt. Im arabischen Gummi ist mehr rechtsdrehendes Gummi enthalten, es liefert daher meist viel weniger Arabinose.

Reines Arabin lässt sich nur aus Runkelrüben darstellen. Die zerriebenen Rüben werden abgepresst und der Rückstand einige Stunden mit kaltem Alkohol (85 bis 90%) macerirt. Man presst ab und macerirt noch einmal mit Alkohol. Die abgepresste Masse wird hierauf in kochendes Wasser eingetragen, einige Zeit mit Wasser gekocht (um den Alkohol zu verflüchtigen) und dann mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht nur das Metarabin in Arabin über. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, kocht ein, filtrirt wieder, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlags in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt man das Arabin. Versetzt man die koncentrirte, wässerige Lösung desselben, in einem hohen und schmalen Cylinder, zunächst mit wenig Alkohol und lässt einige Wochen stehen, so sind in dem Niederschlag fast alle Aschenbestandtheile enthalten (Scheibler). Wollte man in ähnlicher Weise aus arabischem Gummi Arabin darstellen (Neubauer, *J.* 1854, 624; *A.* 102, 105), so erhielte man natürlich nur ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Arabin.

Amorph. Verbrennungswärme für 1 g = 4,004 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] 31, 289). Feuchtes Arabin löst sich in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer und zerlegt kohlensaure Salze. Unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung des reinen Arabins wird nicht durch Alkohol gefällt; dies erfolgt aber sofort auf Zusatz eines Tropfens

Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -98,5^0$ (SCHEIBLER, *B.* 1, 59). Das bei 100° getrocknete Arabin besitzt die Formel $C_{10}H_{18}O_9$ (?), ist aber unlöslich in Wasser, in welchem es nur froschlaichartig aufquillt (NEUBAUER; GÉLIS, *J.* 1857, 496). Es ist nunmehr in Metaarabinsäure übergegangen. Auf Zusatz von Kalilauge oder Kalkwasser erfolgt aber sehr bald Lösung, und die erhaltene Flüssigkeit zeigt alle Reaktionen des Arabins. Die Umwandlung von Arabinsäure in Metaarabinsäure erfolgt auch beim Vermischen einer koncentrirten Arabinlösung mit koncentrirter Schwefelsäure. Arabin verliert bei 150° nichts an Gewicht (GÉLIS).

Bei der trockenen Destillation von Gummi arabicum mit Kalk werden Aceton und wenig Metaceton erhalten (FREMY, *A.* 15, 281). Beim Schmelzen mit Kali werden dieselben Produkte gebildet wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122), daneben auch noch Bernsteinsäure (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäurederivate (Nitroarabin): beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Oxalsäure, eine flüssige Säure (Zuckersäure?) (GUERIN, *A.* 4, 255), Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 4) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Die rechtsdrehenden Sorten des käuflichen arabischen Gummis liefern weniger Schleimsäure als die linksdrehenden (KILIANI, *B.* 15, 35). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Arabinose und Arabinosesäuren. Aus Kirschgummi entsteht hierbei zunächst Cerasinose. Eine verdünnte Arabinlösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt (Unterschied und Trennung des Arabins vom Dextrin) (STAEDELER, *A.* 111, 26). Auf Zusatz von wenig Kupfersulfat und überschüssigem Natron giebt eine Gummilösung, nicht wie Dextrin, eine klare, blaue Flüssigkeit, sondern einen blauen, etwas gallertartigen Niederschlag von arabinsaurem Kupfer, der sich beim Kochen nicht verändert. Aus FEHLING'scher Lösung reducirt Arabin, erst nach einigem Kochen, Kupferoxydul. Verhält sich gegen Kupferacetat wie Dextrin (s. d.).

Ein Gemisch von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat wird am Licht unlöslich unter Bildung von arabinsaurem Kalichromoxyd (EDER, *J. pr.* [2] 19, 299). Arabin (oder arabisches Gummi) hält Niederschläge oder fein vertheilte Körper anhaltend in Suspension und lässt sie durch die Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung mit Bleiacetat und dann mit Schwefelammonium, so erhält man eine undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit, die sich nicht absetzt, und welche schwarz durchs Filter geht. (Anwendung des Gummis zur Darstellung von Tinte.) Die Krystallisation leicht löslicher Körper (z. B. Zucker) wird durch Gegenwart von „Gummi" verhindert oder sehr verlangsamt.

Verbindungen durch Basen: NEUBAUER, *J.* 1854, 624. — $K_2O.(C_{12}H_{22}O_{11})_3$ (?) (bei 100°). — $CaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (?) (bei 100°). Durch Kochen von Arabinsäure mit überschüssiger Kalkmilch und Fällen mit Alkohol. — $CaO.6C_{12}H_{20}O_{10}$ (?). — $CaO.C_{12}H_{20}O_{10}.2C_{12}H_{22}O_{11}$ (?) (bei 100°) (HECKMEIJER, *J.* 1858, 482). — $BaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (?) (bei 100°). — $2PbO.3C_{12}H_{20}O_{10}$ (?) (bei 100°). — $CuO.C_{12}H_{20}O_{10}.C_{12}H_{22}O_{11}$ (?) (HECKMEIJER).

O'SULLIVAN (*Soc.* 45, 54) ertheilt der linksdrehenden ($\alpha j = -27^0$) Arabinsäure die Formel $C_{89}H_{142}O_{74}$. Durch Neutralisation derselben mit Kalk oder Baryt entstehen die Salze $C_{89}H_{142}O_{74}.CaO$ und $C_{89}H_{142}O_{74}.BaO$. Beim Kochen dieser Arabinsäure mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt eine allmähliche Spaltung, unter Bildung von isomeren Arabinosen und verschiedenen Arabinosesäuren. Zunächst entstehen α-Arabinose und α-Arabinosesäure. Die α-Arabinosesäure zerfällt weiter in α- oder β-Arabinose und β-Arabinosesäure. Aus der β-Arabinosesäure entstehen dann noch Arabinosen $C_6H_{12}O_6$ (?) und Säuren $C_{71}H_{112}O_{59}$, $C_{41}H_{68}O_{37}$, $C_{35}H_{58}O_{32}$, $C_{29}H_{48}O_{27}$ und $C_{23}H_{38}O_{22}$.

Gummi arabicum. Die besseren Sorten Gummi arabicum (aus Kordofan, Senegambien) sind vorzugsweise linksdrehend. Als Gedda-Gummi bezeichnet man die geringeren, stark gefärbten Sorten des arabischen Gummis. Dieselben sind vorzugsweise rechtsdrehend. Aus Geddagummi isolirte SULLIVAN (*Soc.* 59, 1030), durch Fraktionniren der (mit HCl) angesäuerten wässerigen Lösung mit Alkohol: Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta-, Nonarabinantrigalaktangeddasäure: $1(2, 3, 4, 5, 7, 9)C_{10}H_{16}O_8.3C_{12}H_{20}O_{10}.C_{23}H_{32}O_{19}$. Alle diese Säuren sind rechtsdrehend. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 zerfallen sie in Arabinose, Galaktose, Gedinosesäure, Trigalaktangeddasäure. Beim Erhitzen von Trigalaktangeddasäure mit HNO_3 entsteht Schleimsäure.

Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$ (?). *B.* Aus Gummi arabicum und (3 Thln.) rauchender Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph.

Tetranitrat $C_{12}H_{16}N_4O_{18} = C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$ (?). *D.* Man löst 1 Thl. arabisches Gummi in 5 Thln. kalter rauchender Salpetersäure, giebt 3 Thle. H_2SO_4 hinzu und fällt mit Wasser (BÉCHAMP). — Amorph.

Tetracetylarabin $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ (?). *B.* Aus Gummi arabicum und

2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 105° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 265). — Amorph, in Wasser unlöslich.

Hexacetylarabin $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$ (?). *B.* Aus arabischem Gummi und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 180° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Aehnelt dem Tetracetylderivat.

Metaarabinsäure (Cerasin). *V.* Der in Wasser unlösliche Bestandtheil des Kirschgummis ist metaarabinsaurer Kalk (FREMY, *J.* 1860, 504). In den Runkelrüben (SCHEIBLER, *B.* 6, 612). — *B.* Beim Erhitzen von Arabinsäure auf 100° (NEUBAUER; GELIS, *J.* 1857, 496). Beim Schütteln von koncentrirter wässeriger Gummilösung mit koncentrirter Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). Bedingungen der Umwandlung von Arabin in Metaarabinsäure: BARFOED, *J. pr.* [2] 11, 186. — Amorph. Unlöslich in Wasser. Quillt in Wasser froschlaichartig auf. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien oder alkalischen Erden, in Arabinsäure über.

2. Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (?). *V.* In Runkelrüben, Möhren (REICHARDT, *B.* 8, 808). Die aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar (aus Seealgen und Tangen bereitet) besteht aus Pararabin (?) (REICHARDT, *B.* 8, 808; vgl. Gelose). — *D.* Zerriebene Möhren oder Runkelrüben werden ausgepresst und der Rückstand mit Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann digerirt man den Pressrückstand mit einprocentiger Salzsäure und fällt den sauren Auszug mit Alkohol. — Pulver. Quillt in Wasser gallertartig auf. Löst sich in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien oder Alkohol gefällt. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien, in Arabinsäure über. Reagirt neutral, zerlegt nicht Carbonate. — $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.C_{24}H_{42}O_{22}$.

3. Holzgummi, Xylan $C_5H_8O_4$ (?). *V.* In Laubhölzern, am meisten in der Birke, dann in der Esche, Erle, Eiche, Buche, Weide, dem Kirschbaume, sehr wenig im Ahorn; fehlt in den Nadelhölzern (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 19, 146; POUMARÈDE, FIGUIER, *A.* 64, 388). Im Flohsamenschleim (BAUER, *A.* 248, 143). Im Stroh u. s. w. (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 290). — *D.* Sägespäne werden mit Ammoniakwasser 24 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, gewaschen und mit fünfprocentiger Natronlauge übergossen. Man lässt 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Alkohol. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit schwachem, hierauf mit starkem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. — Gummiartig. Unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich langsam in 50 Thln. kochendem Wasser. Die Lösung opalisirt stark beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Natron klar. Unlöslich in Alkohol; Alkohol erzeugt indessen in der wässerigen Lösung eine Fällung nur auf Zusatz eines Tropfens Säure (HCl, H_2SO_4) oder Alkalisalze u. s. w. Unlöslich in NH_3, Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge. Die Lösung zeigt starke Linksdrehung; in ein- bis zweiprocentiger Lösung ist $[\alpha]_D = -84°$ (Unterschied von Stärke, bei der $[\alpha]_D = +168°$ ist) (THOMSEN, *B.* 13. 2168). Mit Jod entsteht keine Färbung. Wandelt sich beim Kochen mit Schwefelsäure (von 5 %), in Xylose $C_5H_{10}O_5$ um. Liefert, beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, beträchtliche Mengen Furfurol (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 243). Wird durch Bleiessig gefällt.

4. Gummi des Pfirsichbaumes. Liefert mit verd. Schwefelsäure Arabinose und Galaktose (STONE, *B.* 23, 2576).

5. Thiergummi $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *V.* In Speicheldrüsen, Schleimgeweben, Gehirn und Chondrin (LANDWEHR, *H.* 8, 122; vgl. POUCHET, *C. r.* [1883] N. 20, 21). Im Pankreas, in der Milch, in chylösem Ascites (LANDWEHR, *H.* 9, 367). Im Harn (LANDWEHR, *Fr.* 23, 601; 24, 640). — *B.* Bei längerem Kochen von Mucin, Chondrin oder Metalbumin mit Wasser (LANDWEHR, *J. Th.* 1886, 33). — *D.* Die möglichst zerkleinerten und mit etwas Wasser angerührten Substanzen (Lungengewebe) trägt man allmählich in siedendes Wasser ein, das sich in einem PAPIN'schen Topf befindet. Man lässt, unter Verschluss, drei bis fünf Stunden lang kochen, kolirt dann, erhitzt das Filtrat zum Sieden und neutralisirt genau mit verdünnter Essigsäure. Das gefällte Eiweiß wird abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Aufkochen mit wenig Eisenchlorid, die Essigsäure entfernt. Man filtrirt, giebt zum Filtrat das gleiche Volumen Alkohol (von 80 %) (wodurch kein Niederschlag entstehen darf, widrigenfalls war die Lösung zu koncentrirt) und fällt mit Eisenchlorid und Kreide. Man schüttelt einige Zeit, filtrirt dann ab und kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus. Er wird dann, unter Eiskühlung, in möglichst wenig koncentrirter HCl gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gefällt. Den Niederschlag reinigt man durch Lösen in Wasser und

Fällen mit Alkohol und dann durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und einigen Tropfen Kochsalzlösung. — Man fällt das Thiergummi mit der gehörigen Menge $CuSO_4$ und überschüssigem Natron, wäscht den Niederschlag zwei Tage lang mit Wasser, lässt ihn auf Fliefspapier an der Luft trocknen, löst ihn dann in nicht zu viel koncentrirter Salzsäure, giebt zur filtrirten Lösung das 3—4fache Volumen Alkohol und erwärmt auf 50° (L., *H.* 9, 369). — Mehlartige Substanz, die leicht Wasser anzieht und dann gummiartig durchsichtig wird. Quillt in Wasser auf und löst sich dann zu einem stark schäumenden Syrup. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Jod nicht gefärbt; dreht schwach nach rechts. Das reine Thiergummi verändert eine verdünnte Lösung von Methylviolett nicht; unreines Thiergummi röthet aber jene Lösung (Nachweis von Mucin, Paralbumin, Metalbumin). Löst CuO in Gegenwart von Alkali; aus der Lösung fällt beim Kochen kein Cu_2O aus, sondern bläulichweifse Flocken eines basischen Kupfersalzes. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Zuckersäure. Liefert, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, einen CuO reducirenden Zucker. Wird durch Speichel, Diastase, Hefe, Pankreas- und Leberferment nicht verändert. Bei der Fäulniss entsteht Milchsäure und dann Buttersäure. Verbindet sich mit Alkalien und Erden; die Verbindungen werden durch Alkohol gefällt.

Identisch mit Chondroïtin $C_{18}H_{27}NO_{14}$ (s. d.; vgl. *Fr.* 4, 496) (?).

Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$. Wird durch Zusammenreiben von Thiergummi mit koncentrirter HNO_3 und Fällen mit Wasser bereitet (Landwehr). — Löst sich in absolutem Alkohol und fällt beim Erkalten aus.

6. Flohsamenschleim $C_{36}H_{58}O_{29}$. *D.* Wie Leinsamenschleim (Schmidt; Frank; Kirchner, Tollens). — Verhalten wie bei Bassorin. Löslich in Kupferoxydammoniak. Enthält Holzgummi (Bauer, *A.* 248, 143).

7. Everniin $C_6H_{14}O_7$. *V.* In der Flechte Evernia Prunastri (Stüde, *A.* 131, 241). — *D.* Die Flechte wird kalt mit verdünnter Natronlauge macerirt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. — Amorphes, gelbliches Pulver. Geschmacklos. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich sehr leicht in warmem. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol. Färbt sich nicht mit Jod. Wird von Säuren sehr schnell in Glykose übergeführt. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt.

8. Pflanzenschleime. Die nachfolgenden Schleime unterscheiden sich von den vorhergehenden Gummiarten dadurch, dass sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure liefern. In Wasser quellen sie aufserordentlich stark auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker gebildet (Frank, *J. pr.* 95, 479).

1. ***Amyloïd.*** (Verschieden von dem Amyloïd aus Cellulose S. 1077). *V.* In den Samen von Tropaeolum majus, Paeonia officinalis, Impatiens Balsamina (Schleiden, *P.* 46, 398; Frank, *J. pr.* 95, 493; Winterstein, *H.* 17, 352). — *D.* Die gemahlenen Samen von Tropaeoleun majus werden durch Aether entfettet, dann mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, hierauf nach einander, je 2 Tage lang, mit NH_3 (100 ccm Ammoniak auf 4 l Wasser) und 1/2 procentiger Natronlauge extrahirt, mit kaltem Wasser gewaschen und nun wiederholt und anhaltend mit Wasser, unter Druck, ausgekocht. Man giefst die heifse Lösung durch ein Tuch und fällt die klare, dekantirte Lösung durch Alkohol (Winterstein, *H.* 17, 358). — Amorph. Unlöslich in kaltem Wasser, mit kochendem Wasser bildet es eine schleimige Lösung, die durch Jod blau gefärbt wird. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung, kehrt aber beim Erkalten wieder. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salze [Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$] gallertartig gefällt. Rechtsdrehend. Wird durch Diastase nicht verändert. Löslich in Kupferoxydammoniak. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Galaktose, Xylose und wenig Glykose (?). Beim Kochen mit HCl entsteht Furfurol. Salpetersäure erzeugt Schleimsäure.

2. ***Quittenschleim*** $C_{18}H_{28}O_{14}$ (bei 100°) oder $C_6H_{10}O_5$ (?). *D.* Wie Leinsamenschleim (Kirchner, Tollens, *A.* 175, 208, Gans, Tollens, *A.* 249, 247; vgl. Frank, *J. pr.* 95, 490). — Grauweifs, faserig. Wird in Wasser gallertartig, bildet aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge einen Schleim. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Cellulose, Gummi und Zucker. Der Zucker wird offenbar durch weitere Umbildung des Gummis gebildet; die Umsetzung des Quittenschleims ist dann: $C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Cellulose) + $2C_6H_{10}O_5$ (Gummi). Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Xylose u. a.

(Schulze, Tollens, *A.* 271, 60). Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht keine Schleimsäure. Der Quittenschleim ist ein Gemenge eines celluloseartigen Körpers und Bassorin (?) (Pohl, *H.* 14, 158).

9. Weingummi. *V.* Im Wein (Pasteur; Béchamp, *J.* 1875, 987; Chancel, *J.* 1875, 987; vgl. Neubauer, *Fr.* 15, 194). — *D.* Man versetzt die Lösung des Rohproduktes in wässerigem Alkohol mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit $CaCO_3$. Dadurch wird das Gummi gefällt (Chancel). — Reducirt siebenmal weniger Kupferoxyd wie Glykose. Rechtsdrehend. Durch das Gemenge von Eisenchlorid und $CaCO_3$ wird Gummi, aber kein Dextrin gefällt (Roussin, *J.* 1869, 951); daher ist das Weingummi kein dextrinartiger Körper.

10. Laktosin $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$. *V.* In der Wurzel der Caryophyllaceen (A. Meyer, *B.* 17, 686). — *D.* Im Oktober gesammelte Wurzeln von Silene vulgaris *Grcke.* werden zerrieben, gepresst, der ausgepresste Saft mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 90%) vermischt und die nach zwölf Stunden abfiltrirte Flüssigkeit nochmals mit dem dreifachen Volumen des ursprünglichen Saftes an Weingeist versetzt. Man filtrirt nach 24 Stunden ab, löst den getrockneten Niederschlag in Wasser und entfernt, durch Bleiessig, Beimengungen. Dann wird das Laktosin durch Zusatz von NH_3 und Bleiacetat gefällt, der Bleiniederschlag durch H_2S zerlegt und die koncentrirte wässerige Lösung durch Alkohol gefällt. Man reinigt das Laktosin durch anhaltendes Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohols von 80%. — Kleine, glänzende Kryställchen (aus Alkohol von 80%). Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, 1 Mol. Wasser, das bei 110° entweicht. Löst sich leicht in Wasser und scheidet sich, beim Eintrocknen der Lösung, als glasartige Masse ab. 1 Thl. Laktosin löst sich in 350 Thln. kochendem Weingeist (von 80%). $[\alpha]_D = +211,7°$. Reducirt, bei kurzem Kochen, nicht Fehling'sche Lösung. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Galaktose und einen anderen Zucker gespalten. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker und NH_3, aber nicht durch Bleiessig und nicht durch Kalkwasser gefällt. Die Lösung in Alkohol von 50% wird durch Bleiessig und durch Kalkwasser gefällt.

11. Stachyose $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} + 7H_2O$. *V.* In den Wurzelknollen von Stachys tuberifera (Planta, Schulze, *B.* 23, 1692). — *D.* Man fällt den ausgepressten Saft der Knollen erst mit Bleiessig, dann mit Merkurinitrat und leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung. Das Filtrat von den gefällten Schwefelmetallen giefst man, nachdem man es mit NH_3 neutralisirt und dann zum Syrup eingedampft hat, in Alkohol und löst den gefällten Syrup in Wasser. Die wässerige Lösung fällt man mit Phosphorwolframsäure aus, filtrirt, fällt das Filtrat durch Baryt, leitet CO_2 ein, verdunstet die filtrirte Lösung und giefst dann in absol. Alkohol. Den Niederschlag reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und krystallisirt ihn zuletzt aus siedendem Alkohol (von 91%) um (Planta, Schulze). — Trikline (?) (Schall, *B.* 23, 1696) Tafeln (aus Alkohol). Für eine 9 procentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = +148°$. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt Galaktose, Glykose und Lävulose (Pl., Sch., *B.* 24, 2705). Reducirt **nicht** Fehling'sche Lösung. Schmeckt sehr schwach süfs.

12. Verbindung $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$. *V.* In der Lunge und den Auswürfen der Phtisiker (Pouchet, *J.* 1883, 1446). — Krystallisirt. Verliert bei 120° $1H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol, Aether und in Kohlenwasserstoffen. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien. Reducirt Fehling'sche Lösung, nach dem Kochen mit verdünnten Säuren.

H. Pektinstoffe (Pflanzengallerte).

In Früchten (Birnen, Aepfeln), fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren . .) und in Baumrinden (Braconnot, *A.* 5, 280) finden sich Körper, die aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt werden und deshalb Pektin genannt worden sind. Wegen dieses Gehaltes an Pektin erstarren Abkochungen von gewissen Früchten zur Gallerte. Die Pektinkörper sind von Chodnew (*A.* 51, 355) und Fremy (*A.* 67, 257) mit zum Theil abweichenden Resultaten untersucht worden. Beide Forscher fanden nur übereinstimmend, dass das Pektin weniger Wasserstoff als ein Kohlenhydrat enthält. Eins der Endprodukte der Umwandlung von Pektin (Fremy's Metapektinsäure $C_8H_{14}O_9$) ist übrigens als Arabin

erkannt worden und damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Pektinkörper als Kohlehydrate zu betrachten sind. Nach FREMY enthalten unreife Früchte, fleischige Wurzeln u. s. w. in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Pektose. Diese Substanz verleiht den unreifen Früchten u. s. w. ihre Härte und verursacht, durch ihre Verbindung mit Kalk, das Hartwerden der Früchte beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshalb nicht rein isolirt. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (aufser Essigsäure) geht Pektose in Pektin über.

1. Pektin. *D.* Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reifer Birnen durch Oxalsäure vom Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und endlich mit Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Pektin durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol.

FREMY giebt dem Pektin die Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$ — CHODNEW: $C_{28}H_{42}O_{24}$. FIGUIER und POUMARÈDE fanden dieselbe Formel $C_9H_{14}O_8$ für Pektin aus Enzianwurzel und aus Möhren (*A.* 64, 390). Pektin aus Aepfeln, Möhren, Rüben: $C_6H_8O_5$ (MULDER, *A.* 28, 282).

FREMY's Pektin ist amorph, löslich in Wasser. Fällbar durch Alkohol als Gallerte aus verdünnter, in langen Fäden aus koncentrirter Auflösung. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Wird durch Barytwasser vollständig ausgefällt. Geht mit Alkalien oder Erden in Berührung rasch in Pektinsäure über. Wird von Säuren in Arabinsäure („Metapektinsäure") übergeführt. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wandelt es sich in Parapektin um.

Parapektin. *B.* Bei längerem Kochen von Pektin mit Wasser (FREMY). — Verhält sich ganz wie Pektin und besitzt, bei 140° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung wie Letzteres. Unterscheidet sich vom Pektin nur durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker.

Metapektin. *B.* Parapektin geht, beim Kochen mit verdünnten Säuren, rasch in Metapektin über (FREMY). — Zusammensetzung und äufsere Eigenschaften ganz wie bei Pektin. Reagirt sauer. Wird durch $BaCl_2$ gefällt (Unterschied von Pektin und Parapektin); Niederschlag: $C_{32}H_{46}O_{31}.BaO$. — Bildet mit Säuren (HCl, H_2SO_4 . . .) in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindungen.

Pektosinsäure $C_{32}H_{46}O_{31}$. *B.* Beim Behandeln von Pektin mit kalten, verdünnten, ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder bei der Einwirkung von Pektase auf Pektin (FREMY).

2. Pektase ist ein Ferment, das sich im Safte der Möhren und Runkelrüben, im löslichen Zustande befindet und daraus durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden kann. In den sauren Früchten ist die Pektase in unlöslicher Form enthalten (FREMY). — Gallertartig. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in saurem Wasser. Die Lösung in kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Geht, beim Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Alkalien, rasch in Pektinsäure über. — $2BaO.C_{32}H_{44}O_{30}$. — $2PbO.C_{32}H_{42}O_{29}$.

3. Pektinsäure. *B.* Beim Behandeln von Pektin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Bei längerer Einwirkung von Pektase auf Pektin bei 30° (FREMY). — *D.* Das gut gewaschene Mark von Möhren (Pektase enthaltend) wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda gekocht. Wendet man zu viel Soda an, so entsteht Arabinsäure, wendet man zu wenig an, so wird Pektosinsäure gebildet.

Formel: $C_{16}H_{22}O_{15}$ (FREMY); $C_{14}H_{20}O_{13}$ (CHODNEW). Wird aus der Lösung der Salze gallertartig gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser, in Parapektinsäure und dann in Arabinsäure über. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren bei Siedehitze rasch in Arabinsäure übergeführt. Salpetersäure liefert Oxalsäure und Schleimsäure (REGNAULT). CHODNEW erhielt nur bei der Oxydation von Pektin, aber nicht von Pektinsäure, Schleimsäure.

Salze: CHODNEW. Die pektinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Salze bilden unlösliche Gallerten. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_{14}$. — $K_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 130°). — $Ca.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $Ba.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $3PbO.C_{28}H_{38}O_{25}$ (CH.). — $Pb.C_{16}H_{20}O_{15}$ (FREMY). — $Ag_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (CH.). — $Ag_2.C_{16}H_{20}O_{15}$ (F.).

Parapektinsäure $C_{24}H_{34}O_{23}$ (FREMY). *B.* Bei längerem Kochen von Pektinsäure oder von pektinsauren Salzen mit Wasser. — Amorph. Reagirt sauer. Bildet mit Alkalien

lösliche Salze. Wird von überschüssigem Barytwasser gefällt. — $K_4.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°). — $Pb_2.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°).

Metapektinsäure (Arabinsäure). *B.* Pektin, Pektosinsäure und Pektinsäure werden durch überschüssige Alkalien in Metapektinsäure übergeführt (FREMY). In einer späteren Arbeit (*J.* 1859, 540) zeigte FREMY, dass sich Metapektinsäure mit Leichtigkeit darstellen lässt durch Behandeln des Markes von Runkelrüben mit Kalkmilch. SCHEIBLER wies die Identität der Metapektinsäure mit Arabin nach (S. 1100) und widerlegte damit die von FREMY für Metapektinsäure aufgestellte Formel $C_8H_{14}O_9$. In dem Safte der meisten Gewächse fand FREMY metapektinsaure Salze. Er beobachtete ferner, dass nur solche Utriculargewebe von Pflanzen Metapektinsäure liefern, welche Pektose enthalten. Da nun, nach SCHEIBLER, das Arabin in den Rüben in der Form von unlöslichem Metarabin enthalten ist, so wäre Pektose nichts anderes als Metarabin. Aber auch REICHARDT's Parabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S. 1102), aus Rüben, ist ein gallertartiger Körper und daher vielleicht identisch mit einem der FREMY'schen Pektinkörper. STÜDE (*A.* 131, 244) bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen. Nach ihm ist das Pektin, an Kalk gebunden, in den Pflanzen enthalten und, beim Behandeln mit Säuren, wird einfach das Pektin in Freiheit gesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pektin entsteht keine Glykose.

Pektinkörper aus der Rinde des Stammes und der Zweige von Aesculus hippocastanum $C_{32}H_{44}O_{32}$ (bei 120°). Gallerte. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Ameisensäure und Protokatechusäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 381).

Pektinkörper aus den Kapseln der Rosskastanie $C_{32}H_{42}O_{31}$ (bei 120°) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727).

Pektinkörper aus den Früchten von Syringa vulgaris $C_{32}H_{46}O_{31}$ (PAYR, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper aus den Früchten von Gardenia grandiflora $C_{34}H_{94}O_{63}$ (?) (MAYER, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper im Tragantgummi: GIRAUD, *B.* 8, 340.

I. Zersetzungsprodukte der Kohlehydrate.

1. Caramel. *B.* Beim Erhitzen von Rohrzucker auf 210° entsteht ein Gemenge von Substanzen, das als Caramel bezeichnet wird. Erhitzt man bis 190°, so ist das Hauptprodukt Caramelan, wenn der Gewichtsverlust nur 12% beträgt. Bei einem Gewichtsverluste von 14—15% ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, bei einem Gewichtsverluste von 20% besteht er fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, *A. ch.* [3] 52, 352).

2. Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$. *D.* Rohes Caramel wird mit Alkohol (von 84%) ausgezogen und das in Lösung Gegangene durch Gährung vom Zucker befreit. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Caramelan zurückbleibt (GÉLIS; vgl. POHL, *J.* 1860, 506). Caramelan entsteht auch beim Erhitzen von Glykose (GÉLIS, *J.* 1862, 471). Wird durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten (GÉLIS). — Hart und spröde, bei 100° sehr weich; zerfliefslich. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Kann nicht in Zucker verwandelt werden (Unterschied von Glykosen). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. In alkoholischer Lösung entstehen Fällungen: durch Baryt — $2BaO.C_{12}H_{13}O_8$; durch Bleizucker — $PbO.C_{12}H_{16}O_8$; durch ammoniakalische Bleizuckerlösung — $2PbO.C_{12}H_{16}O_8$.

3. Caramelen $C_{36}H_{50}O_{25}$. *D.* Der in Alkohol von 84% unlösliche Rückstand des rohen Caramels giebt an kaltes Wasser Caramelen ab. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (GÉLIS). — Mahagonirothe, feste Masse. Löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. — $BaO.C_{36}H_{48}O_{24}$. — $PbO.C_{36}H_{48}O_{24}$.

4. Caramelin $C_{96}H_{102}O_{51}$ (bei 120°) (?). *D.* Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand des rohen Caramels (GÉLIS). — Schwarz, glänzend, nicht schmelzbar. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich beim Kochen mit Wasser; die Lösung wird durch fast alle Metallsalze gefällt. — $BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$. — $2BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$. — $PbO.C_{96}H_{100}O_{50}$.

GÉLIS unterscheidet drei Modifikationen des Caramelins: eine in Wasser lösliche, eine

in Wasser unlösliche, aber in anderen Reagenzien lösliche, drittens eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Modifikation.

Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 250° erhielt VÖLCKEL (*J.* 1852, 651) schwarzes **Caramelin** $C_{24}H_{26}O_{13}$ (von VÖLCKEL Caramelan genannt), unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Kali. — Durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 15 bis 30 Thln. $SnCl_4$ auf 120—130° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1854, 745) schwarzbraunes **Caramelin** $C_6H_4O_2$ unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Glykose, Cellulose und Dextrin liefern denselben Körper. — Durch achttägiges Erhitzen von Rohrzucker auf 153° entsteht schwarzbraunes Caramelin $C_7H_4O_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1872, 783).

Unterwirft man eine wässerige Lösung von Caramel der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus, und Caramelin $C_{24}H_{30}O_{15}$ bleibt zurück (GRAHAM, *J.* 1861, 79). Dasselbe wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vakuum hinterbleibt es als schwarze, glänzende Masse, löslich in Wasser. Verdampft man die Lösung bei 100°, so wird es in Wasser unlöslich. Die wässerige Lösung des Caramelins ist geschmacklos und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren, Kochsalz, Alkalisulfate u. s. w. gefällt.

5. Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Milchzucker auf 180° (LIEBEN, 1856, 647). Die erhitzte Masse wird durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten Körpern befreit. — Dunkelbraune, glänzende, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Geht, bei längerem Erhitzen auf 175°, in einen in Wasser unlöslichen Körper über. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen kaffeebraunen Niederschlag. — $CuO.C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). Geht bei 150° über in $CuO.C_{12}H_{18}O_9$.

6. Assamar. a. **Assamar** von REICHENBACH (*A.* 49, 1). *B.* Beim Braunrösten von Brot, Stärke, Gummi u. s. w. — *D.* Braungeröstetes Brot wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalk gekocht. Die wässerige Lösung fällt man mit Alkohol, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt mit Aether. Dadurch werden Beimengungen ausgefällt, und Assamar bleibt in Lösung. — Weiche, bernsteingelbe Masse. Schmeckt rein bitter. Zerfliefslich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Gold- und Silberlösung. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

b. **Assamar** von VÖLCKEL (*A.* 85, 74) $C_{20}H_{22}O_{11}$ (?). *B.* Bei der trocknen Destillation von Rohrzucker. — *D.* Die bei der Destillation von Zucker erhaltene wässerige Schicht wird mit Soda genau neutralisirt und im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und fällt, durch Aetherzusatz, das gelöste Natriumacetat. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande, durch Aether, das Assamar ausgezogen. — Gelbrother, dickflüssiger Syrup. Fängt bei 120° an sich zu zersetzen. Sehr hygroskopisch. Reducirt Silberlösung. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Die wässerige Lösung nimmt bei mehrjährigem Stehen einen süfsen Geschmack an (POHL, *J.* 1860, 506).

7. Pyrodextrin $C_{48}H_{74}O_{37}$ (bei 160°). *B.* Beim Erhitzen von Stärke auf 220—230° (GÉLIS, *J.* 1857, 494). Ist in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkemehlhaltigen Substanzen enthalten. — *D.* Die geröstete Stärke wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen. — Braun, brüchig. Löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei 200°. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in der Wärme, sehr langsam angegriffen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Barytwasser gefällt, durch Bleizucker erst auf Zusatz von Alkohol. — $BaO.C_{24}H_{36}O_{18}$ (bei 160°). — $PbO.C_{24}H_{36}O_{18}$.

8. Huminsubstanzen. Zu den Huminsubstanzen rechnet man braune oder schwarze Körper, welche sich beim Faulen organischer Substanzen bilden und in der Ackerkrume, im Torf u. s. w. enthalten sind. Aehnliche (oder identische?) Substanzen bilden sich beim Behandeln von Kohlehydraten (Stärke, Zucker ...) mit Säuren und Alkalien. Sie haben meistens einen sauren Charakter (MULDER, *A.* 36, 243). Sie entstehen auch aus Benzolderivaten, z. B. Pyrogallol und Protokatechusäure, durch Einwirkung von Ammoniak und atmosphärischer Luft (HOPPE, *H.* 13, 100). Sie enthalten dann stets Stickstoff. Der in einem Torflager bei Aussee vorkommende Dopplerit ist als das Calciumsalz einer oder mehrerer Huminsäuren zu betrachten (DEMEL, *M.* 3, 769).

Hoppe-Seyler (*H.* 13, 1101) unterscheidet bei den Gerbstoffrothen und Huminsubstanzen 3 Gruppen: 1. Substanzen, unlöslich in Alkohol und verd. Alkalien. Verbinden sich mit Alkalien zu schleimigen, alkalihaltigen Körpern (Mulder's Humine und Ulmine). Sie liefern, beim Schmelzen mit Kali, die Körper der beiden folgenden Gruppen.

2. Körper, die in Alkalien völlig löslich sind und daraus durch Säuren als gallertige, in Alkohol unlösliche Substanzen gefällt werden. Hierher gehört ein Theil der Gerbstoffrothe und der Humin- und Ulminsäuren.

3. Die Körper der dritten Gruppe zeigen gegen Alkalien dasselbe Verhalten wie die der zweiten Gruppe, aber die durch Salzsäure frisch gefällten und gewaschenen Niederschläge sind in Alkohol leicht und völlig löslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleiben sie als gallertige brüchige Massen, die bei 100° wieder schmelzen, aber, nach dem Trocknen, in Alkohol unlöslich sind. Hierher gehören die Phlobaphene der Rinden und Extrakte und die Hymatomelansäuren.

Huminsäure aus faulem Holze, Torfe u. s. w. *D.* Torf wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit Soda ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt (Mulder).

Mulder fand die Huminsäure stets stickstoffhaltig (3% Stickstoff). Der Stickstoff entweicht, beim Erhitzen mit Aetzkali, als Ammoniak (Hoppe, *H.* 13, 107). Detmer (*J.* 1873, 844) fand die Huminsäure aus Torf stickstofffrei und der Formel $C_{60}H_{54}O_{27}$ entsprechend zusammengesetzt. Nach ihm ist die Huminsäure amorph, in heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem, reagirt sauer und zerlegt Carbonate. Detmer erhielt, durch Fällung, folgende Salze: $C_{60}H_{46}O_{27}.Ca_2(NH_4)_2$. — $C_{60}H_{46}O_{27}.Fe_2(NH_4)_2$; — $C_{60}H_{46}O_{27}.Ag_8$.

Thénard (*J.* 1876, 878) reinigt die Huminsäure durch 48stündiges Abkühlen der frisch gefällten und gut gewaschenen Säure auf —12° bis —15°. Nach dem Aufthauen wird die Huminsäure abfiltrirt und gewaschen. Sie ist aschenfrei und entspricht der Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$.

Die aus schwarzer Erde (Tschernosem) durch NH_3 ausgezogene und mit HCl gefällte Huminsäure hält 12% Asche, bestehend aus SiO_2 = 42,1%; Fe_2O_3 = 9,8%; Al_2O_3 = 26,8%; P_2O_5 = 15,5%; K = 2,4% (Gawrilow, *Ж.* 15, 59).

Aus dem faulen Holze alter Ulmen-, Eichen- und Weidenbäume isolirte Lefort (*Z.* 1867, 669) eine **Xylylsäure** $C_{24}H_{30}O_{17}$ (bei 120°). — Salze: $Ca.C_{24}H_{28}O_{17}$. — $Ba.C_{24}H_{28}O_{17}$.

An einem **faulenden Buchenholzstocke** wurde ein harziger, in Wasser leicht löslicher Körper gefunden, der aus den huminsauren Salzen von Ammoniak, Kali und Natron bestand (Liebermann, Lettenmayer, *B.* 7, 408). Die gefällte Huminsäure war stickstofffrei und löste sich, nach dem Trocknen, nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und nur schwierig in Alkalien. Zusammensetzung: C = 53,6; H = 4,9.

Aus **Braunkohle** stellte Hoppe (*H.* 13, 108) eine **Huminsäure** $C_{26}H_{22}O_{10}$ dar, deren Baryumsalz der Formel $Ba.C_{26}H_{22}O_{11}$ entsprach. Diese Huminsäure gab, beim Erhitzen mit Aetzkali auf 245°, Oxalsäure, Protokatechusäure, Hymatomelansäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Huminkörper (vermoderter Torf), der nach einem Erdstofs auf dem Wasser des schottischen Sees Loch Dochart schwamm: Gregory, *A.* 41, 365. Gefunden C = 76,7, H = 4,7.

Verhalten der Humussubstanz aus Dammerde, faulem Holz und Torf: Soubeiran, *J.* 1850, 651.

Verhalten der Huminsäure: Simon, *J.* 1875, 822.

Als **Quellsäure** und **Quellsatzsäure** bezeichnete Berzelius (*P.* 29, 3 und 238) zwei Säuren, die er aus dem Ocker der eisenhaltigen Porlaquelle in Schweden isolirte. Zu ihrer Darstellung kochte er den Ocker mit Kalilauge, versetzte den alkalischen Auszug mit Essigsäure und fällte durch Kupferacetat quellsaures Kupfer. Im Filtrate davon fiel, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, quellsatzsaures Kupfer nieder.

Huminsäuren durch Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate gebildet. *B.* Bei längerem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, neben Ameisensäure. Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ zunächst in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ übergeführt. Die Lävulose liefert, mit Säuren, mehr Huminsubstanzen, als die Glykose. Salzsäure (von 7—10%) erzeugt (aufser bei Lävulose) mehr Huminkörper als Schwefelsäure (von 7—10%). Je koncentrirter die Säure ist, um so mehr erzeugt sie Huminkörper, und um so kohlenstoffreicher sind diese Huminkörper: C = 62,3—66,5%; H = 3,7—4,6% (Conrad, Guthzeit, *B.* 19, 2850).

Die durch 36stündiges Kochen von (300 g) Rohrzucker mit (420 g Wasser) und (15 g) H_2SO_4 gebildeten Huminkörper bestehen aus einem Gemenge von Sacculmin

(in Kalilauge unlöslich) und Sacculminsäure (in Kalilauge löslich) (SESTINI, *G.* 10, 121, 240, 355).

Sacculminsäure $(C_{11}H_{10}O_4)x$. Schwarze, glänzende Masse. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Chlor, in Gegenwart von Wasser, Dichloroxysacculmid und mit Bromwasser Sesquibromoxysacculmid. Mit HCl und $KClO_3$ scheint Trichloroxysacculmid $C_{11}H_8Cl_3O_6$ zu entstehen.

$Ba(C_{11}H_9O_4)_2 + H_2O$. Brauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung der Säure in wässerigem Alkohol mit Barytwasser. — $Ag.C_{44}H_{39}O_{16}$. Brauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

Dichloroxysacculmid $(C_{11}H_8Cl_2O_6)x$. *B.* Bei 5—6tägigem Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührte, Sacculminsäure (SESTINI, *G.* 12, 296). — Gelbe Flocken, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und in Sodalösung. Spaltet, beim Kochen mit Wasser, HCl ab. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Oxysacculminsäure.

Sesquibromoxysacculmid $C_{22}H_{18}Br_3O_{11}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von frischgefällter Sacculminsäure oder von frischgefälltem Sacculmin mit Bromwasser (SEST., *G.* 12, 292). — Blassorangegelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol und in Soda. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Oxysacculminsäure.

Oxysacculminsäure $(C_{11}H_8O_6)x$. *D.* Man kocht 3 Stunden lang 8—10 g Dichloroxysacculmid mit 100 ccm Wasser und 10—12 g KHO, säuert dann die Lösung mit H_2SO_4 an und filtrirt, nach 20stündigem Stehen, den Niederschlag ab, welchen man mit Wasser wäscht (S.). — Löslich in reinem Wasser, unlöslich in schwefelsäurehaltigem. Die wässerige Lösung giebt mit $CuSO_4$ einen braunen, flockigen Niederschlag $Cu.C_{44}H_{30}O_{24}$.

Sacculmin $C_{44}H_{38}O_{15}$. Liefert mit Chlorwasser und Bromwasser dieselben Produkte wie Sacculminsäure.

Durch 24stündiges Kochen von 1 kg Rohrzucker mit 4 l Salzsäure (von 22,5%) entstehen **Humin** und **Huminsäure** (HOPPE, *H.* 13, 93). Natron nimmt aus dem Gemische die Huminsäure auf. Dieselbe liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 240°, Essigsäure, Oxalsäure, Protokatechusäure und Hymatomelansäure. Beim Erhitzen von Humin mit Kali auf 240° entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protokatechusäure (DEMEL, *M.* 3, 769) und wenig Brenzkatechin.

Nach BERTHELOT und ANDRÉ (*A. ch.* [6] 364) entsteht aus Zucker und HCl die in Wasser unlösliche **Huminsäure** $C_{18}H_{16}O_7$ (vgl. STEIN, *A.* 30, 84; MULDER). Dieselbe verliert, schon an der Luft, rasch bei 110° Wasser und liefert das unlösliche **Anhydrid** $C_{18}H_{14}O_6$. Dieses nimmt direkt Natron oder Kali auf und bildet die unlöslichen Salze $Na_3.C_{18}H_{13}O_7 + xH_2O$, resp. $K_3.C_{18}H_{13}O_7 + xH_2O$, welche, durch langes Waschen mit Wasser, die unlöslichen Salze $Na.C_{18}H_{15}O_7 + H_2O$, resp. $K.C_{18}H_{15}O_7 + H_2O$ hinterlassen. Mit NH_3 liefert das Anhydrid eine unlösliche **Amidsäure** $C_{54}H_{47}NO_{19}$.

Huminkörper durch Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate gebildet. Beim Kochen von Glykose u. s. w. mit Alkalien oder Baryt entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glycinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. Lässt man die Einwirkung des Barythydrates längere Zeit und in koncentrirter Lösung erfolgen, so entsteht eine Melassinsäure $C_{12}H_{10}O_5$ (?) (PÉLIGOT, *A.* 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung durch HCl gefällt und ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Durch Erhitzen von Holzfaser mit (½ Thl.) Aetzkali auf 360° erhielt PÉLIGOT (*A. ch.* [2] 73, 208) eine braungelbe Huminsäure (mit C = 65,8—67,6; H = 6,25). Wurden gleiche Theile Holzfaser und Aetzkali erhitzt, so resultirte eine schwarze Huminsäure (mit C = 71,5—72,3; H = 5,8—6,2).

Huminkörper aus Retortenkohle. *B.* Bei der Elektrolyse von fünfprocentigem Ammoniak unter Anwendung von Elektroden aus (mit Chlor) gereinigter Retortenkohle (MILLOT, *Bl.* 33, 263).

Analyse: C = 54,8; H = 4,0; N = 12,4. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkalien, in viel Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird, nach dem Trocknen bei 150°, völlig unlöslich. Entwickelt, beim Kochen mit Kali, kein NH_3; beim Schmelzen mit Kali wird KCN gebildet. Auch bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge (mit Kohleelektroden) entsteht eine (stickstofffreie) Huminsäure.

Hymatomelansäure. *B.* Durch Erhitzen der Gerbstoffrothe, Phlobaphene, Humine und Huminsäuren mit Aetzkali auf 240—250° (HOPPE, *H.* 13, 90). — Hygroskopische, amorphe, braune Substanz. Frisch gefällt, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich

in Wasser und unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Kali auf 240° entstehen Ameisensäure, Essigsäure und wenig Protokatechusäure.

Für die Hymatomelansäuren der Phlobaphene und Kohlehydrate berechnet Hoppe die Formeln $C_{26}H_{20}O_9$ und $C_{26}H_{22}O_9$.

XXXIII. Basen mit einem Atom Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+3}N$.

Ersetzt man im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale, so erhält man Körper, welche dem Ammoniak direkt vergleichbar sind. Es sind flüssige, brennbare, basische Körper von ammoniakartigem Geruche, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden. Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige, starke Basen (Kalk, Aetzkali) wieder in Freiheit gesetzt. Die Basen $C_nH_{2n+3}N$ können als Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aufgefasst werden. Methylamin $CH_3.NH_2$ = Aminomethan. Die Anfangsglieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, in Wasser leicht löslich; in den kohlenstoffreicheren Homologen nimmt die Löslichkeit in Wasser mit steigendem Molekulargewicht ab. Ist ein Wasserstoffatom im Ammoniak durch ein Alkyl vertreten, so bezeichnet man den Körper als Amidbase NRH_2. Sind zwei Alkyle an die Stelle von Wasserstoff getreten, so erhält man eine Imidbase NR_2H. Ist endlich aller Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, so entstehen die Nitrilbasen NR_3. Die Nitrilbasen verbinden sich direkt mit Alkyljodiden. Das erhaltene Jodid NR_4J wird aber durch Aetzkali, in der Kälte, nicht mehr zerlegt. Behandelt man es mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jod gegen Hydroxyl ausgewechselt, und es entsteht die freie Ammoniumbase $NR_4(OH)$, ein stark kaustischer, in Wasser leicht löslicher, geruchloser Körper (oder etwa wie Kalilauge riechend), welcher sich ganz wie Aetzkali verhält. Alle Ammoniumbasen sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden gehen sie wieder in das Jodid der Ammoniumbase über: $N(C_2H_5)_4(OH) + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J + C_2H_5(OH)$.

Die Alkoholbasen entstehen: 1. beim Kochen der Alkylcarbonimide (Isocyansäureäther) oder Isocyanursäureäther mit Aetzkali (Würtz): $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$. Die den Alkylcarbonimiden analogen Senföle werden in analoger Weise zersetzt durch Vitriolöl. $C_2H_5.N.CS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$.

2. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide oder überhaupt Ester unorganischer Säuren (Hofmann): $C_2H_5J + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HJ$.

3. Bei der Reduktion von Nitroalkylen mit Zinn und Salzsäure (V. Meyer): $C_2H_5.NO_2 + 6H = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$.

4. Aus Säurenitrilen (Alkylcyaniden) mit Zink und Schwefelsäure (Mendius, *A.* 121, 229): $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Statt Zink und Schwefelsäure kann man auch mit Vortheil Alkohol und Natrium anwenden (Ladenburg, *B.* 19, 783). Die isomeren Isonitrile liefern, beim Behandeln mit Säuren (aber nicht mit Basen), ebenfalls Amidbasen. $C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure).

5. Beim Erwärmen der gebromten Säureamide mit Natronlauge (Hofmann). $CH_3.CO.NHBr + H_2O = CH_3.NH_2 + CO_2 + HBr$. Es entsteht hierbei, aus einer Säure mit n Atomen Kohlenstoff, eine Base mit n—1 Atomen Kohlenstoff.

6. Manche Aminosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ zerfallen, beim Erhitzen mit Baryt, in CO_2 und eine Amidobase. $NH_2.C_5H_{10}.CO_2H = NH_2.C_5H_{11} + CO_2$.

7. Durch Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ gegen NH_2. Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf 300—400° entsteht etwas Aethylamin (Berthelot). $NH_4Cl + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2.HCl + H_2O$. Die Reaktion verläuft aber nur sehr schwer, besonders beim Weingeist. [Mit Holzgeist wird ein viel günstigeres Resultat erhalten, namentlich wenn man blos bis auf 280—285° erhitzt (Weith, *B.* 8, 459)]. Die Reaktion gelingt ziemlich leicht, wenn man die Alkohole mit Chlorzinkammoniak $ZnCl_2.NH_3$ auf 250—260° erhitzt (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 623). Da die entstandenen Basen sich im freien Zustande befinden, so unterliegen sie abermals der Einwirkung von Chlorzinkammoniak, und es entstehen daher gleichzeitig Amid-, Imid- und Nitrilbasen.

Beim Ueberleiten von Alkoholdämpfen bei 150—200° über Phospham PHN_2 entstehen Amid- und Imidbasen (Vidal, *Bl.* [3] 6, 551). $PHN_2 + 3C_2H_5.OH = NH_2(C_2H_5) + NH(C_2H_5)_2 + HPO_3$.

Man kann Alkohole in die Basen auch umwandeln durch starkes Erhitzen von Amiden einbasischer organischer Säuren mit überschüssigen Alkoholen (Baubigny, *Bl.* 39,

521). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_2H_3O.OH$. Man kann hierbei statt des Säureamids auch das Ammoniaksalz der Säure anwenden, insofern dieses, in hoher Temperatur, in Amid übergeht. Daher kann man auch den entsprechenden Ester der Säure und eine Lösung von NH_3 in dem Alkohol anwenden. $C_7H_5O_2.C_2H_5 + NH_3$ (gelöst in Aethylalkohol) $= C_7H_5O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_7H_5O.OH$. Wendet man gröfsere Mengen Alkohol an und lässt die Wirkung der Wärme länger andauern, so resultiren sekundäre Basen. $C_2H_3O.NH_2 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2.NH + C_2H_3O.OH + H_2O$.

Die Alkoholbasen entstehen auch aus Säureamiden und Natriumalkoholaten (unter völligem Abschluss von Feuchtigkeit) bei 170—200° (SEIFERT, *B.* 18, 1356).

8. Beim Schütteln, unter Abkühlen, der Lösungen der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und Ketone $C_nH_{2n}O$ in Alkohol von 96% mit zweiprocentigem Natriumamalgam und Eisessig, in stets sauer gehaltener Lösung (TAFEL, *B.* 19, 1925; 22, 1854). $C_nH_{2n}N.NH.C_6H_5 + H_4 = C_nH_{2n+1}.NH_2 + NH_2.C_6H_5$.

9. Die Hydroxylaminderivate der Aldehyde und Ketone (Aldoxime und Ketoxime) werden, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam und Eisessig zu Basen reducirt (GOLDSCHMIDT, *B.* 19, 3232). $(CH_3)_2.C:N.OH + H_4 = (CH_3)_2.CH.NH_2 + H_2O$.

Koncentrirte Mineralsäuren wandeln die Ketoxime in alkylirte Säureamide um, welche dann, durch Erhitzen mit konc. HCl, in organische Säuren und Basen zerfallen. $CH_3.C(N.OH).C_3H_7 = CH_3.CO.NH.C_3H_7$ und $CH_3.CO.NH.C_3H_7 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_2.C_3H_7$.

Von allen diesen Reaktionen eignet sich nur die HOFMANN'sche (NH_3 und Alkylhaloïde) zur Darstellung auch anderer Basen als der Amidbasen. Beim Digeriren einer Amidbase mit einem Alkyljodid entsteht das Salz einer Imidbase: $C_2H_5.NH_2 + C_2H_5J = (C_2H_5)_2NH.HJ$. Man zerlegt das Jodid durch Kalk oder Kali und lässt auf die freie Imidbase wieder ein Alkyljodid einwirken. Man erhält das Jodid einer Nitrilbase: $(C_2H_5)_2NH + C_2H_5J = (C_2H_5)_3N.HJ$. Die durch Aetzkali in Freiheit gesetzte Nitrilbase verbindet sich endlich mit dem Alkyljodid zum Jodid einer Ammoniumbase: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$.

Die Einführung von Alkoholradikalen (CH_3) in Basen gelingt sehr gut durch Erhitzen derselben mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von überschüssigem alkylschwefelsaurem Salz auf 100° (LADENBURG, *B.* 24, 1622). $C_8H_{16}.NH + CH_3.SO_4K = C_8H_{16}N.CH_3 + KHSO_4$.

Die Schwefelsäureester setzen sich leicht mit NH_3 und Alkoholbasen um. Wendet man überschüssige Base an, so entsteht nur das ätherschwefelsaure Salze einer Alkoholbase von höherer Ordnung. $(CH_3)_2SO_4 + C_2H_5.NH_2 = [N(CH_3)(C_2H_5)H_2].SO_4.CH_3$. Ist der Ester im Ueberschuss, so entstehen mehrere ätherschwefelsaure Salze von Basen höherer Ordnung, besonders von Ammoniumbasen. $2(CH_3)_2SO_4 + 2NH(C_2H_5)_2 = N(CH_3)_2(C_2H_5)_2SO_4.CH_3 + N(C_2H_5)_2H_2.SO_4.CH_3$.

Verdünnt man die Schwefelsäureester vorher mit Benzol, so bilden sich flüssige Additionsprodukte von Benzol an ätherschwefelsaure Alkoholbasen, die im Vakuum, über H_2SO_4, das Benzol nicht verlieren. Die ätherschwefelsauren Salze der Ammoniumbasen bilden übrigens keine solchen Verbindungen (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701).

In Wahrheit verläuft die HOFMANN'sche Reaktion meist nicht so einfach. Digerirt man ein Alkyljodid mit Ammoniak, so entstehen alle vier Alkoholbasen gleichzeitig, doch wiegt gröfstentheils die eine oder andere Base vor. Die Mengenverhältnisse des Alkyljodids und Ammoniaks sind hierbei ohne Einfluss: die Reaktion hängt nur von der Natur des Alkyljodids ab. Man hat:

$$1(C_2H_5J + NH_3) = C_2H_5.NH_2.HJ.$$
$$2(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_2NH.HJ + NH_4J.$$
$$3(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_3N.HJ + 2NH_4J.$$
$$4(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_4NJ + 3NH_4J.$$

Bei Anwendung von Aethyljodid verläuft die Reaktion wesentlich nach der ersten Gleichung, mit Methyljodid hauptsächlich nach der vierten. Bei den höheren Homologen ($C_3H_7.J$ u. s. w.) entstehen vorwiegend Imid- und Nitrilbasen.

Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass die gebildeten Salze theilweise vom Ammoniak zerlegt werden, so dass freie Basen entstehen, die mit den Alkyljodiden in Wechselwirkung treten u. s. w. Erhitzt man das Gemisch von Alkyljodid und NH_3 sehr hoch, so können Spaltung der Jodide eintreten, aber auch Ausscheidung von Alkyl aus den Basen. I. $N(C_3H_7)_3 + C_3H_7Cl = C_3H_6 + N(C_3H_7)_3.HCl$. II. $N(C_4H_9)_3 + C_4H_9Cl = NH(C_4H_9)_2.HCl + 2C_4H_8$.

Die Jodide der primären Isoalkohole bilden hauptsächlich Amid-, Imid- und Nitrilbasen. Die Jodide der sekundären Alkohole liefern bereits die Nitrilbasen nur sehr

schwer, und die Jodide tertiärer Alkohole setzen sich mit Ammoniak überhaupt nicht mehr um. Das Ammoniak spaltet nämlich diese Jodide in HJ und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (HOFMANN, *B.* 7, 513; REYMANN, *B.* 7, 1290). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Isopropyljodid, β-Hexyljodid, β-Sekundäroktyljodid entstehen nur Amidbasen, und diese Amidbasen liefern, bei weiterem Behandeln mit den Jodiden der sekundären Alkohole, keine Imidbasen (JAHN, *M.* 3, 165).

Wie man sieht, ist den Jodiden der Alkoholbasen oft mehr oder weniger Jodammonium beigemengt. Durch Alkohol kann das Letztere abgeschieden werden, denn die Salze der Alkoholbasen sind — zum Unterschiede von den Ammoniaksalzen — meist in Alkohol löslich.

Geschwindigkeit der Bildung von Ammoniumbasen (MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* 5, 589). Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ verbinden sich überhaupt nicht mit Triäthylamin bei 100° und in Gegenwart von Aceton. Jodide $C_nH_{2n+1}J$ verbinden sich 6—7mal rascher mit Triäthylamin als die entsprechenden Bromide. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt die Geschwindigkeit der Einwirkung der Bromide und Jodide und erreicht bald eine Grenze. In derselben Zeit, wo sich 100 Thle. Methyljodid mit Triäthylamin verbinden, treten nur 8,8 Thle. Aethyljodid, 6 Thle. Normalpropyljodid, 1,2 Thle. Normalbutyljodid, 1 Thl. Normalheptyljodid oder Normaloktyljodid in Wechselwirkung. Es finden also genau dieselben Beziehungen statt wie bei der Aetherbildung aus Jodiden und Natriumalkoholaten. Primäre Jodide (z. B. Normalbutyljodid) verbinden sich viel rascher wie primäre Isojodide (z. B. Isobutyljodid) und diese wieder rascher als sekundäre Jodide. Tertiäre Jodide sind überhaupt keiner Anlagerung an Triäthylamin fähig.

Indifferente Lösungsmittel beeinflussen die Verbindbarkeit von Triäthylamin und Aethyljodid sehr wesentlich. Säureester, besonders aber Alkohole und Ketone, beschleunigen die Verbindbarkeit sehr bedeutend (M., *Ph. Ch.* 6, 41). Mit steigendem Molekulargewicht vermindert sich der beschleunigende Einfluss (z. B. bei Alkoholen); ungesättigte Alkohole beschleunigen mehr als gesättigte. Aromatische Verbindungen beschleunigen viel mehr als Fettkörper von gleicher Funktion; Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe mehr als die Stammsubstanzen.

Für die Reindarstellung der Basen benutzt man folgende Methoden. Das Verfahren von WÜRTZ (Zerlegen der Alkylcarbonimide durch Alkalien) eignet sich zur Bereitung von Amidbasen. Obgleich theoretisch keine anderen Basen bei dieser Reaktion auftreten sollten, so haben doch Versuche (in der Isoamylreihe — SILVA, *Bl.* 8, 363) gezeigt, dass hierbei auch Imidbasen und sogar kleine Mengen der Nitrilbasen entstehen. Es rührt dies von einem Gehalt an cyansaurem Kalium im KCN her. Jenes Salz zerfällt zum Theil in K_2CO_3 und Ammoniak, welches dann mit den Jodiden in Wechselwirkung tritt. Das Ammoniak wirkt aber auch auf ätherschwefelsaure Salze ein. Bei der Destillation von $CH_3.SO_4K$ mit kohlensaurem Ammoniak entsehen $N(CH_3)_3$ und wenig $NH_2(CH_3)$. Mit äthylschwefelsaurem Salz erhält man wesentlich Aethylamin und daneben auch höher substituirte Basen (SCHMIDT, *B.* 11, 728). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Salpetersäureester, scheinen, weil diese langsamer reagiren, vorzugsweise Amidbasen zu entstehen.

Vollkommen frei von sekundären und primären Basen und nur vermischt mit wenig NH_3 erhält man die primären Basen, durch Vermischen von (1 Mol.) Säureamid mit (1 Mol.) Brom, Zusatz von zehnprocentiger Kalilauge bis zum Gelbwerden der Lösung und Eintragen dieser Lösung in eine 30procentige Lösung von (3 Mol.) Kali. Das Gemisch wird (1/4 Stunde lang) auf 60—70° erwärmt, bis völlige Entfärbung eintritt und dann destillirt (HOFMANN, *B.* 15, 765).

Durch anhaltendes Behandeln der Basen mit Alkyljodiden entstehen schliefslich Jodide der Ammoniumbasen, und diese Endprodukte der Reaktion können daher (bei Normalalkoholen) leicht rein erhalten werden. Durch trockene Destillation der Jodide oder der freien Ammoniumbasen gewinnt man die Nitrilbasen im Zustande völliger Reinheit. Es bietet demnach nur die Abscheidung der Imidbasen besondere Schwierigkeiten. Von allgemeiner Anwendbarkeit ist hier das HOFMANN'sche Verfahren (*J.* 1862, 329) zur Trennung der Basen.

Das Produkt der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf ein Alkyljodid wird mit Aetzkali destillirt. Hierdurch bleibt die Ammoniumbase im Rückstande, während alle flüchtigen Basen überdestilliren. Zum gut gekühlten Destillat lässt man Oxalsäurediäthylester tropfen, welcher nur auf die Amid- und Imidbase einwirkt:

$$2\,C_2H_5.NH_2 + (C_2H_5)_2C_2O_4 = C_2O_2.(N.C_2H_5.H)_2 + 2\,C_2H_5.OH$$

Aethyloxamid

$$(C_2H_5)_2NH + (C_2H_5)_2C_2O_4 = N(C_2H_5)_2.C_2O_2.O.C_2H_5 + C_2H_5.OH$$

Diäthyloxaminsäureäthylester.

Durch Digeriren in geschlossenen Gefäfsen lässt sich die Reaktion beschleunigen. Nun wird die freie Nitrilbase abdestillirt und der Rückstand, nach dem Abkühlen, gepresst. Man erhält festes Aethyloxamid, das man aus heifsem Wasser umkrystallisirt und dann mit Kali destillirt: $C_2O_2(NH.C_2H_5)_2 + 2KHO = 2C_2H_5.NH_2 + K_2C_2O_4$. Der abgepresste flüssige Diäthyloxaminsäureester wird rektifizirt und dann, nach dem Waschen mit Wasser (Wallach, *A.* 184, 64), gleichfalls mit Aetzkali destillirt (Hofmann, *B.* 3, 776): $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.O.C_2H_5 + 2KHO = (C_2H_5)_2NH + K_2C_2O_4 + C_2H_5.OH$.

Zur Darstellung von Imidbasen $NHRR_1$ geht man von Benzolsulfonsäureamiden aus (Hinsberg, *A.* 265, 180). Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und einem primären Amin stellt man das Amid $C_6H_5.SO_2.NHR$ dar. Dieses wird mit verd. Kalilauge, etwas Alkohol und dann Jodid R_1J auf 100° erwärmt. $C_6H_5.SO_2.NHR + KHO + R_1J = C_6H_5.SO_2.NRK + R_1J + H_2O = C_6H_5.SO_2.NRR_1 + KJ + H_2O$. Das gebildete Amid erhitzt man mit konc. HCl auf 150°. $C_6H_5.SO_2.NRR_1 + HCl + H_2O = NHRR_1.HCl + C_6H_5.SO_2.OH$.

In einzelnen Fällen (z. B. bei Aethylamin) kann Pikrinsäure zur Trennung der Basen benutzt werden. — Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen salpetrige Säure (s. u.) ermöglicht eine Reindarstellung der Imid- und Nitrilbasen, unter Verlust der Amidbasen.

Die Nitrilbasen bilden mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche, saure Salze. Sie werden daher, aus saurer Lösung, durch gelbes Blutlaugensalz gefällt (Trennung der Nitrilbasen von den übrigen. E. Fischer, *A.* 190, 185).

Diagnose einer Base. Da der Wasserstoff im Ammoniak durch die verschiedensten Alkoholradikale vertreten werden kann, so ergiebt sich daraus eine aufserordentliche Zahl von Isomeren. So entsprechen bereits der Formel C_3H_9N nicht weniger als vier Körper:

$(CH_3)_3N$	$CH_3(C_2H_5)NH$	$CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$	$(CH_3)_2CH.NH_2$.
Trimethylamin	Methyläthylamin	Propylamin	Isopropylamin.

Die Konstitution dieser Basen ist theilweise ermittelt, sobald der Gehalt an typischem Wasserstoff in denselben bekannt ist. Ist der Körper eine Nitrilbase, so kommt ihm die erste Formel zu, für eine Imidbase ergiebt sich die zweite Formel, und nur bei einer Amidbase C_3H_9N sind wir im Zweifel, ob wir es mit Normal- oder Isopropylamin zu thun haben.

Die Amidbasen werden an folgenden Reaktionen erkannt: 1. man löst einige Centigramme der Base in Alkohol, fügt alkoholische Aetzkalilösung und dann einige Tropfen Chloroform hinzu. Beim Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isonitrils auf (Hofmann, *B.* 3, 767): $CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O$.

2. Benzolsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$ reagirt, in Gegenwart von Kalilauge, nur auf primäre und sekundäre Basen. Primäre Basen liefern hierbei in Kalilauge lösliche Amide $C_6H_5.SO_2.NHR_1$, sekundäre Basen in Kalilauge unlösliche Amide $C_6H_5.SO_2.NR_2$ (Hinsberg, *B.* 23, 2963).

3. Nur die Amidbasen lassen sich in Senföle überführen. Man löst einige Centigramme der Basen in Alkohol, giebt gleichviel CS_2 hinzu und verdampft einen Theil des Alkohols. Es entsteht das Salz einer Thiocarbaminsäure. Die rückständige Flüssigkeit wird mit nicht zu viel (H., *B.* 8, 108) einer wässerigen Sublimatlösung erwärmt, wobei der charakteristische Geruch der Senföle auftritt (Hofmann, *B.* 3, 768; 8, 107; — siehe Senföle). Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat Eisenchloridlösung benutzt (Weith, *B.* 8, 461), weil dann die Entschwefelung des gebildeten Senföls durch überschüssigen Sublimat vermieden wird.

4. Amid- und Imidbasen reagiren, schon bei gewöhnlicher Temperatur, auf Aldehyde, indem unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen:

$$CH_3(NH_2) + \underset{\text{Oenanthol}}{C_7H_{14}O} = C_7H_{14}N.CH_3 + H_2O$$

$$2(CH_3)_2NH + C_7H_{14}O = C_7H_{14}(N[CH_3]_2)_2 + H_2O.$$

Die gleiche Menge Aldehyd (Oenanthol) braucht daher zwei Moleküle einer Imidbase und nur ein Molekül einer Amidbase zur Abscheidung von je 1 Molekül Wasser. Die Menge des typischen Wasserstoffes in der Base lässt sich sehr einfach durch Titriren ermitteln. Man löst eine gewogene Menge der Base in Benzol und lässt aus einer Bürette eine Normallösung von Oenanthol in Benzol hinzutropfen, solange noch eine Abscheidung von Wassertropfen erfolgt (Schiff, *A.* 159, 158).

5. Salpetrige Säure wirkt nur auf Amid- und Imidbasen leicht ein. Erstere werden dadurch zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Alkohol und Ammoniak eintritt. $CH_3.NH_2 + H_2O = CH_3.OH + NH_3$. Dann wirkt die salpetrige Säure sekundär ein: es bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stickstoff und

Wasser zersetzt wird. In den Imidbasen tritt eine Substitution des H durch NO ein, man erhält Nitrosoderivate (GEUTHER, *A.* 128, 151): $(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2N(NO) + H_2O$. Dieses Nitrosodiäthylin ist ein indifferenter, flüssiger, flüchtiger Körper, der, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, Diäthylamin regenerirt. $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl$. Hieraus ergiebt sich folgende Trennungsmethode der Basen (HEINTZ, *A.* 138, 319). Das Gemenge der flüchtigen Basen (z. B. Mono-, Di- und Triäthylamin) wird an Salzsäure gebunden und die koncentrirte Lösung der Hydrochloride mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumnitrit destillirt. Es geht Nitrosodiäthylin über, das man, wie angegeben, auf Diäthylamin verarbeitet. Der Rückstand der Destillation liefert, beim Kochen mit Aetzkali, reines Triäthylamin. Auch durch Erhitzen mit Harnstoff werden, aus den Nitrosoderivaten, die sekundären Basen regenerirt. $2C_6H_5.N(NO).C_2H_5 + CO(NH_2)_2 = 2C_6H_5.NH.C_2H_5 + CO_2 + N_4 + H_2O$.

6. Amid- und Imidbasen liefern Nitroderivate. Man stellt diese dar durch Auflösen von Carbaminsäureestern oder alkylirten Harnstoffen in höchst koncentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* 2, 121, 343; 3, 427). $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HNO_3 = N(NO_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Man fällt die Lösung durch Wasser, löst den Niederschlag in Aether und leitet in die Lösung Ammoniakgas. $N(NO_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = N(NO_2)(CH_3)H.NH_3 + NH_2.CO_2.C_2H_5$. Es fällt ein Ammoniaksalz aus, das, beim Kochen mit Alkohol, sein Ammoniak verliert. Die Nitroderivate der Basen krystallisiren häufig; jene der Imidbasen sind unzersetzt flüchtig. Diese sind indifferent; die Nitroderivate der primären Basen verbinden sich aber mit Metalloxyden, Basen u. s. w. Durch Behandeln der erhaltenen Basen mit Jodiden resultiren die Nitroderivate der Imidbasen. $N(CH_3)(NO_2)K + CH_3J = N(CH_3)_2(NO_2) + KJ$. Die Bildung des Nitrodimethylamins erfolgt nach den Gleichungen $N(CH_3)_2.CO.NH_2 + HNO_3 = N(CH_3)_2(NO_2) + CO_2 + NH_3$ und $C_2H_3O.N(CH_3)_2 + HNO_3 = N(CH_3)_2(NO_2) + C_2H_3O.OH$.

7. Versetzt man eine Amidbase mit 2 Molekülen Brom und 2 Molekülen Kalilauge, so entsteht ein alkylirter Bromstickstoff. $CH_3.NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = CH_3.NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O$. Eine Imidbase wird bei gleicher Behandlung in Alkylenbromid und die primäre Base gespalten. Sekundäre Basen, die ein zweiwerthiges Alkoholradikal enthalten, tauschen mit Brom und Natronlauge ihr freies Wasserstoffatom gegen Brom aus (HOFMANN, *B.* 16, 559). $C_8H_{14}.NH + Br_2 + NaOH = C_8H_{14}NBr + NaBr + H_2O$.

8. Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf die Basen $C_nH_{2n+3}N$ ein und erzeugt alkylirte Sulfaminsäuren. $NH(C_2H_5)_2 + SO_3 = N(C_2H_5)_2.SO_3H$. Durch Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser wird meist aber nur eine kleine Menge der Sulfaminsäure erhalten; es entstehen gleichzeitig Syrupe (vielleicht Anhydride der Sulfaminsäuren enthaltend), welche, beim Kochen mit Barytwasser, leicht in Sulfaminsäuren umgewandelt werden können. Die Reaktion gelingt sogar mit einer tertiären Base (z. B. Triäthylamin), doch erhält man hierbei keine Säure, sondern einen krystallisirten, neutralen Anhydrokörper (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1264). $N(C_2H_5)_3 + SO_3 = N(C_2H_5)_3\langle^{SO_2}_{O}\rangle$.
Die alkylirten Sulfaminsäuren sind fest, leicht löslich in Wasser und zersetzen sich nicht beim Aufkochen mit Wasser.

Das Verhalten der Basen der Fettreihe gegen SO_3 weicht völlig ab von jenem der Basen der aromatischen Reihe, welche den Stickstoff im aromatischen Kern enthalten. Diese verbinden sich, schon mit Vitriolöl, zu Sulfonsäuren. $C_6H_5.NH_2 + SO_3 = SO_3H.C_6H_4.NH_2$. Es tritt also das Schwefelsäureanhydrid mit dem Kohlenstoff der Base in Verbindung, während bei den Basen der Fettreihe eine Anlagerung von SO_3 an den Stickstoff der Base erfolgt.

9. Ganz wie SO_3 wirkt auch Sulfurylchlorid auf die Basen ein. Wendet man Hydrochloride der Basen an, so entstehen zunächst Chloride der Sulfaminsäuren, welche, durch einen Ueberschuss an Base, in ein Amid der Sulfaminsäure übergehen. Diese Amide entstehen sofort bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf freie Basen (A. BEHREND, *A.* 222, 118). I. $NH(CH_3)_2.HCl + SO_2.Cl_2 = N(CH_3)_2.SO_2.Cl + 2HCl$. — II. $N(CH_3)_2.SO_2Cl + NH(CH_3)_2 = N(CH_3)_2.SO_2.N(CH_3)_2 + HCl$.

10. Zinkäthyl wirkt sehr lebhaft auf primäre und sekundäre Basen ein, nicht aber auf tertiäre. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung: $2NH_2R + Zn(C_2H_5)_2 = N_2H_2R_2.Zn + 2C_2H_6$ oder $2NHR_2 + Zn(C_2H_5)_2 = N_2R_4.Zn + 2C_2H_6$ (GAL, *Bl.* 39, 582).

11. Die primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich direkt mit Alkylcarbonimiden und Senfölen zu Harnstoffderivaten. $NH(CH_3)_2 + C_2H_5.NCO = NH(C_2H_5).CO.N(CH_3)_2$. In dieser Reaktion verhalten sich die Alkoholbasen ganz wie Ammoniak. Auch gegen Säureester verhalten sie sich diesem analog. So entsteht aus Essigäther und Aethylamin Aethylacetamid. $C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_2(C_2H_5) = C_2H_3O.NH(C_2H_5) + C_2H_5.OH$.

Umwandlung der primären Basen $C_nH_{2n+3}N$ in Säurenitrile $C_nH_{2n-1}N$ siehe Säurenitrile $C_nH_{2n-1}N$.

12. Ein Verfahren von allgemeinster Anwendbarkeit zur Bestimmung der Substitution in Ammoniak besteht in dem Behandeln der Basen mit Methyljodid, welches leichter als Aethyljodid einwirkt (HOFMANN). Man digerirt gleiche Moleküle der Base und Methyljodid, zerlegt das gebildete Jodid durch Aetzkali, lässt auf das Produkt wieder Methyljodid einwirken, und das so fort, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegbares Jodid erhält. Hat man in dieser Weise dreimal Methyl einführen können, so lag eine Amidbase vor u. s. w. Bei Basen mit höchstens drei Atomen Kohlenstoff ist hierdurch die Konstitution derselben erschlossen (s. S. 1113). Bei den höheren Homologen wächst natürlich die Zahl der Isomeren und damit die Schwierigkeit der Erforschung ihrer Konstitution. So giebt es acht Basen $C_4H_{11}N$: 1 Nitrilbase, 3 Imid- und 4 Amidbasen. Nach der Bestimmung des typischen Wasserstoffes in denselben bleibt noch die Ermittelung der Natur des Alkyls übrig. Es fehlt zur Zeit an einer allgemeinen Methode, welche es gestattet, die Radikale einzeln zu erkennen. Vielleicht eignet sich zu diesem Zweck der Jodwasserstoff. BERTHELOT (*J.* 1867, 347) erhielt, beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylamin mit überschüssiger Jodwasserstofflösung (spec. Gew. = 2,0) auf 280°, Methan oder Aethan, neben Ammoniak. Augenscheinlich verläuft die Reaktion in zwei Stadien: 1. $CH_3.NH_2 + HJ = CH_3J + NH_3$. — 2. $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$. — Für die Spaltung der Amidbasen eignet sich salpetrige Säure (siehe oben). — In hoher Temperatur zersetzen sich nicht blos die Haloïdsalze der Ammonium-, sondern auch die der übrigen Basen (HOFMANN, *J.* 1860, 343):

$$(C_2H_5)_3N.HCl = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2NH$$
$$(C_2H_5)_2NH.HCl = C_2H_5Cl + C_2H_5.NH_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Haloïdsalze gemischter, methylhaltiger Ammoniumbasen, verlieren bei der trocknen Destillation, eine Methylgruppe (LOSSEN, *A.* 181, 377):

$$(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2(CH_3)N + CH_3Cl$$
$$C_2H_5(CH_3)_3NCl = (C_2H_5)(CH_3)_2N + CH_3Cl.$$

Gleichzeitig erfolgen aber zuweilen auch Spaltungen in anderer Richtung (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 782). $(CH_3)_3N(C_2H_5)Cl = (CH_3)_2N(C_2H_5) + CH_3Cl = N(CH_3)_3 + C_2H_5Cl$.

Während Amid-, Imid- und Nitrilbasen unzersetzt flüchtig sind, zerfallen alle Ammoniumbasen in der Wärme, unter Bildung von Nitrilbasen.

Die Ammoniumbasen mit einerlei Alkyl (aufser Methyl) scheiden, bei der trockenen Destillation, ein Alkylen C_nH_{2n} ab. $N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O$. Tetramethyliumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ zerfällt, bei der Destillation, in Holzgeist und Trimethylamin. Enthält eine Ammoniumbase verschiedene Alkyle, darunter eine Methylgruppe, so bleibt das Methyl stets in der entstehenden Nitrilbase (HOFMANN, *B.* 14, 495). Besonders leicht erfolgt, in diesem Falle, die Abspaltung einer Aethylgruppe. $N(CH_3)(C_2H_5)_2(C_5H_{11}).OH = N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$. Zersetzung von $NH_2(CH_3)$, $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$, $NH_2(C_2H_5)$, $NH(C_2H_5)_2$, $N(C_2H_5)_3$, $NH_2(C_5H_{11})$ bei Rothgluth: A. MÜLLER, *Bl.* 45, 438.

Die Jodide der Ammoniumbasen verbinden sich direkt mit Jod zu Tri- und Pentajodiden u. s. w. (WELTZIEN, *A.* 86, 292; 91, 33). Die Tri- und Heptajodide (R_4NJ_3 und R_4NJ_7) sind rothbraun-violettbläulich, die Penta- und Enneajodide (R_4NJ_5 und R_4NJ_9) grün gefärbt (GEUTHER, *A.* 240, 72).

Geschwindigkeit der Einwirkung von CO_2 auf eine wässerige Lösung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Isoamylamin, in Gegenwart von KCl: A. MÜLLER, *Bl.* 43, 578.

Bildungswärme der Alkoholbasen: THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 321, 395.

Die Neutralisationswärme der Basen (durch HCl) sinkt vom primären bis zum tertiären Amin; dieselbe steigt (bei primären Basen) mit steigendem Molekulargewicht (COLSON, *A. ch.* [6] 19, 414).

Neutralisationswärme von	Aethylamin	= 13,40	Cal.
„ „	Diäthylamin	= 12,30	„
„ „	Triäthylamin	= 9,60	„
„ „	Propylamin	= 13,85	„
„ „	Isobutylamin	= 13,95	„
„ „	Isoamylamin	= 14,50	„

Relative Affinitätsgröfsen der organischen Basen [$NH_2.CH_3$, $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$, $NH_2.C_2H_5$, $NH(C_2H_5)_2$, $N(C_2H_5)_3$, $N(C_2H_5)_4.OH$, $NH_2.C_3H_7$, $NH_2.C_4H_9$, $NH_2.C_5H_{11}$, $NH_2.C_3H_5$, Piperidin]: OSTWALD, *J. pr.* [2] 35, 121.

Es wurde hierzu das elektrische Leitungsvermögen der Basen bestimmt (OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360). WALKER, (*Ph. Ch.* 4, 339) ermittelte das Leitungsvermögen der

Hydrochloride von Basen. LELLMANN und GROSS (*A.* 260, 279) mischten äquivalente Mengen Dimethylamidoazobenzol, HCl und Basen und ermittelten (durch das Spektrophotometer), in welchem Verhältnisse sich die Basen in die Säure getheilt hatten. In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie viel Moleküle HCl zum Dimethylamidoazobenzol gehen auf je 1 Mol. der salzsauren Base.

Ammoniak	0,00031	p-Toluidin	0,00990	o-Toluidin	0,01818
Hydroxylamin	0,00472	Dimethylanilin	0,01003	Chinolin	0,02055
α-Pikolin	0,00584	Pyridin	0,01323	m-Amidophenol	0,02138
p-Amidophenol	0,00686	o-Amidophenol	0,01444	p-Chloranilin	0,03595
Chinaldin	0,00930	Anilin	0,01565		

Wenn sich 100000 Mol. HCl mit NH_3 verbinden, gehen nur 31 Mol. HCl zum Dimethylamidoazobenzol. p-Amidophenol ist eine kräftigere Base als o-Amidophenol, und dieses wieder positiver als m-Amidophenol u. s. w.

Hydrate der Basen: PICKERING, *Soc.* 63, 138.

Nomenklatur. Die Basen $C_nH_{2n+3}N$ sind die Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Man geht vom längsten Kohlenstoffradikal aus.

$CH_3.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ — 2-Aminobutan

$CH_3.\underset{CH_3}{CH}.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ — 4-Methylamino-2-Methylbutan

1. Methylamin (Aminomethan) $CH_5N = CH_3.NH_2$. *V.* Im thierischen Oele, durch trockene Destillation der Knochen bereitet (ANDERSON, A. 88, 44). Im Kraute von Mercurialis annua oder M. perennis (REICHARDT, *J.* 1863, 457; *Z.* 1868, 734; SCHMIDT, *A.* 193, 73). In der Häringslake (TOLLENS, *Z.* 1866, 516; BOCKLISCH, *B.* 18, 1922). Im rohen Holzgeist (COMMAILLE, *J.* 1873, 686), neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *A. ch.* [5] 1, 444). In den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317). — *B.* Beim Destilliren von Methylcarbonimid oder von Methylisocyanurat mit Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 318). Entsteht in kleiner Menge aus Methyljodid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 79, 19). Bringt man trockenes NH_3 und CH_3Cl, in der Kälte, unter einem Druck von 25 Atmophären zusammen, so entstehen nur Methylamin und NH_4Cl; eine alkoholische Lösung von NH_3 und $CHCl_3$ liefert, beim Stehen in der Kälte, NH_4Cl und $N(CH_3)_4Cl$ (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 499). Beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf 300° (BERTHELOT, *J.* 1852, 551). Erhitzt man Salmiak mit der sechsfachen Menge Holzgeist auf 285°, so entstehen Trimethylamin und Tetramethyliumchlorid (WEITH, *B.* 8, 458). Noch leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *Bl.* 24, 121). Aus Holzgeist und Chlorzinkammoniak bei 200—220° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 639). Beim Erhitzen von Morphin (WERTHEIM, *A.* 73, 210), Codeïn (ANDERSON, *A.* 77, 374), Kreatin und Sarkosin (DESSAIGNES, *J.* 1855, 731) mit festem Aetzkali, oder von Glycin mit Baryumoxyd (CAHOURS, *A.* 109, 28). Bei der Einwirkung von Chlor auf Kaffeïn (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435) oder Theobromin (ROCHLEDER, HLASIWETZ, *J.* 1850, 437). Beim Behandeln von Chlorpikrin mit Eisenfeile und Essigsäure (GEISSE, *A.* 109, 282). Aus Methylnitrat und NH_3 (JUNCADELLA, *A.* 110, 255). Aus Blausäure, Zink und Schwefelsäure (MENDIUS), oder beim Ueberleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf 110° erhitzt ist (DEBUS, *A.* 128, 200). Aus Acetamid mit Brom nnd Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 765). Beim Faulen von Fischen (BOCKLISCH, BRIEGER, *Ptomaïne*, III, 62). — *D.* Aus Chlorpikrin mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* 184, 51). — Aus Methylnitrat und Ammoniak (JUNCADELLA [1859] *C. r.* 48, 342; LEA, *J.* 1862, 327). Man erhitzt (gleiche Moleküle) Methylnitrat und Ammoniak (in Holzgeist gelöst) auf 100°, zerlegt das Produkt mit Natron, bindet die freien Basen an HCl und behandelt die getrockneten salzsauren Salze mit absolutem Alkohol. Die in Lösung gegangenen Salze werden durch NaOH zerlegt, die freien Basen an H_2SO_4 gebunden und die bei 110° getrockneten Sulfate mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierdurch gehen Di- und Trimethylaminsalz und nur sehr wenig Monomethylaminsulfat in Lösung. Das zurückbleibende Methylaminsulfat zerlegt man mit Kali und behandelt das freie Methylamin, in wässeriger Lösung bei 0°, mit (1 Molekül) Oxaläther. Das gebildete Dimethyloxamid löst man in heifsem Wasser und filtrirt, sobald den Nadeln des Dimethyloxamids Körner von Oxamid sich beimengen (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 324). Frisch gefälltes, noch feuchtes Magnesiumphosphat absorbirt NH_3, aber kein $CH_3.NH_2$ u. s. w. (QUANTIN, *Bl.* [3] 9, 64). Man filtrirt nach 24 Stunden und destillirt das Filtrat mit Kalk. Das Platindoppelsalz des Trimethylamins löst sich in absol. Alkohol, jene des Methyl- und Dimethylamins nicht. — Man versetzt, in der Kälte, eine Mischung von 1 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom mit zehnprocentiger Kalilauge bis

zum Gelbwerden der Flüssigkeit und gießt diese dann langsam in eine 30 procentige Lösung von 3 Mol. Kali, so dass das Gemisch stets 60—70° zeigt. Man digerirt bei dieser Temperatur, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist, und destillirt dann das Methylamin ab. Dasselbe enthält nur noch wenig NH_3 beigemengt (HOFMANN, *B.* 15, 765; vgl. *B.* 18, 2741). — Verarbeitung und Scheidung von rohem, käuflichem Methylamin: A. MÜLLER, *Bl.* 42, 202.

Stark ammoniakalisch riechendes Gas. Siedep.: —6° bis —5,5°; spec. Gew. = 0,699 bei —10,8°; raucht stark an der Luft (HOFMANN, *B.* 22, 701). Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig. Kritische Temperatur 155°; kritischer Druck 72 Atmosphären (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Verbrennungswärme (bei 18°) = 258,320 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 134); = 256,900 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Neutralisationswärme des Methylamins durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215. Bildungswärme = —5,5 Cal. (PETIT, *Bl.* 50, 686). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360. Leicht entzündlich; brennt mit gelber Flamme. Zerfällt bei Rothgluth in NH_3, HCN, H und CH_4. Entzündet man eine wässerige Lösung von Methylamin, so hält der Rückstand Blausäure. 1 Vol. Wasser löst bei 12,5° 1150 Vol. und bei 25° 959 Vol. Methylamin. Diese Lösung reagirt wie Ammoniaklösung: sie bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit salzsaurem Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, verbindet sich mit Platinchlorür zu einer grünen Verbindung ($PtCl_2.2CH_3.NH_2$ — dem „grünen Salz" von MAGNUS entsprechend). Bringt man wasserfreies Methylamin und CH_3Cl, in der Kälte, unter starkem Druck zusammen, so entstehen salzsaures Methylamin und $N(CH_3)_4Cl$ (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 501). — Verhalten des Methylamins: LEA, *J.* 1862, 327.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 320. Die Salze des Methylamins sind meist sehr leicht löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol. — $CH_3.NH_2.HCl$. Große, zerfließliche Blätter. Unlöslich in $CHCl_3$ (ROMBURGH, *R.* 3, 399). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.HgCl_2$. Monokline Krystalle; — $CH_3.NH_2.HCl.HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $(CH_5N.HCl)_4.RhCl_3$. Dünne, dunkelgranatrothe Prismen (VINCENT, *J. pr.* [2] 33, 208). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PdCl_2$; — $(CH_3.NH_2)_2.PdCl_2 + H_2O$ (?) (LEA). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.JrCl_4$. Tiefbraunrothe, sehr kleine, hexagonale Tafeln (VINCENT, *Bl.* 43, 154). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, hexagonale (LÜDECKE, *J.* 1880, 511) Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 1,97 bis 2,14 Thle. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PtBr_4$. Glänzende, zinnoberrothe Krystalle (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 89). — $(CH_3.NH_2)_2.PtCl_2 = Pt(CH_5N.CH_5N.Cl)_2.PtCl_2$. Grünes Pulver (WÜRTZ). Krystallisirt, aus heißer, sehr verd. HCl, in langen, graugrünen, dünnen Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 531). Die salzsaure Lösung scheidet, an der Luft, einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Chlorplatindimethylaminchlorid $Cl_2.Pt(CH_5N.CH_5N.Cl)_2$ aus (J.). Das Salz $(CH_3.NH_2)_2.PtCl_2$ liefert, beim Erhitzen mit Methylamin, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer lösliche Salz $(CH_3.NH_2)_4.PtCl_2$ (WÜRTZ). — Platosomethylaminbromid $Pt(CH_5N.Br)_2$. *B.* Man verdunstet die Lösung des Salzes $(CH_3.NH_2)_2.PtCl_2$ in wässerigem Methylamin etwas und dampft dann wiederholt mit HBr ab (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 531). — Gelbe, kurze Prismen. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $CH_3.NH_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). Krystallisirt auch wasserfrei in monoklinen Formen (TOPSOË). — $CH_3.NH_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser (SCH.). — $CH_3.NH_2.HBr$. Blätter. — $5(CH_3.NH_2.HJ) + 3BiJ_3$. Zinnoberrother Niederschlag (KRAUT, *A.* 210, 312); — $3(CH_3.NH_2.HJ) + 2BiJ_3$. Krystallinischer Niederschlag (KRAUT). — $CH_3.NH_2.HNO_3$. Zerfließliche, geradrhombische Prismen. Schmelzp.: 99—100° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $(CH_3.NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). — $N(CH_3)H_3.SO_4.CH_3$. Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). — $2CH_5N + H_2Ur_2O_7$. Hellgelber, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). — $CH_3.NH_2.HVdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 692). Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (DITTE, *J.* 1887, 567). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CH_3(NH_2) + 2HVdO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (DITTE). — $(CH_3.NH_2)_2O.3Vd_2O_5 + 3H_2O$ (BAILEY). Krystallisirt mit $1H_2O$ in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 232). — $CH_5N.Vd_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Prismen (DITTE). — $(CH_3.NH_2)_2.H_2CO_3$. Krystalle. — Trimethylacetat $CH_5N.2C_5H_{10}O_2$. Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81°; Siedep.: 173—175° (i. D.) bei 750 mm (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 239). Sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Holzgeist, wenig in Ligroïn. — Oxalat $(CH_3.NH_2)_2.C_2H_2O_4$. Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80).

Methyldichloramin $CH_3.NCl_2$. *D.* Wie Aethyldichloramin (KÖHLER, *B.* 12, 771). — Goldgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 59—60°. Reizt stark zu Thränen. Wird von warmem Wasser nicht zersetzt.

Methyldibromamin $CH_3.NBr_2$. *D.* Durch Einwirkung von Brom und Kali auf salzsaures Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 767). — Aeufserst stechend riechende Flüssigkeit. Wird von Salzsäure allmählich in Methylamin zurück verwandelt.

Methyldijodamin $CH_3.NJ_2$ entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Methylaminlösung (WÜRTZ). — *D.* Man versetzt salzsaures Methylamin mit einer Lösung von Jod in KJ und dann mit Natronlauge (RASCHIG, *A.* 230, 222). — Granatroth. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion. Zersetzt sich bald, auch unter Wasser. Ammoniak wirkt nach folgender Gleichung ein: $CH_3.NJ_2 + NH_3 = NHJ_2 + NH_2.CH_3$. Bei mehrtägigem Stehen mit Kalilauge entweicht Methylamin. $3CH_3.NJ_2 + 6KOH = 3NH_2.CH_3 + 2KJO_3 + 4KJ$.

Methylnitramin $CH_4N_2O_2 = CH_3.NH(NO_2)$. *B.* Man löst (1 Thl.) Methylcarbaminsäuremethylester $NH(CH_3).CO_2.CH_3$ in (5 Thln.) höchst koncentrirter Salpetersäure, giefst die Lösung in Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. In die ätherische Lösung wird Ammoniakgas eingeleitet, der entstandene Niederschlag mit Aether gewaschen und dann mit Alkohol gekocht (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 354). Aus s-Dinitrodimethyloxamid und NH_3 (FR., KL., *R.* 8, 295). — Lange, flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. Reagirt stark sauer. — $K.CH_3N_2O_2$. Feine Nadeln. Explodirt heftig beim Erhitzen oder durch Schlag.

s-Dimethylsulfamid $C_2H_8N_2SO_2 = SO_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von SO_2Cl_2 in absolutem Aether in eine Lösung von Methylamin in absolutem Aether (FRANCHIMONT, *R.* 3, 418). Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann vom Salmiak ab und verdunstet die ätherische Lösung, giebt zum Rückstand etwas Wasser und schüttelt die wässerige Lösung wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt Dimethylsulfamid. — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 78°. Schmeckt süfs. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn, etwas löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit HCl. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Dinitrodimethylsulfamid $C_2H_6N_4SO_6 = SO_2(N.CH_3.NO_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. s-Dimethylsulfamid in 10 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* 3, 419). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Stark glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 90°. Verpufft bei etwa 160°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether und Ligroïn, reichlich löslich in heifsem Alkohol.

Methylamin und Aldehyde.

Methylthioformaldin s. S. 914.

Methylthialdin s. S. 919.

Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$. *V.* In der Häringslake (BOCKLISCH, *B.* 18, 1924). *B.* Aus Methyljodid und Ammoniak, neben $N(CH_3)_4J$ u. s. w. (HOFMANN, *J.* 1862, 329). Bei der Destillation von saurem schwefligsauren Aldehydammoniak mit Aetzkalk entsteht eine kleine Menge Dimethylamin (PETERSEN, *A.* 102, 317). Durch Kochen von 2 Thln. salzsaurem Nitrosodimethylanilin $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ mit 90 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) (BAEYER, CARO, *B.* 7, 964 und *B.* 8, 616). $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2NH + C_6H_4(NO).OH$ (Nitrosophenol). Bei der Fäulniss von Fischen (BOCKLISCH, *B.* 18, 87). — *D.* Um salzsaures Dimethylamin von beigemengtem Salmiak zu befreien, behandelt man es mit $CHCl_3$, in welchem Salmiak unlöslich ist (R. BEHREND, *A.* 222, 119). — Siedep.: 7,2—7,3°; spec. Gew. = 0,6865 bei —5,8° (HOFMANN, *B.* 22, 701). Kritische Temperatur = 163°; kritischer Druck = 56 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig. Verbrennungswärme (bei 18°) = 420,460 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 135); = 426,000 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Neutralisationswärme durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 363. Bringt man wasserfreies Dimethylamin und CH_3Cl, in der Kälte, unter Druck zusammen, so entstehen salzsaures Dimethylamin und $N(CH_3)_4Cl$ (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 502). Verbindet sich mit Sulfurylchlorid zu Dimethylsulfaminsäurechlorid $N(CH_3)_2.SO_2.Cl$ und zu dem Dimethylamid $[N(CH_3)_2]_2SO_2$. Verbindet sich mit Aceton zu Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$. Liefert mit $COCl_2$ Chlorameisensäuredimethylamid $ClO.N(CH_3)_2$. Brom, in eine wässerige Dimethylaminlösung eingetragen, wirkt zunächst nach der Gleichung: $2NH(CH_3)_2 + Br_2 + H_2O = NH(CH_3)_2.HBrO + NH(CH_3)_2.HBr$. Durch überschüssiges Brom wird das Tribromid $N(CH_3)_2Br_3$ gefällt (RASCHIG, *B.* 18, 2250). Dimethylaminnitrat, von schwachsaurer Reaktion, liefert bei 170°: CO_2, Nitrosodimethylamin und etwas Ameisensäure. Das vollkommen neutrale Salz explodirt beim Erhitzen (ROMBURGH, *R.* 5, 247). Reaktionen des Dimethylamins: VINCENT, *Bl.* 33, 156. — Salzsaures Dimethylamin löst sich leicht in $CHCl_3$ (BEHREND, *B.* 15, 1611),

(Unterschied vom Methylaminsalz.) — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $(CH_3)_2.NH.HCl.2HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.5HgCl_2$. Trikline Krystalle (TOPSOË). — $[(CH_3)_2NH.HCl]_2.SnCl_4$. Grofse, trimetrische Tafeln (HJORTDAHL, *J.* 1882, 474). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_3.CuCl_2$. Zerfliefslich (TOPSOË). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.CuCl_2$. Trimetrische (?) Krystalle (TOPSOË). — $(CH_3)_2.NH.HCl.CuCl_2$. Monokline Krystalle (T.). — $(C_2H_7N.HCl)_3.RhCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Dunkelrothe, orthorhombische (FRIEDEL, *Bl.* 44, 514) Prismen (VINCENT, *J. pr.* [2] 33, 208). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.IrCl_4$. Braunrothe, trimetrische Prismen (VINCENT, *Bl.* 43, 154). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rhombische Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1880, 512; TOPSOË, *J.* 1883, 618). Dimorph; krystallisirt in zwei rhombischen Formen (HJORTDAHL; NEGRI, *G.* 22 [2] 519). — $(CH_3)_2.NH.HCl.AuCl_3$. Grofse gelbe, glänzende, monokline Tafeln (HJORTDAHL; TOPSOË). — $NH(CH_3)_2.HBr$ (RASCHIG). — Tribromid $C_2H_{10}Br_3NO_2 = N(CH_3)_2Br_3 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, erhalten durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine wässerige Dimethylaminlösung (RASCHIG, *B.* 18, 2249). Zersetzt sich bei 60° unter Abgabe von Brom. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Salzsäure. Löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Entwickelt mit NH_3 Stickstoff. Zersetzt sich, beim Abdampfen mit Salzsäure, nach der Gleichung: $N(CH_3)_2Br_3 + 2HCl = NH(CH_3)_2.HCl + 3Br + Cl$. — $[(CH_3)_2.NH.HBr]_2.PtBr_4$. Braunrothe, in Wasser schwer lösliche, trimetrische Nadeln (HJORTDAHL). — $[(CH_3)_2.NH.HJ]_5.3BiJ_3$; — $[(CH_3)_2.NH.HJ]_3.2BiJ_3$ (KRAUT, *A.* 210, 314). — $(CH_3)_2NH.HNO_3$. Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 73—74° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). Sehr löslich in absolutem Alkohol. — $2C_2H_7N + SiFl_4$. Unbeständiges Pulver (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 177); — $3C_2H_7N.2SiFl_4$. Zerfliefsliches Pulver; sublimirbar (C., J.). — $(CH_3)_2.NH.HVdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 693). — $[(CH_3)_2.NH_2]_2O.3Vd_2O_5 + 4H_2O$ (BAILEY). — $2C_2H_7N + H_2Ur_2O_7$. Hellkanariengelber, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220).

Joddimethylamin $C_2H_6JN = N(CH_3)_2J$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Dimethylamin mit einer Lösung von Jod in KJ und dann mit Natronlauge (RASCHIG, *A.* 230, 223). — Schwefelgelber, unbeständiger Niederschlag. Liefert mit Ammoniak $NJ_3.NH_3$. Kalilauge bewirkt Zerlegung in Dimethylamin, KJ und KJO_3.

Nitrosodimethylamin $C_2H_6N_2O = (CH_3)_2N.NO$. *D.* Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 200 g salzsaurem Dimethylamin in 100 g H_2O wird allmählich mit einer heifsen Lösung von 180 g $NaNO_2$ in 200 g Wasser versetzt und dann fast zur Trockne destillirt. Das Destillat säuert man mit H_2SO_4 an und destillirt. Durch Zusatz von K_2CO_3 zum Destillat wird das freie Nitrosodimethylamin abgeschieden (RENOUF, *B.* 13, 2170). Entsteht auch beim Erhitzen von (schwach sauer reagirendem) Dimethylaminnitrat auf 170° (ROMBURGH, *R.* 5, 248). — Gelbliches Oel. Siedep.: 148,5° bei 724 mm (G.); 153° (i. D.) bei 774 mm (ROMBURGH). Reagirt alkalisch. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in salpetrige Säure und Dimethylamin. — $C_2H_6N_2O.HCl$. Scheidet sich beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base aus. Nadeln; wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

Nitrodimethylamin $C_2H_6N_2O_2 = N(CH_3)_2(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen des Nitrates von a-Dimethylharnstoff $NH_2.CO.N(CH_3)_2$ in höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, *R.* 2, 123; 3, 224). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Entsteht ebenso aus Dimethylacetamid und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (FRANCHIMONT, *R.* 2, 343) oder besser durch Auflösen von Sulfophenyldimethylamid $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (ROMBURGH, *R.* 3, 9). Beim Erhitzen von Methylnitramin $CH_3.NH.NO_2$ mit alkoholischem Kali und CH_3J (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 355). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 57—58°. Siedep.: 187°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol. Liefert, bei der Reduktion mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub, Dimethylhydrazin und etwas Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 427).

Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$. *V.* In den Blättern von Chenopodium vulvaria (DESSAIGNES, *J.* 1851, 481), in den Blüthen von Crataegus Oxyacantha (WICKE, *A.* 91, 121), in der Häringslake (WERTHEIM, *J.* 1851, 480; WINKELES, *A.* 93, 311), im Leberthran (?—WINKLER, *J.* 1852, 553), im Kalbsblute (DESSAIGNES, *J.* 1857, 382), im Menschenharn (DESSAIGNES, *A.* 100, 218), im Thieröle (ANDERSON, *A.* 80, 51). — *B.* Bei der Einwirkung von Methyljodid auf NH_3, Methylamin und Dimethylamin (HOFMANN, *A.* 79, 16). Bei der Destillation von Tetramethyliumhydrat (HOFMANN, *A.* 93, 325). Bei der Destillation von Narkotin (WERTHEIM, *A.* 73, 208) oder Codeïn (ANDERSON, *A.* 77, 376) mit Kali. Bei der Fäulniss von Hefe (A. MÜLLER, *J.* 1857, 402; HESSE, *J.* 1857, 403), Weizenmehl (SULLIVAN, *J.* 1858, 231) und von Fischen (BOCKLISCH, BRIEGL, *Ptomaine* III, 46). Bei der trocknen Destillation von Rübenmelasse wird viel $(CH_3)_3N$ gebildet (VINCENT, *Bl.* 27, 150). — *D.* Man reinigt das käufliche Trimethylamin (aus Melassenschlempe) durch Darstellung des Platindoppelsalzes (EISENBERG, *B.* 13, 1669). — Man neutralisirt das rohe,

käufliche Trimethylamin mit H_2SO_4, verdunstet die Lösung zum Syrup und giebt dann das mehrfache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Dadurch wird nur Monomethylaminsulfat gefällt. Die in Lösung gegangenen Basen trennt man durch Oxaläther (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 299). Siehe auch Methylamin. — Am raschesten erhält man reines Trimethylamin durch Destillation von Tetramethyliumhydrat (SCHMIDT, *A.* 267, 267). — Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig. Fischartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 3,2—3,8°; spec. Gew. = 0,662 bei —5,2° (HOFMANN, *B.* 22, 703). Kritische Temperatur = 160,5°; kritischer Druck = 41 Atm. (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220; VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Verbrennungs- und Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 246. 577,600 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Neutralisationswärme durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 364. In Wasser sehr leicht löslich. Trimethylamin, im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Dimethyldimethylendiamin $(CH_2)_2(CH_3)_2N_2$, Ammoniak, Cyan u. s. w. (ROMENY, *B.* 11, 835). Trimethylamin verbindet sich mit CS_2 zu $N(CH_3)_3.CS_2$. Reaktionen des Trimethylamins: VINCENT, *Bl.* 27, 194. Das Trimethylamin ist eine schwächere Base als Mono- oder Dimethylamin.

Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei 285° in Methylaminsalz, Trimethylamin und Methylchlorid. $3N(CH_3)_3.HCl = N(CH_3)H_2.HCl + 2N(CH_3)_3 + 2CH_3Cl$. Bei 300° tritt freies Ammoniak auf, und bei 305° wird noch mehr NH_3 und CH_3Cl gebildet. (Darstellung von Methylchlorid) (VINCENT, *Bl.* 30, 187). Bromwasserstoffsaures (und ebenso jodwasserstoffsaures) Trimethylamin zerfällt bei 300° in CH_3Br, NH_3, $N(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_4Br$. — $N(CH_3)_3.HCl.CdCl_2$. Feine Nadeln oder gröfsere, trimetrische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (HJORTDAHL, J. 1882, 475). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618); — $N(CH_3)_3.HCl.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_3.HCl.2HgCl_2$. Trikline Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_3.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.SnCl_4$. Leicht lösliche Würfel oder Oktaëder (HJORTDAHL). — $(C_3H_9N.HCl)_3.RhCl_3 + 4^1/_2 H_2O$. Granatrothe Prismen; leicht löslich in Wasser (VINCENT, *J. pr.* [2] 33, 208). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.IrCl_4$. Braunrothe Oktaëder (VINCENT, *Bl.* 43, 154). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.PtCl_4$. Reguläre, orangefarbene Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1880, 512; TOPSOË, *J.* 1883, 618). Zersetzt sich bei 240—245° (KNORR, *B.* 22, 184). 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,0293 g Salz. Das Salz ist in absolutem Alkohol löslicher als das Dimethylaminplatinsalz, und dieses wiederum leichter als das Monomethylamindoppelsalz (EISENBERG, *A.* 205, 139). — $N(CH_3)_3.HCl.CuCl_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $N(CH_3)_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe, monokline Krystalle (HJORTDAHL; TOPSOË). Schmelzp.: 220° (ZAY, *G.* 13, 420); zersetzt sich bei 253° (KNORR, *B.* 22, 184). Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol (HESSE, *J. pr.* 71, 480). — $N(CH_3)_3.HBr.CdBr_2$. Grofse, glasglänzende, sechsseitige, hexagonale Prismen (HJORTDAHL). — $[N(CH_3)_3.HBr]_2.PtBr_4$. Kubooktaëder oder Hexaëder (TOPSOË). — $C_3H_9N.HJ.J_4$. Niederschlag (WEISS, SCHMIDT, *A.* 267, 257). — $C_3H_9N.ClJ$. Nadeln. Schmelzp.: 77° (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] 7, 74). — $C_3H_9N.ClJ.HCl$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 159°. — $[N(CH_3)_3.HJ]_5.3BiJ_3$; — $[N(CH_3)_3.HJ]_3.2BiJ_3$. Karminrothe, glänzende, sechsseitige Säulen (KRAUT, *A.* 210, 316). — $C_3H_9N.HJ.CO.PtJ_2$. Orangegelbe Tafeln. Schmelzp.: 95° (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2435). — $N(CH_3)_3.HNO_3$. Lange Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 153° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $(N[CH_3]_3H).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dem Kalialaun gleiche Krystalle. Schmelzp.: 100° (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — $2C_3H_9N + H_2Ur_2O_7$. Hellgelber, gelatinöser Niederschlag. — $3[N(CH_3)_3]_2O.5Vd_2O_5 + 7H_2O$ (BAILEY, *Soc.* 45, 694). — Oxalat $N(CH_3)_3.C_2H_2O_4$. Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375).

Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff. $N(CH_3)_3.CS_2$. *B.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Theilen CS_2 und Alkohol (BLEUNARD, *Bl.* 33, 13). — Farblose Nadeln (rhombische Krystalle). Schmelzp.: 125°. Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in absolutem Alkohol, CS_2, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Koncentrirte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und CS_2. — $(CH_3)_3N.CS_2.HCl$. — $2(CH_3)_3N.CS_2 + 3HCl$. — $2(CH_3)_3.NCS_2 + H_3PO_4$.

Tetramethyliumjodid $C_4H_{12}NJ = (CH_3)_4NJ$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Methyljodid (HOFMANN, *A.* 79, 16). Weil das Jodid in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so wird es (durch Umkrystallisiren aus Wasser) leicht rein erhalten. Trimethylamin verbindet sich leicht mit CH_3Cl zu $N(CH_3)_4Cl$ (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 502). Auch bei der Einwirkung von Methylnitrat (Methylbromid oder Methyljodid) auf eine Lösung von Methylamin (und Dimethylamin) in Holzgeist bei 100°, entsteht nur sehr wenig Di- und Trimethylamin, dafür aber, in ansehnlicher Menge, Tetramethyliumnitrat (Darstellung dieser Ammoniumbase mit Methylnitrat

und Methylamin: DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 331). Leitet man Ammoniakgas in ein abgekühltes Gemisch aus 10 Vol. Methylnitrat und 1 Vol. Holzgeist, so entsteht sehr viel $N(CH_3)_4.NO_3$; ebenso beim Erhitzen von (1 Mol.) $NO_3.CH_3$ mit 1 Mol. konc. wässerigem NH_3, im Rohr (DUVILLIER, MALBOT, *A. ch.* [6] 10, 285). — Darstellung von $N(CH_3)_4Br$: SCHMIDT, *A.* 267, 265. — Quadratische Prismen. Spec. Gew. = 1,829 (OWENS); 1,841 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Giebt mit Silberoxyd das freie Tetramethyliumhydrat $(CH_3)_4N(OH)$. Dieses bildet eine feine, krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Holzgeist und Trimethylamin zerfällt (HOFMANN, *B.* 14, 494). Ebenso verhalten sich die Salze beim Erwärmen (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 634). $(CH_3)_4N.C_2H_3O_2 = (CH_3)_3N + C_2H_3O_2.CH_3$; — $(CH_3)_4N.HCO_3 = (CH_3)_3N + CH_3.OH + CO_2$.

$(CH_3)_4N.Fl + H_2O$. Strahlig-krystallinisch (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 627). Zerfällt, beim Erhitzen im Vakuum auf 180°, in CH_3Fl und $(CH_3)_3N$. — $(CH_3)_4NCl$. Zerfliefslich (LAWSON, COLLIE). Zerfällt oberhalb 360° in $(CH_3)_3N$ und CH_3Cl. — $[N(CH_3)_4Cl]_2.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). — $N(CH_3)_4Cl.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_4Cl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $((CH_3)_4N.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Oktaëder. — $[N(CH_3)_4Cl]_2.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_4Cl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË). — $(CH_3)_4N.Br$. Blättchen (DUVILLIER, BUISINE). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 55,26 Thle. (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 625). Sublimirt oberhalb 360°. — $[N(CH_3)_4Br]_2.PtBr_4$. Reguläre Oktaëder (TOPSOË). — $(CH_3)_4NJ_3$. Dunkelviolette, rhombische Krystalle (WELTZIEN, *A.* 99, 1). — $(CH_3)_4NJ_5$. Dunkelgrüngraue, metallglänzende, monokline (RAMMELSBERG; SCHABUS; LÜDECKE, *A.* 240, 92) Krystalle. Schmelzp.: 130° (GEUTHER, *A.* 240, 68). Ammoniak wirkt ein unter Bildung von $(CH_3)_4NJ_3.NHJ_2$, einem dunkelgrünen oder braunschwarzen Körper, der bei starkem Reiben explodirt (STAHLSCHMIDT, *J.* 1863, 403). — $(CH_3)_4NJ_7$. Metallgrüne Blättchen; Schmelzp.: 110° [(GEUTHER, *A.* 240, 68); trimetrische (?) Krystalle (LÜDECKE, *A.* 240, 85). Methyljodid wirkt auf NJ_3 ein. Setzt man dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man das $(CH_3)_4NJ_5$ und die Verbindung $(CH_3)_4NJ + 2CHJ_3$ in rothen Krystallen, welche, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in gelbe Nadeln übergehen. $2NJ_3 + 9CH_3J = 2(CH_3)_4NJ_5 + 2HJ + CHJ_3$. — $2NJ_3 + 3CH_3J = 3CHJ_3 + 2NH_3$. Die Verbindung entsteht auch direkt aus Jodoform und Tetramethyliumjodid. Sie ist in Wasser unlöslich und wird, beim Kochen damit, in ihre Bestandtheile zerlegt. — $(CH_3)_4NCl.JCl_3$. Gelb, entsteht aus $(CH_3)_4N.JO_3$ und HCl (WELTZIEN). Leitet man Chlor in eine Lösung von $(CH_3)_4NJ$, so entsteht erst das Pentajodid, dann aber gelbes $(CH_3)_4NCl.JCl_2$, welches, beim Umkrystallisiren aus Wasser, quadratische Plättchen von $(CH_3)_4NCl.JCl$ bildet. Dasselbe Chlorid $N(CH_3)_4J.Cl_2$ entsteht beim Erwärmen des Jodids $N(CH_3)_4J$ im Chlorstrome (DOBBIN, MASSON, *Soc.* 49, 849). Entsteht auch aus $N(CH_3)_4Br$ und ClJ (D., M.). Aus $N(CH_3)_4Cl$, KJO_3 und HCl (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 124). — Gelbe, federartige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 216—220° (D., M.); 226—230° (Z., L.) unter Zersetzung. — $N(CH_3)_4J.Br_2$. *B.* Aus dem Jodid und trocknem Brom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* 49, 848). — Dunkelorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Absorbirt 2 Mol. trocknes NH_3; das Additionsprodukt verliert, an der Luft, allmählich alles NH_3. — $(CH_3)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, *A.* 107, 223). — $2(CH_3)_4NJ + 3HgJ_2$ (RISSE). — $3[(CH_3)_4NJ] + 2BiJ_3$. Zinnoberrother, amorpher Niederschlag (KRAUT, *A.* 210, 316). — $(CH_3)_4N.NO_3$. Sehr grofse Blätter (aus heifsem Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser; löslich bei 11° in 30,5 Thln. Alkohol (von 94%), viel leichter in kochendem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE). — $[(CH_3)_4N]_2SO_4$ (bei 160°). Sehr zerfliefslich. Schmilzt bei 280° und zerfällt bei 290° nach der Gleichung: $[(CH_3)_4N]_2SO_4 = (CH_3)_3N + CH_3O.SO_2.ON(CH_3)_4$ (LAWSON, COLLIE). — $[(CH_3)_4N]_2.CrO_4$. Hellgelbe, trimetrische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (HJORTDAHL, *J.* 1882, 475) — $[N(CH_3)_4]_2Cr_2O_7$. Rothgelbe, trimetrische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $N(CH_3)_4.VdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 693). — Das Pikrat des Tetramethyliums schmilzt bei 312—313° (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Cyanid $N(CH_3)_4.CN$. Breite, dünne Prismen. Verflüchtigt sich bei 225—227°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol (THOMPSON, *B.* 16, 2339; CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2742). Selbst die schwächsten Säuren scheiden Blausäure ab. — $N(CH_3)_4.CN + AgCN$. Lange, sehr feine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Säuren, unter Bildung von AgCN und HCN, zerlegt. Zerfällt bei der trocknen Destillation in AgCN, $N(CH_3)_3$, $CH_3.CN$ und $CH_3.NC$. — Cyaneisendoppelsalze s. Ferro- und Ferricyanwasserstoff.

Jodmethyltrimethyliumjodid $(CH_2J)N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Methylenjodid CH_2J_2 und Trimethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 376). — Nadeln; wird von NH_3 oder $N(CH_3)_3$ nicht

verändert. Silberoxyd erzeugt die Base $CH_2J.N(CH_3)_3.OH$, welche, beim Kochen mit überschüssigem Ag_2O, in $OH.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ übergeht. — $[CH_2J.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Tafeln.

2. Aethylamin (Aminoäthan) $C_2H_7N = C_2H_5.NH_2$. *B.* Aus Aethylcarbonimid (oder Aethylisocyanurat) und Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 325). Aus Aethylbromid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 74, 159). Wasserfreies NH_3 wirkt, selbst unter Druck, nicht auf C_2H_5Cl; in Gegenwart von Alkohol erfolgt langsam Einwirkung (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 503). Bei der Fäulniss der Hefe (HESSE, *J.* 1857, 403) und des Weizenmehls (SULLIVAN, *J.* 1858. 231). Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf 300—400° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 63; WEITH, *B.* 8, 458). Entsteht leichter, aber neben viel Di- und Triäthylamin, aus Weingeist und Chlorzinkammoniak bei 260°, neben Aethylen (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 637). Bei der trockenen Destillation von Alanin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 101, 297). Aus Acetonitril mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (MENDIUS, *A.* 121, 142). Findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317). Aethyljodid und weißer Präcipitat $NHgH_2Cl$ liefern die ganze Reihe der Aethylbasen (SONNENSCHEIN, *A.* 101, 20). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Baryum) und alkoholischem NH_3 bei 120° (ERLENMEYER, CARL, *J.* 1875, 617; vgl. KÖHLER, *B.* 11, 1926). Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird etwas Aethylamin gebildet (KÖHLER, *B.* 11, 2093). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylidenphenylhydrazin mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1926). — *D.* Man erhitzt 1 Vol. Salpeteräther $C_2H_5.NO_3$ mit 3 Vol. alkoholischem Ammoniak zwölf Stunden lang auf 100°. Die freien Basen werden vom Ammoniak durch Neutralisiren mit Schwefelsäure (oder Salzsäure — HEINTZ, *A.* 127, 43) und Ausziehen mit Alkohol getrennt. Man zerlegt die Sulfate mit Aetznatron und bindet die Basen an Pikrinsäure. Erst krystallisirt das Pikrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, hierauf dasjenige des Aethylamins in kurzen, braunen Prismen. Beide Pikrate sind in kaltem Wasser wenig löslich. Zuletzt schießt das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Diäthylamins an (LEA, *J.* 1861, 493). — Das bei der Chloralbereitung als Nebenprodukt gewonnene Aethylchlorid wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol von 95%, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt vom Salmiak ab, destillirt das freie Ammoniak und den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Natron. In den erhaltenen Basen wiegt das Diäthylamin vor (HOFMANN, *B.* 3, 109, 776). Daneben entsteht auch viel Aethylamin (DUVILLIER, BUISINE). Man neutralisirt das Produkt mit HCl, filtrirt vom Salmiak, scheidet aus dem Filtrat die freien Basen ab und bindet diese an H_2SO_4. Durch Behandeln der Sulfate mit starkem Alkohol entfernt man die letzten Spuren NH_3, dann werden die Sulfate durch NaOH zerlegt, die freien Basen in Wasser aufgenommen und bei 0° mit (1 Mol.) Oxaläther versetzt. Man filtrirt das gebildete Diäthyloxamid ab, destillirt das Filtrat, wobei Triäthylamin übergeht, und noch etwas Diäthyloxamid ausfällt, und kocht dann den Rückstand zwölf Stunden lang mit dem zehnfachen Volumen Wasser. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Diäthylamindioxalat. Die Mutterlauge davon wird durch Natron zerlegt, die freien Basen wieder mit Oxaläther behandelt und der gebildete Oxaminsäureester bei 50° durch Kalkmilch zerlegt. Aus der Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, äthyloxaminsaurer Kalk; das Filtrat davon giebt, mit Alkohol, einen Niederschlag von diäthyloxaminsaurem Kalk, den man mit trockenem Aether wäscht (DUVILLIER, BUISINE). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 18,7°; spec. Gew. = 0,6994 bei 8°. Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig; spec. Gew. = 0,708 bei —2° (HOFMANN, *B.* 22, 704). Spec. Gew. = 0,7013 bei 4°; 0,6892 bei 15° (PERKIN, *Soc.* 55, 691). Kompressionskoëfficient zwischen 5 u. 7° = $0,0_3120$. Kritische Temperatur = 185,2° (SCHMIDT, *A.* 266, 287). Kritische Temperatur = 177°; kritischer Druck = 66 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Lösungswärme in Wasser = 6,25 Cal.; (ISAMBERT, *Ph.* 2, 249). Brennbar. Verbrennungswärme (bei 18°) = 415,670 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 137; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 244). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, wird aber aus der wässerigen Lösung durch festes Kali ölig abgeschieden (WALLACH). Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt Metalloxyde. Die Niederschläge von Kupferoxyd- und Thonerdehydrat lösen sich im überschüssigen Aethylamin (Trennung von Al_2O_3 und Fe_2O_3). Das salzsaure Salz zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Mono- und Diäthylamin, NH_3, C_2H_4 und C_2H_5Cl (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1508). Chromsäurelösung oxydirt das Aethylamin zu Aldehyd und Stickstoff (CARSTANJEN, *J.* 1863, 327). — Reaktionen des Aethylamins: E. MEYER, *J.* 1856, 520; LEA, *J.* 1862, 330.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 329. — $C_2H_5.NH_2.HCl$. Zerfließliche Blätter. Schmelzp.: 76 bis 80°; siedet bei 315—320° unter Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen = 35,97 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). In Alkohol löslich. — $C_2H_5NH_2.HgCl_2$. Krystal-

linischer Niederschlag, erhalten aus alkoholischen Lösungen der Komponenten (KÖHLER, *B.* 12, 2323). Leicht löslich in heifser, verdünnter Salzsäure. Giefst man wässerige Sublimatlösung in überschüssige, wässerige Aethylaminlösung, so fällt die Verbindung $2C_2H_5.NH_2 + HgCl_2 + 2HgO$ als weifser Niederschlag aus. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifser verdünnter Salzsäure (KÖHLER). — Beim Kochen von Aethylamin mit überschüssiger Sublimatlösung scheidet sich ein gelbes Salz $ClHg.OHg.NH(C_2H_5)$ aus, während die in Blättchen krystallisirende Verbindung $ClHg.NH(C_2H_5)$ gelöst bleibt (KÖHLER, *B.* 12, 2208). — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.HgCl_2$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). — $C_2H_5.NH_2.HCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). Zerfliefslich (WÜRTZ; KÖHLER, *B.* 12, 2211, 2324). — $C_2H_5.NH_2.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. — $C_2H_5.NH_2.HCl.Hg(CN)_2$. Blättchen (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 342). — $(C_2H_5.NH_2HCl)_2.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PdCl_2$ (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — Aethylamin und $PdCl_2$: MÜLLER, *A.* 86, 366. — Platinoäthylaminsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 517. — Platosemidiäthylaminchlorid $2C_2H_7N.PtCl_2 = Cl.Pt.C_2H_7N.C_2H_7N.Cl$ (WÜRTZ). *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 g kaltem Wasser mit 30 ccm einer wässerigen Aethylaminlösung (von 33%), lässt stehen, bis der Niederschlag anfängt roth zu werden, und filtrirt dann ab. Aus dem Filtrat scheidet sich, bei weiterem Stehen, das Salz $4C_2H_7N.2PtCl_2$ ab. Den ersten Niederschlag wäscht man mit Wasser und kocht ihn dann mit einem Gemisch aus 100 ccm halb verdünnter Salzsäure und 500 ccm Wasser. Hierbei bleibt das Salz $2C_2H_7N.PtCl_2$ ungelöst. — Blassgelbe, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $4C_2H_7N.2PtCl_2 + 2H_2O = Pt(C_2H_7N.C_2H_7N.Cl)_2 + 2H_2O$. Farblose Prismen (WÜRTZ). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Kaliumplatincyanür einen Niederschlag $4C_2H_7N.2PtCl_2 = Pt(C_2H_7N.C_2H_7N.Cl)_2 + PtCl_2$, der, aus heifser verd. HCl, in langen, rothen Nadeln krystallisirt. — Platosäthylamin-amminchlorid $2C_2H_7N.2NH_3.PtCl_2$. — 1. α-Salz $Cl.C_2H_7N.C_2H_7N.Pt.NH_3.NH_3.Cl + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Platosemidiamminchlorid mit wässerigem Aethylamin oder von Platosemidiäthylaminchlorid mit verd. NH_3. Man verdunstet die Lösung in der Kälte, versetzt mit einem Tropfen verd. HCl und fällt mit Alkohol und Aether (JÖRGENSEN; vgl. GORDON, *B.* 3, 174). — Gelbliche, glänzende Schuppen. Aeufsert leicht löslich in Wasser. Löst sich in viel Alkohol (von 95%). — 2. β-Salz $Cl.C_2H_7N.NH_3.Pt.C_2H_7N.NH_3.Cl$. *B.* Durch Auflösen von Platosaminchlorid in wässerigem Aethylamin (CLÈVE, JÖRGENSEN). — Lange, weifse, seideglänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_2H_5.NH_2)_4.PtCl_2 + 2(NH_3.PtCl_2)$. Trimetrische Prismen, erhalten durch Vermischen der heifsgesättigten Lösungen von $(C_2H_5.NH_2)_4.PtCl_2$ und $(NH_3.PtCl_2).KCl$. Aeufserst löslich in Wasser (COSSA, *Z. a. Ch.* 2, 187). — $(NH_3)_4.PtCl_2 + 2[NH_2(C_2H_5).PtCl_2]$. Sehr feine, schiefe Prismen. Leicht löslich in Wasser (COSSA). — Platosäthylaminbromid $Pt(C_2H_5.Br)_2$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Platodiäthylaminchlorid mit HBr. — Citronengelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Weingeist. — Platosäthylaminamminbromid $Br.C_2H_7N.Pt.NH_3Br$. Breite, mattgelbe Tafeln, erhalten durch Kochen von Platosäthylaminamminchlorid mit HBr. — Diplatinäthylaminamminbromid $Br_2(Pt_2.2(C_2H_7N.2NH_3).Br_3$. *B.* Durch Oxydation des Salzes $Br.C_2H_7N.Pt.NH_3.Br$, gelöst in HBr, an der Luft. — Rothbraune, mikroskopische Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, flache Rhomboëder (WELTZIEN, *A.* 93, 272). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). Spec. Gew. = 2,255 bei 19°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $C_2H_5.NH_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe, monokline (TOPSOË) Prismen, in Wasser leicht löslich. — $C_2H_5.NH_2.H_2S$. Dampftension: ISAMBERT, *J.* 1883, 81. — $(C_2H_5.NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfliefslich, in Alkohol leicht löslich. — $(C_2H_5.NH_3)Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Oktaëder, löslich in 6,89 Thln. Wasser bei 25°. — $C_2H_5.NH_3.MgPO_4 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniaksalz (MEYER). — $2C_2H_7N + H_2Ur_2O_7$. Gelber, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). — $C_2H_5.NH_2.HVdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 693). Krystallisirt mit $2H_2O$ in zerfliefslichen Krystallen (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 233). — $C_2H_7N.Vd_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Prismen (DITTE). — $(C_2H_5.NH_3)_2O.3Vd_2O_5 + 3H_2O$ (BAILEY). — $C_2H_5.NH_2.MoO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (MEYER).

$(C_2H_5NH_2)_2.H_2CO_3$ (WÜRTZ). — Dioxalat $NH_2(C_2H_5).C_2H_2O_4$. Blättchen des rhombischen Systems (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 376). Schmelzp.: 113—114°; sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (SKRAUP, DIEGMANN, *M.* 10, 109). — Oxalat $[NH_2(C_2H_5)]_2.C_2H_2O_4$ (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Monokline Krystalle (L.). — Pimelinsaures Aethylamin $(NH_2.C_2H_5)_2.C_7H_{12}O_4$ (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). — Camphersaures Aethylamin $(NH_2.C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Kleine Nadeln (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 242). — Schleimsaures Aethylamin $(NH_2.C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_8 + 8H_2O$. Schiefe rhombische Prismen (BELL, *B.* 10, 1861).

$NH(C_2H_5)_2.C_2H_4.PtCl_2$ (MARTIUS, GRIESS, *A.* 120, 326).

2-(β)**Chloräthylamin** $C_2H_6ClN = NH_2.CH_2.CH_2Cl$. Das Hydrochlorid entsteht bei dreistündigem Erhitzen auf 180—200° von (12 g) Oxäthylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.OH$ oder β-Chloräthylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2Cl$ (SEITZ, *B.* 24, 2626) mit (48 ccm) rauchender HCl (GABRIEL, *B.* 21, 573). Das Produkt wird mit kaltem Wasser verdünnt, von der Phtalsäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Eindampfen von Vinylamin mit stark überschüssiger Salzsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1053). — Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_2H_6ClN.HCl$. Schmelzp.: 119—123° (S.). — $(C_2H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische, orangefarbene, sechsseitige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und konc. HCl. — Pikrat $C_2H_6ClN.C_6H_3(NO_2)_3O + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei 142—143°.

Aethyldichloramin $C_2H_5.NCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in wässerige Aethylaminlösung (WÜRTZ). — *D.* Man destillirt salzsaures Aethylamin wiederholt mit Chlorkalklösung (TSCHERNIAK, *B.* 9, 146). — Höchst stechend riechendes Oel. Siedep.: 88—89° bei 762 mm; spec. Gew. = 1,2300 bei 15°. Unlöslich in Wasser und Säuren. Zerfällt bei längerem Aufbewahren in HCl, NH_3, $C_2H_5.NH_2$, $CHCl_3$, Acetonitril und Acetylchlorid (KÖHLER, *B.* 12, 1870). Die völlig reine Substanz lässt sich, unter Wasser, unzersetzt aufbewahren (TSCHERNIAK, *B.* 12, 2129). Zerfällt, mit Wasser, in Aethylamin und HClO (SELIWANOW, *B.* 25, 3621). Bildet mit Schwefelwasserstoff wieder Aethylamin (BAEYER, *A.* 107, 281). Alkalien zersetzen es in Essigsäure und Ammoniak. $C_2H_5.NCl_2 + 3KHO = C_2H_3KO_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Zinkäthyl bildet Triäthylamin. Verhält sich gegen viele Körper wie freies Chlor (PIERSON, HEUMANN, *B.* 16, 1047). So wird z. B. aus Anilin und Aethyldichloramin Di- und Trichloranilin gebildet. I. $C_2H_5.NCl_2 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3Cl_2.NH_2 + C_2H_5.NH_2$. — II. $3C_2H_5.NCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_2Cl_3.NH_2 + 3C_2H_5.NH_2$. Mit p-Toluidin entsteht p-Azotoluol, mit Hydrazobenzol Azobenzol. $C_2H_5.NCl_2 + C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = C_6H_5.N:N.C_6H_5 + C_2H_5.NH_2 + 2HCl$.

Ebenso entstehen **Aethyldijodamin** $C_2H_5NJ_2$, schwarzblaue Flüssigkeit, und **Aethyldibromamin** $C_2H_5.NBr_2$ (WÜRTZ).

2-(β-)**Bromäthylamin** $C_2H_6BrN = NH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Das Salz $C_2H_6BrN.HBr$ entsteht durch Erhitzen von (20 g) Bromäthylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.CH_2Br$ mit (50 bis 60 ccm) HBr (spec. Gew. = 1,49) auf 180—200° (GABRIEL, *B.* 21, 567). Man verdünnt das Produkt mit kaltem Wasser, verdunstet die filtrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus 15—20 ccm heifsem absol. Alkohol um. Entsteht auch beim Eindampfen von Vinylamin mit stark überschüssiger Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1054). — Spitze, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 155—160°. Leicht löslich in Wasser. Konc. Kali scheidet die flüssige, in H_2O sehr leicht lösliche, übelriechende, leicht zersetzbare freie Base ab. Liefert mit CS_2 Merkaptothiazolin $C_3H_5N_2S$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht α-Methyloxazolin $\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$. Mit Benzoylchlorid entsteht β-Bromäthylbenzamid $CH_2Br.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. Beim Kochen des Hydrobromids mit Ag_2CO_3 entsteht die Verbindung $C_2H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!CO$. Beim Kochen des Hydrobromids mit Ag_2O und Wasser entsteht Vinylamin $C_2H_3.NH_2$. Mit $AgNO_3$ entsteht Oxäthylaminnitrat $OH.C_2H_4.NH_2.HNO_3$; mit Ag_2SO_4 entsteht Aminoäthylschwefelsäure $NH_2.C_2H_4.OSO_3H$. — Pikrat $C_2H_6BrN + C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Bernsteingelbe, monokline (FOCK, *B.* 21, 1054) Tafeln oder lange Nadeln. — Das wasserfreie Salz schmilzt bei 130—131,5°.

2-(β-)**Jodäthylamin** $C_2H_6JN = NH_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Eindampfen von Vinylamin mit stark überschüssiger Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1055). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 192—194°. — Pikrat $C_2H_6JN.C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze, gelbe Säulen. Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 129—131°.

1, 1-Dijodäthylamin $CH_3.CJ_2.NH_2$ s. Acetonitril.

Nitroäthylamin $C_2H_6N_2O_2 = C_2H_5.NH(NO_2)$. *B.* Aus (1 Thl.) Aethylcarbaminsäuremethylester und (5 Thln.) höchst koncentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 356). — Schmelzp.: 3°.

Aethyltrimethyliumjodid $C_5H_{14}NJ = (C_2H_5)(CH_3)_3NJ$. *B.* Aus $(CH_3)_3N$ und C_2H_5J (MÜLLER, *A.* 108, 1). Beim Erhitzen von Methyläthylamin mit überschüssigem CH_3J (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 111). — Lange Nadeln. Sublimirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt. Bei der trockenen Destillation des Chlorids $C_2H_5N(CH_3)_3Cl$ entstehen CH_3Cl, C_2H_5Cl, $N(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_2.C_2H_5$ (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 768), während die freie Base $C_2H_5.N(CH_3)_3.OH$, in der Hitze, in $N(CH_3)_3$, C_2H_4 und H_2O zerfällt (LOSSEN, *A.* 181, 381).

Salze: TOPSOË, *J.* 1883, 620. — $2C_5H_{14}NCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle. — $C_5H_{14}NCl.HgCl_2$. Monokline Krystalle. — $C_5H_{14}NCl.2HgCl_2$. Trimetrische Krystalle. —

$2C_5H_{14}NCl.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle. — $C_5H_{14}NCl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle. — $C_5H_{14}N.J_3$. Blauviolette, reguläre (LÜDECKE, *A.* 240, 90) Prismen. Schmelzp.: 64° (M.). — $(C_5H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. Reguläre Krystalle. — $C_5H_{14}NJ_5$. Gelblichbraune, grünmetallglänzende, quadratische Blättchen (M.). Schmelzp.: 26° (GEUTHER, *A.* 240, 70). — $C_5H_{14}NJ.J_8$. Schwarzgrüne Krystalle. Schmelzp.: 38° (GEUTHER). — Das Pikrat des Trimethyläthyliums schmilzt bei 299—300° (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Chloräthyltrimethyliumchlorid $C_5H_{13}Cl_2N = C_2H_4Cl.N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus Trimethylchloräthoxyliumchlorid $OH.C_2H_3Cl.N(CH_3)_3Cl$ mit Sn + HCl (BODE, *A.* 267, 290). — $(C_5H_{13}Cl_2N)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmelzp.: 260°.

2-Bromäthyltrimethyliumbromid $C_5H_{13}Br_2N = CH_2Br.CH_2.N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus Aethylenbromid und $N(CH_3)_3$ bei 40—50° (HOFMANN, *J.* 1858, 338). Das Jodid entsteht aus 2-Bromäthylamin, gelöst in Benzol, und CH_3J (GABRIEL, *B.* 22, 1140). — Monokline (HÖFINGHOFF, *A.* 267, 269) Tafeln. Schmelzp.: 230° (BODE, *A.* 267, 268). Aeufserst leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem, absolutem Alkohol. Durch Silbersalze wird nur ein Atom Brom ausgewechselt. Durch Ag_2O (oder NH_3 — *J.* 1859, 376) wird alles Brom entzogen, und es entsteht die Vinylbase $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. Kocht man tagelang mit Silbernitratlösung, so entsteht Cholin.

$(C_5H_{13}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in kaltem H_2O fast unlöslich (H.). Schmelzp.: 248 bis 249° (BODE, *A.* 267, 270). — $C_5H_{13}BrNCl.AuCl_3$. Niederschlag. Schmelzp.: 217° (BODE). — $C_5H_{13}BrN.Br_3$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147—148° (B.). Unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_5H_{13}BrN.J$ (BAEYER, *A.* 140, 312).

1,2-Dibromäthyltrimethyliumbromid $C_5H_{12}NBr_3 = CHBr.CH_2Br.N(CH_3)_3.Br$. *B.* Aus Trimethylvinyliumbromid $(CH_3)_3.N(C_2H_3)Br$ und Brom (BODE, *A.* 267, 278). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser. Alkoholisches Kali erzeugt die Verbindung $C_2H_2Br.N(CH_3)_3Br$. Silberoxyd spaltet sofort Trimethylamin ab. — $C_2H_3Br_2.N(CH_3)_3Cl$. Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $[C_2H_3Br_2.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; orangefarbige Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 220°. — $C_2H_3Br_2.N(CH_3)_3Cl.AuCl_3$. Niederschlag; goldglänzende Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 216°. — $C_5H_{12}NBr_3.Br_2$. Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 73°.

Tribromäthyltrimethyliumbromid $C_5H_{11}NBr_4 = CHBr_2.CHBr.N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus Trimethylbromvinyliumbromid $C_2H_2Br.N(CH_3)_3.Br$ und Brom (BODE, *A.* 267, 285). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol.

Tetrabromäthyltrimethyliumbromid $C_5H_{10}NBr_5 = CHBr_2.CBr_2.N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus Trimethylacetenyliumbromid $CH:C.N(CH_3)_3Br$ und Brom (BODE, *A.* 267, 288). — Schmelzp.: 146°.

2-Jodäthyltrimethyliumjodid $C_5H_{13}NJ_2 = CH_2J.CH_2.N(CH_3)_3.J$. *B.* Aus Bilineurin mit HJ und rothem Phosphor bei 120—150° (BAEYER, *A.* 140, 309). Bei anhaltendem Behandeln von Neurin $CH_2:CH.N(CH_3)_3.OH$ mit HJ (BAEYER, *A.* 142, 324; E. SCHMIDT, *A.* 267, 302). Aus Aethylenjodid und alkoholischem Trimethylamin, in der Kälte (SCHMIDT). — Würfel. Schmelzp.: 230—231°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Neurin. Bei tagelangem Kochen mit wässeriger Silbernitratlösung entsteht Cholin. — $[C_2H_4J.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. Kleine, orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 234°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{13}JNCl.AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 193,5° (SCHM.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylmethylamin $C_3H_9N = CH_3.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin mit CH_3J und Alkohol bei 100° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 107). Bei 4—6stündigem Erhitzen auf 180° von (1 Thl.) Morphin mit 10—15 Thln. alkoholischem Kali (von 20%) (SKR., W). Aus $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_2H_5$ und koncentrirter HCl bei 150° (HINSBERG, *A.* 265, 181). — Flüssig. Siedep.: 34—35°. — $C_3H_9N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 126—130°. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. — $(C_3H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Lange trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 10, 111) Prismen. Schmelzp.: 207—208°. — $C_3H_9N.HCl.AuCl_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 179 bis 180°. — Dioxalat $C_3H_9N.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Wasser.

Diäthylamin $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aethyljodid (HOFMANN, *A.* 73, 91; *J.* 1861, 494) oder auf Salpeteräther (LEA, *J.* 1861, 493). Beim Faulen von Fischen (Hecht) (BOCKLISCH, BRIEGER, *Ptomaine* III, 55). — *D.* Man kocht schwefelsaures Nitrosodiäthylin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, *B.* 8, 622). Man kocht Dinitrodiäthylanilin mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,08) (ROMBURGH, *R.* 2, 39). Aus rohem Aethylchlorid s. Aethylamin. — Brennbare Flüssigkeit. Erstarrt bei —50° krystallinisch und ist bei —40° wieder flüssig (HOFMANN, *B.* 22, 705). Siedep.: 55,5° bei 759 mm. Kritische Temperatur = 223° (SCHMIDT, *A.* 266, 287). Kritische Temperatur

= 216°, kritischer Druck = 40 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Spec. Gew. = 0,7226 bei 4°; 0,7116 bei 15°; 0,7028 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 691). Spec. Gew. = 0,72623 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: OUDEMANS, *R.* 1, 59. Spec. Gew. = 0,6685 bei 56°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Verbrennungswärme = 724,400 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 363; BARTOLI, *G.* 15, 397. In Wasser sehr leicht löslich. Das Nitrat zerfällt bei 170° plötzlich unter Bildung von Nitrosodiäthylamin (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95). — Reaktionen: LEA, *J.* 1862, 331. — $(C_2H_5)_2NH.HCl$. Nicht zerfliefsliche Blätter (aus Aetheralkohol). Leicht löslich in $CHCl_3$ (BEHREND, *A.* 222, 119). Schmelzp.: 215—217°; Siedep.: 320—330° (WALLACH, *A.* 214, 275). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 1650). — $(C_2H_5)_2.NH.HCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). — $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2.5HgCl_2$. Dimorph; die α-Modifikation ist monoklin (TOPSOË). — $(C_2H_5)_2NH.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_2.NH.HCl.AuCl_3$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_2.NH.HCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_2.NH.HBr]_2.PtBr_4$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $C_4H_{11}N.HNO_3$. Schmelzp.: 99—100° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). — $(C_2H_5)_2.NH.H_2S$. Dampftension: ISAMBERT, *J.* 1883, 81. — $2C_4H_{11}N + H_2Ur_2O_7$. Hell orangefarbener, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). — Dioxalat $(C_2H_5)_2.NH.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln, ziemlich löslich in Wasser (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 342).

Nitrosodiäthylin $C_4H_{10}N_2O = (C_2H_5)_2N(NO)$. *B.* Man destillirt die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumnitrit (GEUTHER, *A.* 128, 151; *J.* 1871, 695). Beim Erhitzen von Diäthylaminnitrat auf 170° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95; ROMBURGH, *R.* 5, 249). — Gelbliches Oel. Siedep.: 176,9° (kor.); spec. Gew. = 0,951 bei 17,5°. Zerfällt, mit konc. HCl, in Diäthylamin und salpetrige Säure. Alkoholisches Kali wirkt bei 140° ein und bildet NH_3 und $C_2H_5.NH_2$. H_2S ist ohne Wirkung. Natriumamalgam bildet Stickoxydul und Diäthylamin. Entwickelt mit P_2O_5 Aethylen (MICHAEL, *B.* 14, 2106).

Nitrodiäthylamin $C_4H_{10}N_2O_2 = (C_2H_5)_2N.NO_2$. *B.* Aus α-Diäthylharnstoff $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$ und höchst koncentrirter HNO_3 (FRANCHIMONT, *R.* 6, 149). — Flüssig. Siedep.: 206,5° (i. D.) bei 757 mm.

Diäthylmethylamin $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2(CH_3)N$. *B.* Bei der trockenen Destillation von $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl$ oder bequemer von $(C_2H_5)_3(CH_3)N(OH)$ (MEYER, LECCO, *A.* 180, 184; LOSSEN, *A.* 181, 379). Aus Diäthylamin und überschüssigem, methylschwefelsaurem Kalium (und Wasser) bei 100° oder bei 40stündigem Erhitzen auf 70—80°, im Rohr, von Methylamin mit überschüssigem, äthylschwefelsaurem Kalium (PASSON, *B.* 24, 1681). — Flüssig. Siedep.: 63—65° (P.). Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{13}N.HCl$. Grofse, zerfliefsliche Blätter. — $[N(CH_3)(C_2H_5)_2.HCl]_2PtCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476). — $C_5H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Kurze, gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Triäthylamin $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aethyljodid (HOFMANN, *A.* 73, 91; *J.* 1861, 494) oder auf Aethylnitrat (LEA, *J.* 1861, 493). — *D.* Aus Salpeteräther (LEA, *J.* 1862, 331); durch Destillation von Teträthyliumhydrat. Man behandelt rohes Aethylamin (aus $C_2H_5.Cl$ und NH_3 bereitet), in alkoholischer Lösung, mit C_2H_5Cl (DUVILLIER, BUISINE). — Ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel. Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig; spec. Gew. = 0,735 bei 15° (HOFMANN, *B.* 22, 705). Siedep.: 89—89,5° bei 736,5 mm (BRÜHL, *A.* 200, 186). Siedep.: 88,8 bis 89° bei 758,3 mm; spec. Gew. = 0,6621 bei 89°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 566). Kritische Temperatur: 267,1° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633); 259°; kritischer Druck: 30 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Spec. Gew. = 0,7426 bei 4°; 0,7331 bei 15°; 0,7257 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 692). Verbrennungswärme = 1047,100 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 364. Beim starken Einkochen eines Triäthylaminsalzes mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin zerstört, unter Bildung von wenig Nitrosodiäthylin (GEUTHER, *Z.* 1866, 513). Zerlegt α- oder β-Brompropylen C_3H_5Br bei 100° in HBr und Allylen. Ebenso wird bei 100° Isopropyljodid in HJ und Propylen zerlegt, während beim Erhitzen von Triäthylamin mit Isopropyljodid und absolutem Alkohol Aethylisopropyläther gebildet wird. Ebenso entstehen aus Triäthylamin und Pseudobutyljodid HBr und Isobutylen, während, in Gegenwart von absolutem Alkohol, Aethylisobutyläther gebildet wird (REBOUL, *J.* 1881, 408).

$[(C_2H_5)_3N.HCl]_2.HgCl_2$. Hexagonale Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HCl.2HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (TOPSOË). In Wasser sehr leicht löslich (HOFMANN). — $[(C_2H_5)_3N.HCl]_2.CuCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HCl.AuCl_3$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $C_6H_{15}N.HBr$. Schmilzt bei 248 bis 250° unter Zersetzung (GARZINO, *J.* 1889, 1327). — $[(C_2H_5)_3N.HBr]_2.PtBr_4$. Monokline

Krystalle (Topsoë). — $(C_2H_5)_3N.HJ.BiJ_3$. Scharlachrothe, kurze, trikline (?) Prismen (Kraut, *A.* 210, 317). — $(C_2H_5)_3N.HNO_3$. Schmelzp: 98—99° (Franchimont, *R.* 2, 339). — $2C_6H_{15}N + H_2Ur_2O_7$. Braungelber, gelatinöser Niederschlag (Carson, Norton, *Am.* 10, 221). — Acetat $C_6H_{15}N.4C_2H_4O_2$. Dickes Oel. Siedep.: 162° (Gardner, *B.* 23, 1539). — Oxalat $(C_2H_5)_3N.C_2H_2O_4$. Rektanguläre, trimetrische Blättchen (Loschmidt, *J.* 1865, 375).

Triäthylaminoxyd $C_6H_{15}NO = N(C_2H_5)_3.O$. *B.* Aus Zinkäthyl und Nitroäthan (Bewad, *Ж.* 20, 126). $Zn(C_2H_5)_2 + C_2H_5.NO_2 = (C_2H_5)_3NO + ZnO$. — *D.* Die ätherische Lösung gleicher Moleküle $Zn(C_2H_5)_2$ und Nitroäthan bleibt 2—3 Wochen stehen, wird dann in Eiswasser ausgegossen und destillirt. Das Destillat schüttelt man mit HCl, verdunstet die saure Lösung zum Syrup, bringt diesen in einen Exsiccator und zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid durch Alkalien. — Dickes Oel. Siedep.: 154—157° (i. D.) bei 753 mm; spec. Gew. = 0,8935 bei 0°. Etwas löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Reagirt stark alkalisch. Die freie Base und die Salze reduciren Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Wird von Zink (und H_2SO_4) zu Triäthylamin reducirt. — $C_6H_{15}NO.HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln. — Dioxalat $(C_6H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver.

Triäthylmethyliumjodid $C_7H_{18}NJ = (C_2H_5)_3(CH_3)NJ$. *B.* Aus $(C_2H_5)_3N$ und CH_3J (Hofmann, *A.* 78, 277). — In Wasser äufserst leicht löslich; daraus durch Kali fällbar.

Salze: Topsoë, *J.* 1883, 620. — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.HgCl_2$. Tetragonale Krystalle (Topsoë). — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_4.5HgCl_2$. Monokline Krystalle (T.). — $(C_2H_5)_3(CH_3)NCl.2HgCl_2$. Monokline Krystalle (T.). — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.PtCl_4$. Tetragonale Krystalle (T.). — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.CuCl_2$. Tetragonale Krystalle (T.). — $(C_2H_5)_3(CH_3)NCl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (T.). — $(C_2H_5)_3CH_3.NJ_3$ (Müller, *A.* 108, 5). — $C_7H_{18}NJ.J_4$. Dunkelgrüne Blättchen; Schmelzp.: 16° (Geuther, *A.* 240, 71). — $C_7H_{18}NJ.J_6$. Dunkelbraunviolette Blättchen; Schmelzp.: 42° (Geuther). — Das Pikrat des Methyltriäthyliums schmilzt bei 267—268° (Lossen, *A.* 181, 374).

Triäthyljodmethyliumjodid $C_7H_{17}NJ_2 = CH_2J.N(C_2H_5)_3J$. *B.* Aus Methylenjodid und alkoholischem $N(C_2H_5)_3$ bei 100° (Lermontow, *B.* 7, 1253). — Quadratische Tafeln. In H_2O sehr löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Auch beim Kochen mit Ag_2O wird nur $CH_2J.N(C_2H_5)_3.OH$ gebildet. — $[CH_2J.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O ziemlich löslich.

Diäthyldimethyliumjodid $C_6H_{16}NJ = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ$ entsteht sowohl aus Diäthylamin und Methyljodid, wie aus Dimethylamin und Aethyljodid (V. Meyer, Lecco, *A.* 180, 177). I. $2(C_2H_5)_2NH + 2CH_3J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (C_2H_5)_2NH.HJ$. — II. $2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (CH_3)_2NH.HJ$. — Das Chlorid zerfällt bei der trockenen Destillation: $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2(CH_3)N + CH_3Cl$ (Meyer, Lecco, *A.* 180, 177). — $2C_6H_{16}NCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (Topsoë, *J.* 1883, 620). — $C_6H_{16}NCl.HgCl_2$. Trimetrische (?) Krystalle (Topsoë). — $C_6H_{16}NCl.2HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (Topsoë). — $C_6H_{16}NCl.HgCl_2$ (?). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (Topsoë). — $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Tetragonale Krystalle (Topsoë). Vom Platindoppelsalz lösen 100 Thle. Wasser bei 15° — 1,025 Thle. — $C_6H_{16}NCl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (Topsoë). — Das Pikrat bildet lange, rhombische Nadeln, die bei 285—287° schmelzen (Lossen, *A.* 181, 374).

Teträthyliumhydrat $(C_2H_5)_4N.OH$. Das Jodid $(C_2H_5)_4NJ$ dieser Base entsteht aus Triäthylamin und Aethyljodid (Hofmann, *A.* 78, 257). Aus dem Jodid erhält man die freie Base durch Silberoxyd. Triäthylamin verbindet sich nicht mit C_2H_5Cl (Vincent, Chappuis, *Bl.* 45, 504). — Aeufserst zerfliefsliche Nadeln, die begierig Kohlensäure anziehen. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *J. pr.* [2] 33, 365. Stark alkalisch, verseift Fette, macht die Haut schlüpfrig, treibt Ammoniak aus, fällt Metalloxyde, giebt mit Zucker und Kupfervitriol eine blaue Lösung. Zerfällt bei der trockenen Destillation: $(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$. Verbindet sich mit Aethyljodid wieder zu Teträthyliumjodid.

Salze: Hofmann; Classen, *J.* 1864, 420. — $(C_2H_5)_4.N.Cl_2J$. Reguläre Krystalle (Tilden, *Z.* 1866, 350). Lange, gelbe Nadeln (aus Holzgeist); Schmelzp.: 146—148° (Zincke, Lawson, *A.* 240, 124). — $[(C_2H_5)_4N.Cl]_2.HgCl_2$. Tetragonale Krystalle (Topsoë, *J.* 1883, 620). — $(C_2H_5)_4NCl.HgCl_2$. Trikline Krystalle (Topsoë). — $(C_2H_5)_4NCl.2HgCl_2$. Trikline Krystalle (Topsoë). — $(C_2H_5)_4NCl.3HgCl_2$. Monokline Krystalle (Topsoë). — $(C_2H_5)_4NCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (Topsoë). — $3N(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$. Farblose, sechsseitige Tafeln (Jörgensen, *J. pr.* [2] 3, 344). — $[(C_2H_5)_4NCl]_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Monokline Krystalle (Topsoë). — $[(C_2H_5)_4NCl]_2.CuCl_2$. Tetragonale Krystalle (Topsoë). — $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$. Citronengelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser. Monokline Krystalle (Topsoë).

— $(C_2H_5)_4NBr_3$. Hellorangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Giebt mit einer alkoholischen Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUART, *B.* 3, 284). — $3N(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Bräunlichgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 341). — $(C_2H_5)_4NJ$. Grofse Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,559 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Wird aus der wässerigen Lösung durch Aetzkali gefällt. — $(C_2H_5)_4NJ_3$. Tetragonale (HAIDINGER, *A.* 91, 34; LÜDECKE, *A.* 240, 91) Prismen (WELTZIEN, *B.* 91, 33). — $(C_2H_5)_4N.J_7$. Violettschwarze Blättchen; Schmelzp.: 108° (GEUTHER, *A.* 240, 69). Trimetrische Krystalle (LÜDECKE, *A.* 240, 86). — $(C_2H_5)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, *A.* 107, 223). — $2(C_2H_5)_4NJ.3HgJ_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf N_2Hg_3 (MÜLLER, *A.* 108, 6), NHg_2H_2Cl (SONNENSCHEIN, *A.* 101, 20) oder auf $3HgO.N_2HgH_4 + 2H_2O$ (GERRESHEIM, *A.* 195, 381). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 153—154° (G.). — $3N(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Bräunlichrothe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 339). — $(C_2H_5)_4N(OH).3SnO_2$ und $(C_2H_5)_4N(OH).3^1/_2SnO$. Unlösliche Quadratoktaëder (CL.). — $(C_2H_5)_4N.AsO_3$ (CL.). — $[(C_2H_5)_4N]_2SbO_4H$. — $[(C_2H_5)_4N]_2CrO_4$. Amorph. — $[(C_2H_5)_4N]_2Cr_2O_7$. Säulen. — $(C_2H_5)_4N.HMoO_4$. — $(C_2H_5)_4N.HWoO_4$ (CL.). — Das Pikrat schmilzt bei 249—251° (LOSSEN, *A.* 181, 375).

β-**Bromäthyltriäthyliumbromid** $C_8H_{19}NBr_2 = CH_2Br.CH_2.N(C_2H_5)_3Br_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1859, 376). Geht, beim Behandeln mit Ammoniak, in das Bromid der Vinylbase $C_2H_3.N(C_2H_5)_3.Br$ über.

Thionyläthylamin $C_2H_5.N:SO$. *B.* Man tröpfelt zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Aethylamin eine Lösung von $SOCl_2$ in Aether (MICHAËLIS, STORBECK, *B.* 24, 756). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 73°. Wird durch Wasser zersetzt.

3. Propylamine C_3H_9N. 1. ***Normalpropylamin, 1-Aminopropan*** $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Aethylcyanid, Zink und Salzsäure (MENDIUS, *A.* 121, 133; SIERSCH, *A.* 144, 137; SILVA, *Z.* 1869, 638; LINNEMANN, *A.* 161, 44). Man erhitzt 2—3 Stunden lang 10 Thle. Propylnitrat mit 19 Thln. zehnprocentigem alkoholischen Ammoniak auf 100° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 14, 422). Man lässt die Lösung von 1 Mol. Butyramid in 1 Mol. Brom, allmählich und unter Umschütteln, in überschüssige, zehnprocentige Kalilösung einfliefsen und destillirt die entfärbte Lösung (HOFMANN, *B.* 15, 769). Entsteht auch beim Glühen von salzsaurem Glycinäthylester mit trockner Soda (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 163). $NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NH_2.CH_2.C_2H_5 + CO_2$. Aus Propyljodid und alkoholischem NH_3 (VINCENT, *J.* 1886, 694). Darstellung aus Propylchlorid und NH_3: CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 405. — Siedep.: 49,7° (MENDIUS). Siedep.: 49°; spec. Gew. = 0,7283 bei 0°; = 0,7186 bei 20° (LINNEMANN). Spec. Gew. = 0,7330 bei 4°; = 0,7222 bei 15°; = 0,7144 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 693). Siedep.: 49,3—49,8° bei 755,5 mm; spec. Gew. = 0,6883 bei 49,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Kritische Temperatur = 218°; kritischer Druck = 50 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 361. Von Chromsäure wird das Propylamin zu Propionsäure oxydirt (CHAPMANN, THORPE, *A.* 142, 176). Salpetrige Säure bildet Propylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535).

Salze: TOPSOË, *J.* 1883, 621. — $C_3H_9N.HCl$. Lange Spiefse; schmilzt bei 157—158°. — $C_3H_9N.HCl.2HgCl_2$. Hexagonale Krystalle. — $C_3H_9N.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. — $C_3H_9N.HCl.AuCl_3$. Monokline Krystalle. — Platosemidipropylaminchlorid $Cl.Pt.C_3H_9N.C_3H_9N.Cl$. *B.* Wie beim analogen Aethylaminsalz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 534). — Blassgelbe, glänzende Nadeln (aus heifser, verd. HCl). Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. — Platosopropylaminjodid $Pt(C_3H_9N.J)_2$. *B.* Durch Kochen von Platodipropylaminchlorid $Pt(C_3H_9N.C_3H_9N.Cl)_2$ (aus dem Salz $Cl.Pt.C_3H_9N.C_3H_9N.Cl$ und Propylamin bereitet) mit überschüssigem KJ (J.). — Wird aus der Lösung in heifsem Weingeist, durch H_2O, in hellgelben Schuppen gefällt. Unlöslich in Wasser. — $(C_3H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Grofse monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476; TOPSOË). Schmelzp.: 214° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 112). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 169° (SK., W.). — Dioxalat $C_3H_9N.C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 14,8 Thle. (CHANCEL).

3- oder γ-Chlorpropylamin $C_3H_8ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Aus γ-Phenoxypropylphtalimid $C_6H_5O.CH_2.C_2H_4.N.C_8H_4O_2$ und rauchender HCl bei 180° (LOHMANN, *B.* 24, 2636). — $(C_3H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Zersetzt sich bei 220°.

Propylchloramin $C_3H_8ClN = C_3H_7.NHCl$. Stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,021. Nicht destillirbar (BERG, *B.* 26 [2] 188).

Propyldichloramin $C_3H_7Cl_2N = C_3H_7.NCl_2$. Gelbes Oel. Siedep: 117°; spec. Gew. = 1,177 bei 0° (BERG).

Trichlorpropylamin $C_3H_6Cl_3N = C_3H_4Cl_3.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitroallylendichlorid $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?) (PINNER, *A.* 179, 55). — Unzersetzt siedende Flüssigkeit. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; leicht löslich in Alkohol. Das Platindoppelsalz bildet dicke, rhombische Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Brompropylamin C_3H_8BrN. a. ***2-(β)-Brompropylamin*** $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Allylaminhydrobromid mit rauch. Bromwasserstoffsäure auf 100° (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2675). — Beim Erwärmen mit Kali entsteht 1-Aminopropylen. Liefert mit CS_2 μβ-Merkaptomethylthiazolin $C_4H_7NS_2$. — $C_3H_8BrN.HBr$. Schmelzp.: 156° (ELFELDT, *B.* 24, 3220). — Pikrat $C_3H_8BrN.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, zugespitzte Prismen. Schmelzp.: 154°.

b. ***3-(γ)-Brompropylamin*** $CH_2Br.CH_2.CH_2.NH_2$. Hydrobromid $C_3H_8BrN.HBr$ (bei 100°). *B.* Bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 180—200° von (70 g) γ-Brompropylphtalimid $CH_2Br.CH_2.CH_2.N.C_8H_4O_2$ mit (70 ccm) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2673). — Feine Nadeln (aus Alkohol) ,oder Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 162°. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, die Basen C_3H_7N und $C_6H_{14}N_2$. — Pikrat $C_3H_8BrN.C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, trikline (FOCK, *B.* 21, 2674) Tafeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei 125—127°.

2,3-Dibrompropylamin $C_3H_7Br_2N = CH_2Br.CHBr.CH_2.NH_2$. Salzsaures Allylamin verbindet sich direkt mit Brom zu $C_3H_5Br_2.NH_2.HCl$. Nadeln (HENRY, *B.* 8, 399; PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3076). — Die freie Base $C_3H_5Br_2.NH_2$ ist ein Oel, das sich, beim Trocknen über Schwefelsäure, in ein Harz zersetzt. Liefert mit Natriumäthylat Propargylamin C_3H_5N. — Das Platindoppelsalz $(C_3H_5Br_2NH_3Cl)_2.PtCl_4$ bildet rothe Tafeln. — $C_3H_7Br_2N.HBr$. Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 164° (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3077). Schwer löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Unverändert löslich in mäfsig konc. Schwefelsäure. — $(C_3H_7Br_2N.HBr)_2.PtCl_4$. Orangerothe Blättchen. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (P., H.). — Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei 124°.

Tribrompropylamin $C_3H_6Br_3N = C_3H_4Br_3.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine gut gekühlte, koncentrirte, wässerige Lösung von Bromallylaminhydrochlorid $C_3H_4Br.NH_2.HCl$ (PAAL, *B.* 21, 3193; PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3079). — Schweres, stechend riechendes Oel. Höchst unbeständig. Das Hydrobromid liefert, mit alkoholischem Kali, eine Base $C_3H_5Br_2N$. — $C_3H_6Br_3N.HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). — $(C_3H_6Br_3N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, lange Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. — $C_3H_6Br_3N.HCl.AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Mäfsig löslich in Wasser. — $C_3H_6Br_3N.HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blätter (aus Wasser). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 210° (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3079). Krystallisirt aus Aetheralkohol in wasserfreien, kleinen Nadeln.

Chlorjodpropylamin $C_3H_7ClJN = C_3H_5ClJ.NH_2$ entsteht aus salzsaurem Allylamin und ClJ (HENRY, *B.* 8, 399). — Das salzsaure Salz ist harzartig. — $(C_3H_5ClJ.NH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Platten, in kaltem Wasser wenig löslich.

Propylnitramin $C_3H_8N_2O_2 = C_3H_7.NH.NO_2$. *B.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Propylnitrocarbonsäureester $N(C_3H_7,NO_2).CO_2.CH_3$, übergiefst den gebildeten Niederschlag mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 10 Vol. H_2O) und schüttelt mit Aether aus (THOMAS, *R.* 9, 75). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —23 bis —21°. Siedet unzersetzt bei 128—129° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,102 bei 15°. Wenig löslich in Wasser; die Lösung reagirt sauer. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Durch Behandeln der Salze mit Alkyljodiden u. s. w. gelingt die Einführung von Alkylen, aber nicht von Säureradikalen. Benzoylchlorid wirkt nach der Gleichung $C_3H_7.N.Ag.NO_2 + C_7H_5OCl = C_3H_7.N(NO_2).C_7H_5O + AgCl = C_7H_5O_2.C_3H_7 + N_2O + AgCl$. — $K.C_3H_7N_2O_2$. Glänzende Schuppen. — $Ag.C_3H_7N_2O_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser).

Propyltrimethyliumjodid $C_6H_{16}NJ = C_3H_7.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Propylamin, CH_3J und Holzgeist (LANGELI, *G.* 16, 385; WEISS, *A.* 268, 145). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der trockenen Destillation in Propylen und Trimethylamin. — $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_6H_{16}NCl.AuCl_3$. Lange, goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 215° (WEISS).

3-(γ)-Chlorpropyltrimethyliumchlorid $C_6H_{15}Cl_2N = (CH_3)_3N(CH_2.CH_2.CH_2Cl)Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Allyltrimethyliumchlorid mit Salzsäure auf 160—170° (PARTHEIL, *A.* 268, 188). — $C_6H_{15}Cl_2N.AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 185°. — $(C_6H_{15}Cl_2N)_2.PtCl_4$. Dunkelbraunrothe, federartige Krystalle. Schmelzp.: 238°.

3-(γ)-Brompropyltrimethyliumbromid $C_6H_{15}Br_2N = (CH_3)_3N.Br(CH_2.CH_2.CH_2Br)$. *B.* Aus Allyltrimethyliumbromid und konc. HBr bei 160° (PARTHEIL, *A.* 268, 185). — Leicht

löslich in Alkohol. — $[(CH_3)_3.N(C_3H_6Br)Cl]_2.PtCl_4$. — $C_6H_{15}BrN.Cl.AuCl_3$. Braunrothe Blättchen. Schmelzp.: 177°.

2,3-Dibrompropyltrimethyliumbromid $C_6H_{14}Br_3N = (CH_3)_3.N(CH_2.CHBr.CH_2Br).Br$. *B.* Aus Trimethylallyliumbromid $(CH_3)_3.N(C_3H_5).Br$, gelöst in Alkohol, und Brom entsteht das rothgelbe, Nadeln bildende Superbromid $(CH_3)_3.N(C_3H_5Br_2)Br_3$, das, beim Erwärmen mit Alkohol, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Bromid $(CH_3)_3.N(C_3H_5Br_2).Br$ liefert (Weiss, *A.* 268, 146). Dieses schmilzt bei 173° (Partheil, *A.* 268, 155). — $(CH_3)_3.N(C_3H_5Br_2)Cl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 148° (P.). Wenig löslich in kaltem Wasser.

Allyltrimethyliumtribromid $C_6H_{14}Br_3N = (CH_3)_3.N(C_3H_5Br_2)Br$. *B.* Aus Trimethylallyliumbromid $(CH_3)_3N(C_3H_5)Br$ und Brom. — Schmelzp.: 173° (Partheil, *B.* 22, 3318). Alkoholische Kalilauge (oder überschüssiges Ag_2O) erzeugt Monobromallyltrimethylammoniumbromid $(CH_3)_3N(CH_2.CH:CHBr)Br$. — $C_6H_{14}ClBr_2N.AuCl_3$. Schmelzp.: 148°.

Monobromallyldibromidtrimethyliumbromid $C_6H_{13}Br_4N = (CH_3)_3N(CH_2.CHBr.CHBr_2)Br$. *B.* Beim Kochen des, durch Einwirkung von Brom auf Monobromallyltrimethyliumbromid gebildeten, Perbromids mit absol. Alkohol (Partheil, *A.* 268, 159). — Schuppen. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

3-(γ)-Jodpropyltrimethyliumjodid $C_6H_{15}J_2N = (CH_3)_3.N(CH_2.CH_2.CH_2J).J$. *B.* Beim Erhitzen von Allyltrimethyliumoxydhydrat mit konc. Jodwasserstoffsäure auf 100° (Partheil, *A.* 268, 170). — Nadeln. Schmelzp.: 151°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Feuchtes Silberoxyd oder Kalilauge erzeugen Allyltrimethyliumoxydhydrat. Bei anhaltendem Kochen mit $AgNO_3$ entsteht γ-Homocholin $OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. — $(C_6H_{15}JN.Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. — $C_6H_{15}JN.Cl.AuCl_3$. Braungelbe Schuppen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser.

Propyltriäthyliumjodid $C_9H_{22}NJ = C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$. Lange Nadeln (Mendius, *A.* 121, 136). — $[C_3H_7(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe Oktaëder.

Dipropylamin $C_6H_{15}N = (C_3H_7)_2.NH$. *B.* Aus Propyljodid und alkoholischem NH_3 (Vincent, *J.* 1886, 695). — Flüssig. Siedep.: 109,4—110,4°; spec. Gew. = 0,7524 bei 4°; 0,7430 bei 15°; 0,7357 bei 25° (Perkin, *Soc.* 55, 693). Spec. Gew. = 0,756 bei 0°. Reaktionen: Vincent, *Bl.* 46, 287. Neutralisationswärme: Colson, *A. ch.* [6] 19, 412. — Dioxalat $C_6H_{15}N.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 5 Thle. (Chancel).

Dipropylchloramin $C_6H_{14}ClN = (C_3H_7)_2NCl$. Flüssig) Siedep.: 143°; spec. Gew. = 0,923 bei 0° (Berg, *B.* 26 [2] 188).

Nitrosodipropylamin $C_6H_{14}N_2O = (C_3H_7)_2N(NO)$ entsteht, neben Propylalkohol u. s. w., aus salzsaurem Propylamin und Silbernitrat (Siersch, *A.* 144, 144). — Flüssig. Siedep.: 295,9° (kor.); spec. Gew. = 0,931 bei 0° (Vincent); spec. Gew. = 0,924 bei 14° (S.). In Wasser schwer löslich.

Dipropylnitramin $C_6H_{14}N_2O_2 = (C_3H_7)_2.N.NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Propyljodid (Thomas, *R.* 9, 79). — Flüssig. Siedep.: 76—79° bei 10 mm.

Dipropylmethylamin $C_7H_{17}N = (C_3H_7)_2N.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer wässerigen Lösung von Dipropylamin mit einem großen Ueberschuss von methylschwefelsaurem Kalium (Passon, *B.* 24, 1680). — Oel. Siedep.: 117°. — $C_7H_{17}N.HCl$. — $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, lange Nadeln.

Dipropyläthylamin $C_8H_{19}N = (C_3H_7)_2N.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von Dipropylamin mit einem großen Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium, gelöst in Wasser (Passon, *B.* 24, 1680). — Oel. Siedep.: 132—134°. — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aetheralkohol. — $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 96°. Ziemlich löslich in Wasser.

Tripropylamin $C_9H_{21}N = (C_3H_7)_3N$. Flüssig (Römer, *B.* 6, 1101). Siedep.: 156,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,7563 bei 18,2°; Ausdehnungskoëfficient: Zander, *A.* 214, 171. — $(C_9H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Wenig lösliche Tafeln (Malbot, *A ch.* [6] 13, 482).

Tetrapropyliumjodid $C_{12}H_{28}NJ = (C_3H_7)_4NJ$. *B.* Aus Propyljodid und konc. wässerigem NH_3 bei 150° (Malbot, *A. ch.* [6] 13, 483). — Prismatische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether.

2. ***Isopropylamin, 2-Aminopropan*** $(CH_3)_2.CH.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Isopropylcarbylamin $C_3H_7.NC$ mit Salzsäure (Siersch, *A.* 148, 263; Gautier, *A. ch.* [4] 17, 251). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Isopropyljodid entstehen Propylen, Polypropylene, NH_4J und nur wenig Isopropylamin (Jahn, *M.* 3, 166; vgl. Malbot, *Bl.* [3] 4, 632, 691). Aus Isobutyramid, Brom und Kalilauge (Hofmann, *B.* 15, 768). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetonphenylhydrazin mit Natriumamalgam und Eisessig (Tafel, *B.* 19,

1926). $(CH_3)_2.C:N.NH.C_6H_5 + H_4 = (CH_3)_2.CH.NH_2 + NH_2.C_6H_5$. Beim Behandeln der Lösung von 3 g Acetoxim in 30 ccm Alkohol mit 160 g Natriumamalgam (mit 2,5% Na) und 14 g Eisessig (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 728). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 31,5° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,690 bei 18°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Salpetrige Säure bildet Isopropylalkohol (SIERSCH; MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535).

$C_3H_7.NH_2.HCl$. Sehr zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (G.); 153—155° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 112). — $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, goldglänzende Schüppchen. Kleine, gelblichrothe, trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476). Schmelzp.: 227—228° (SKR., W.). — $C_3H_9N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 72—73° (SKR., W.). — $C_3H_9N.HJ$. Nadeln (M., *Bl.* [3] 4, 692).

Isopropylnitramin $C_3H_8N_2O_2 = (CH_3)_2.CH.NH.NO_2$. *B.* Analog dem Propylnitramin (THOMAS, *R.* 9, 77). — Erstarrt, im Kältegemisch, zu feinen Nadeln, die bei —4° schmelzen. Siedep.: 90—91° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,098 bei 15°. — $K.C_3H_7N_2O_2$. Nadeln. — $Ag.C_3H_7N_2O_2$. Tafeln.

Isopropyltrimethyliumjodid $C_6H_{16}NJ = (CH_3)_2CH.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Trimethylamin und Isopropyljodid (H. u. A. MALBOT, *Bl.* [3] 7, 137). — $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4 + xH_2O$. Granatrothe, lange Prismen.

Isopropyldiäthylaminoxyd $C_7H_{17}NO = (C_2H_5)_2N(C_3H_7):O$. *D.* Man lässt eine Lösung von (2 Mol.) Zinkäthyl in Aether 5 Tage lang mit (1 Mol.) Nitroisopropan stehen und giefst das Produkt in Wasser (BEWAD, *Ж.* 21, 46). — Oel. Siedep.: 156—161°; spec. Gew. = 0,8959 bei 0°.

Diisopropylamin $C_6H_{15}N = (C_3H_7)_2NH$. *B.* Entsteht, neben Isopropylamin, beim Behandeln von rohem Isopropylcarbylamin mit Salzsäure (SIERSCH, *A.* 148, 265). Bei 4½ stündigem Erhitzen auf 100° von (40 g) Isopropyljodid mit (40 g) alkoholischem Ammoniak (mit 15% NH_3) (ZANDE, *R.* 8, 205). Die hierbei gebildeten Basen werden noch eine halbe Stunde lang mit Isopropyljodid auf 100° erhitzt. Man stellt dann das Nitrosoderivat dar. — Siedep.: 83,5—84° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,722 bei 22°. — $[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rothgelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrit $C_6H_{15}N.HNO_2$. Feine Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 140° (ZANDE). Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Essigäther, Ligroïn und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Wasser oder beim Schmelzen, Nitrosodiisopropylamin.

Nitrosoderivat $C_6H_{14}N_2O = (C_3H_7)_2N(NO)$. *B.* Beim Schmelzen oder Erhitzen mit Wasser von Diisopropylaminnitrit (ZANDE, *R.* 8, 210). — Schmelzp.: 46°. Siedep.: 194,5° (kor). Sehr flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Diisopropylnitramin $C_6H_{14}N_2O_2 = [(CH_3)_2.CH]_2.N.NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isopropylnitramins und Isopropyljodid, in Gegenwart von Aether (THOMAS, *R.* 9, 82). — Flüssig. Siedep.: 55—57° bei 10 mm.

Propylisopropylnitramin $C_6H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.CH.N(C_3H_7).NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Isopropyljodid (THOMAS, *R.* 9, 80). — Flüssig. Siedep.: 65—68° bei 10 mm.

3. ***Isopropylamin*** (?) findet sich in den Destillationsprodukten der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 304). — *D.* Siehe Trimethylamin. — $(C_3H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner.

4. Butylamine $C_4H_{11}N$.

1. ***Normalbutylamin, 1-Aminobutan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Butylcarbonimid $C_4H_9.N.CO$ und Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 172; MEYER, *B.* 10, 131). Aus Butyronitril mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 3). Aus Nitrobutan mit Sn und HCl (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083). — Siedep.: 75,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,7553 bei 0° (L., R.); 0,7401 bei 20° (L., Z.); 0,7333 bei 26° (L., R.). Mit Wasser mischbar. Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen. — $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Krystallblätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Chlorbutylamin $C_4H_{10}ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Phenoxylbutylaminhydrochlorid mit (3 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) auf 180—185° (GABRIEL, *B.* 24, 3232). — Die freie Base zerfällt, beim Erhitzen mit KOH, in Pyrrolidin C_4H_9N und HCl. — $(C_4H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

4-Brombutylamin $C_4H_{10}BrN = CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 150° von 6 g δ-Phenoxylbutylaminhydrobromid mit 20 ccm rauchender HBr (BLANK, *B.* 25, 3044). — Pikrat $C_4H_{10}BrN.C_6H_3N_3O_7$. Blättchen. Schmelzp.: 105°.

Dibutylamin $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$. *B.* Entsteht, neben Butylamin, beim Behandeln von Butylcarbonimid mit Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 175). — Siedep.: 160°.

Giebt mit salpetriger Säure normalen und sekundären Butylalkohol, neben Normalbutylen (MEYER, *B.* 10, 130). — $[(C_4H_9)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodibutylamin $C_8H_{18}N_2O = (C_4H_9)_2.N.NO$. Siedep.: 234—237° (kor.) (MEYER, *B.* 10, 132).

Tributylamin $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$. *B.* Aus Butylcarbonimid und Kali, neben $NH_2.C_4H_9$ und $NH(C_4H_9)_2$ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 115). — Siedep.: 211—215° (kor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,791 bei 0°; = 0,7782 bei 20°; = 0,7677 bei 40°.

Tetrabutyliumjodid $C_{16}H_{36}NJ = (C_4H_9)_4NJ$. Blättchen (L., R., *A.* 165, 113).

2. ***Sekundärbutylamin, 2-Aminobutan*** $C_2H_5.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Aus Sekundärbutylcarbonimid und Kali oder aus Sekundärbutyljodid und NH_3 (HOFMANN, *B.* 7, 513). Aus Sekundärbutylsenföl und Vitriolöl (REYMANN, *B.* 7, 1289). — Siedep.: 63°. — $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche, goldgelbe Blätter (R.).

3. ***Isobutylamin, 1-Aminomethylpropan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Isobutylcarbonimid und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 23). Aus Isobutyljodid und NH_3 (HUGHES, RÖMER, *B.* 7, 511). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 624), neben Isobutylen. Aus Isovaleramid, Brom und Kalilauge wie bei Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 769). — *D.* Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von Isobutylchlorid und NH_3 und trennt die gebildeten Basen durch Oxaläther. Das Kalksalz der Isobutyloxaminsäure ist viel weniger in Wasser löslich, als jenes der Diisobutyloxaminsäure (MALBOT, *Bl.* 47, 957; [3] 4, 693). — Siedep.: 68—69°; spec. Gew. = 0,7464 bei 4°; 0,7363 bei 15°; 0,7283 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 695). Siedep.: 67,7° bei 755,7 mm; spec. Gew. = 0,6865 bei 67,7°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 361. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Mit Isobutyljodid entsteht die Verbindung $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$. — $C_4H_9.NH_2.HCl$. Schmelzp.: 160°; 1 Thl. löst sich in 0,75 Thln. Wasser bei 15°. — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Säulen. Zersetzt sich gegen 225° (HECHT, *B.* 25, 873). — $2C_4H_{11}N + H_2Ur_2O_7$ (?). Hellorangefarbener Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 221). — Oxalat $(C_4H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Grofse Tafeln (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 537). — $C_4H_{11}N.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (MALBOT). — Verbindung $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$. *B.* Beim Stehen von Isobutylamin mit Isobutyljodid (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 312). — Grofse Tafeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Isobutylchloramin $C_4H_{10}ClN = C_4H_9.NHCl$. *B.* Aus salzsaurem Isobutylamin und NaClO (BERG, *Bl.* [3] 7, 543). — Stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 0,986 bei 0°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entstehen Isobutylamin und Chlor.

Isobutyldichloramin $C_4H_9Cl_2N = C_4H_9.NCl_2$. *B.* Aus salzsaurem Isobutylamin und überschüssigem Chlorkalk (BERG). — Goldgelbes, erstickend riechendes Oel. Siedep.: 37° bei 24 mm; spec. Gew. = 1,093 bei 0°. Salzsäuregas bewirkt Spaltung in Chlor und Isobutylamin.

Isobutyltrimethyliumchlorid $(CH_3)_3.N(C_4H_9)Cl$. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, glatt in $N(CH_3)_2(C_4H_9)$ und CH_3Cl (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 774). — $[(CH_3)_3N.C_4H_9Cl]_2.PtCl_4$ (MALBOT, *Bl.* [3] 6, 710).

Isobutylpropylamin $C_7H_{17}N = C_3H_7.NH.C_4H_9$. *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Propargylisobutylamin mit Natrium (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3048). — Flüssig. Siedep.: 123—125°. — Das Hydrochlorid krystallisirt in kleinen, bei 135° schmelzenden Blättchen. — Das Dioxalat bildet Nädelchen, die bei 224° schmelzen.

Isobutyldibrompropylamin $C_7H_{15}Br_2N = C_4H_9.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$. Unbeständiges Oel (PAAL, *B.* 21, 3194). — Hydrobromid $C_7H_{15}Br_2N.HBr$. *D.* Man versetzt eine gutgekühlte, eisessigsaure Lösung von (1 Mol.) Allylisobutylamin mit (1 Mol.) Brom und dann mit überschüssiger, koncentrirter Bromwasserstoffsäure (PAAL). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 192° (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3045). Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Liefert mit $AuCl_3$ ein öliges Doppelsalz.

Isomeres Hydrobromid $C_7H_{15}Br_2N.HBr$. *B.* Beim Eintragen von Isobutylbromallylamin $C_4H_9.NH.C_3H_4Br$ in überschüssige verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* 21, 3195). — Grofse Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. Liefert mit $AuCl_3$ blutrothe Nadeln.

Diisobutylamin $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$. *B.* Aus Isobutylbromid und alkoholischem Ammoniak bei 150° (LADENBURG, *B.* 12, 949). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 627). — Siedep.: 139—140° (kor.); spec. Gew. = 0,7577 bei 4°; 0,7491 bei 15°; 0,7425 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 697). Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] 19, 412. — $C_8H_{19}N.HCl$. Durchsichtige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Isobutylalkohol und noch weniger in Aether (MALBOT,

A. ch. [6] 13, 497). — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelrothe, lange Prismen (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 212—213° (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 125). — $C_8H_{19}N.HJ$. Blättchen (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 556). — $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, rechtwinklige Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 220—223° (EHRENBERG). — Oxalat $C_8H_{19}N.C_2H_2O_4$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol) (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 535). — Aethyloxalat $OH.C_2O_2.O.C_2H_5 + C_8H_{19}N$. Krystalle (MALBOT, *Bl.* [3] 4, 253).

Diisobutylchloramin $C_8H_{18}ClN = (C_4H_9)_2.NCl$. *B.* Aus salzsaurem Diisobutylamin und NaClO (BERG, *Bl.* [3] 7, 545). — Siedep.: 61° bei 19 mm; siedet nicht unzersetzt bei 163°. Spec. Gew. = 0,891 bei 0°. Salzsäuregas spaltet in Chlor und Diisobutylamin. Natriumalkoholat erzeugt Isobutylisobutylidenamin.

Nitrosodiisobutylamin $C_8H_{18}N_2O = (C_4H_9)_2N.NO$. *B.* Aus salzsaurem Diisobutylamin und Kaliumnitrit (LADENBURG, *B.* 12, 949). — Unangenehm riechendes Oel. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter 0°. Siedet nicht unzersetzt bei 213 bis 216°. Geht, beim Behandeln mit Salzsäuregas bei 110°, in Diisobutylamin über.

Triisobutylamin $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$. *B.* Aus Diisobutylamin und Isobutylbromid (REIMER, *B.* 3, 757). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 627). — Siedep.: 177—180° (REIMER); 184—186°; spec. Gew. = 0,785 bei 21° (SACHTLEBEN, *B.* 11, 733). Nicht mischbar mit Wasser. Giebt mit Isobutylbromid keine Ammoniumbase: $(C_4H_9)_3N + C_4H_9Br = (C_4H_9)_3N.HBr + C_4H_8$ (REIMER). Beim Erhitzen von Triisobutylamin mit Isobutylchlorid auf 100° entsteht salzsaures Diisobutylamin; bei 170 bis 180° wird daneben noch Isobutylen frei (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 548). Salzsaures Triisobutylamin zersetzt sich bei 200° langsam in C_4H_8 und $NH(C_4H_9)_2.HCl$ (M.) (?). — Die Salze mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 sind schwer krystallisirbar und äufserst löslich. — $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Blätter, in heifsem Wasser ziemlich löslich. Wenig löslich in Alkohol (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 499). — $(C_4H_9)_3N.HCl.AuCl_3$. Amorpher, hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (S.; vgl. LADENBURG, *B.* 12, 950).

Isobutylisobutylidenamin $C_8H_{17}N = (CH_3)_2.CH.CH_2.N:CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisobutylchloramin $(C_4H_9)_2NCl$ und Natriumalkoholat; aus Isobutyraldehyd und Isobutylamin (BERG, *Bl.* [3] 7, 547). — Flüssig. Siedep.: 130—131°.

Petinin (Isobutylamin?). *B.* Bei der trockenen Destillation der Knochen. — Siedep.: 70,5° (ANDERSON, *A.* 70, 32; 80, 53). Entsteht auch, neben Amylamin, bei der Destillation von Wolle, mit Kali (?) (WILLIAMS, *A.* 109, 127).

Ein ***Butylamin*** (Isobutylamin?) findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 302). — *D.* Siehe Trimethylamin. — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Wasser). Etwas löslich in Alkohol.

4. ***Tertiärbutylamin (Trimethylcarbinamin, 2-Aminomethylpropan)*** $(CH_3)_3C.NH_2$. *B.* Aus Isobutylcarbonimid und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 19), neben Isobutylamin (HOFMANN, *B.* 7, 513; BRAUNER, *A.* 192, 65). Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethylessigsäure [aus Trimethylcarbinoljodid und $Hg(CN)_2$] gewonnen (RUDNEW, *Ж.* 11, 163). — Flüssig. Siedep.: 45,2° (i. D.) bei 760 mm (R.). Spec. Gew. = 0,7137 bei 0°; = 0,7054 bei 8°; + 0,6931 bei 15° (R.). Mit Tertiärbutyljodid oder Tertiäramyljodid entsteht die Verbindung $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$. — $C_4H_{11}N.HCl$. Ziemlich grofse Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 270—280° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (B.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Wasser. — $C_4H_{11}N.HJ$. Aeufserst löslich in Alkohol (R.). — $C_4H_{11}N.HNO_3$. Sehr lösliche Prismen (R.). — Das neutrale Sulfat verliert, beim Verdunsten, einen Theil der Base und geht in saures Sulfat über.

Verbindung $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$. *B.* Beim Stehen von 1 Thl. Tertiärbutylamin mit 2 Thln. Tertiärbutyljodid oder Tertiäramyljodid (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 309). — Grofse prismatische Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Ditrimethylcarbinamin $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2.NH$. *B.* Aus Trimethylcarbinoljodid und Trimethylcarbinamin, bei höchstens 50°, entsteht das Jodid der sekundären Base. Erwärmt man das Gemisch auf 70° oder darüber, so erhält man nur Isobutylen und jodwasserstoffsaures Trimethylcarbinamin (RUDNEW, *Ж.* 11, 174). — Das Hydrojodid $(C_4H_9)_2NH.HJ$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird, aus der alkoholischen Lösung, nicht durch Aether gefällt. Versetzt man es mit Kali, oder wird es mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Trimethylcarbinamin $C_4H_9.NH_2$ (und Isobutylen?).

5. Amylamine $C_5H_{13}N$. 1. ***Normalamylamin, 1-Aminopentan*** $CH_3(CH_2)_3.CH_2.NH_2$. *B.* Aus dem Amid der Normalcapronsäure mit Brom und Kalilauge, wie bei Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 770). — Siedep.: 103°. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

5-Chloramylamin $C_5H_{12}ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen auf 180° von (6 g) ε-Phenoxylamylaminhydrochlorid $C_6H_5O.C_5H_{10}.NH_2.HCl$ mit (20 ccm) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (GABRIEL, *B.* 25, 421). — Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, entsteht Piperidinhydrochlorid. — $C_5H_{12}ClN.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: 152°. — $(C_5H_{12}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag. — $C_5H_{12}ClN.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Blätter. Schmelzp.: 95—97°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_5H_{12}ClN.C_6H_3N_3O_7$. Flache, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—125°.

Base $CH_3.CHCl.C_2H_4.CH_2.N(CH_3)_2$ s. Piperidin.

5-Bromamylamin $C_5H_{12}BrN = CH_2Br.(CH_2)_4.NH_2$. *B.* Bei 5 stündigem Erhitzen auf 150° von 4 g 5-p-Kresoxylamylaminhydrobromid mit rauchender HBr (BLANK, *B.* 25, 3047). — Pikrat $C_5H_{12}BrN.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 108—110°.

2. ***Sekundäramylamin, 2-Aminopentan*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Beim Schütteln der Lösung von 1 Thl. Methylpropylketonphenylhydrazon $(CH_3)C(C_3H_7):N.NH.C_6H_5$ in 10 Thln. Alkohol von (96%) mit 25 Thln. 2½ procentigem Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1927). — Flüssig. Siedep.: 91,5° (i. D.) bei 755 mm (T., *B.* 22, 1856). Riecht stark ammoniakalisch. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaOH gefällt. — $C_5H_{13}N.HCl$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 168°. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. — Dioxalat $C_5H_{13}N.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 131°. — Oxalat $(C_5H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Dünne Blätter (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°.

3. ***Isoamylamin, 4-Amino-2-Methylbutan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Isoamylcarbonimid und Kali (WÜRTZ, *A.* 76, 334; BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 76, 252). Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 105, 335) oder von Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 225). Aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoholischem Ammoniak bei 250° (BERTHELOT, *A.* 87, 372). Durch Destillation von Horn mit Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* 101, 296). Aus dem Amid der Isobutylessigsäure mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 770). Bei der Fäulniss der Hefe (A. MÜLLER, *J.* 1857, 403; HESSE, *J.* 1857, 403). — *D.:* BERG, *B.* 23 [2] 733. — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,7503 bei 18° (WÜRTZ). Spec. Gew. = 0,6848 bei 95°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Verbrennungswärme = 876,400 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 362. Wird von Chromsäure zu Isovaleriansäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *A.* 142, 177). Neutralisationswärme durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215. — $C_5H_{11}.NH_2.HCl$. Schuppen (WÜRTZ). — $(C_5H_{11}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (W.). — $C_5H_{13}N.HCl.COPtCl_2$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. HCl). Schmelzp.: 184° (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2428). Wird durch Wasser zersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Verbindung $C_5H_{11}NH_2.HJ + C_5H_{11}.NH_2$. *B.* Beim Lösen von 19 g des Hydrojodids $C_5H_{11}NH_2.HJ$ in 29 g Isoamylamin (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 314). — Blätter.

Isoamylchloramin $C_5H_{12}ClN = C_5H_{11}.NHCl$. *B.* Beim Versetzen von (neutralem) salzsaurem Isoamylamin mit (1 Mol.) einer neutralen Lösung von NaClO (BERG, *Bl.* [3] 3, 687). — Unangenehm riechendes Oel. Spec. Gew. = 0,968 bei 0°. Zersetzt sich schnell, unter Bildung von salzsaurem Isoamylamin. Verdünnte Säuren bewirken Spaltung in Isoamylamin und Isoamyldichloramin.

Isoamyldichloramin $C_5H_{11}Cl_2N = C_5H_{11}.N.Cl_2$. *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Isoamylamin mit einem grofsen Ueberschuss von Chlorkalk (mit Wasser zu einem Brei angerührt) (BERG, *Bl.* [3] 3, 688). — Goldgelbes, heftig riechendes Oel. Siedep.: 49° bei 14 mm; 58° bei 22 mm; spec. Gew. = 1,063 bei 0°. Viel beständiger als Isoamylmonochloramin. Wird von kalten, verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Isoamyldibromamin $C_5H_{11}Br_2N = C_5H_{11}.NBr_2$. *B.* Aus Isoamylamin und $CH_3.CO.NBr_2$ (SELIWANOW, *B.* 26, 426). — Rothbraunes Oel. Zerfällt, durch Wasser, in HBrO und Isoamylamin.

Isoamyldimethylamin $C_7H_{17}N = (CH_3)_2.N.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 113—114° (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 774).

Isoamyltrimethyliumjodid $C_8H_{20}NJ = (C_5H_{11}) N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Trimethylamin und Isoamyljodid (R. MÜLLER, *A.* 108, 4). — Die freie Base $(CH_3)_3N(C_5H_{11}).OH$ zerfällt, bei der Destillation, wesentlich in $N(CH_3)_3$, C_5H_{10} und H_2O, daneben entstehen aber auch $(CH_3)_2N(C_5H_{11})$ und $CH_3.OH$ (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 775). — $(C_5H_{11})N(CH_3)_3Cl$. Zerfliefslich. — Das Platindoppelsalz krystallisirt tafelförmig (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 805). — $C_8H_{20}NJ_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 80° (M.).

Isoamyldiäthylamin $C_9H_{21}N = (C_2H_5)_2N(C_5H_{11})$. *B.* Siehe Triäthylisoamyliumjodid (HOFMANN). — Siedep.: 154°. — $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Isoamylmethyldiäthyliumjodid $C_{10}H_{24}NJ = C_5H_{11}(C_2H_5)_2(CH_3)NJ$. *B.* Aus Di-

äthylisoamylamin und Methyljodid (HOFMANN, *A.* 78, 283). — $(C_{10}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und **Methyläthylisoamylamin** $C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N$, welches bei 135° siedet (HOFMANN); — $(C_5H_{11}).(C_2H_5).(CH_3).N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Isoamyltriäthyliumjodid $C_{11}H_{26}NJ = (C_5H_{11})(C_2H_5)_3NJ$. *B.* Aus Triäthylamin und Isoamyljodid (HOFMANN, *A.* 78, 279). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung: $C_5H_{11}(C_2H_5)_3N.OH = (C_5H_{11})(C_2H_5)_2N + C_2H_4 + H_2O$. — $[C_5H_{11}(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Isoamyldibrompropylamin $C_8H_{17}Br_2N = C_5H_{11}.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *D.* Man versetzt die eisessigsaure Lösung von Allylisoamylamin erst mit Brom, dann mit konc. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* 21, 3195). — Oelig. — $C_8H_{17}Br_2N.HBr$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 230—231°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Isomeres Hydrobromid $C_8H_{17}Br_2N.HBr$. *B.* Aus Bromallylisoamylamin $C_5H_{11}.NH.C_3H_4Br$ und verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* 21, 3195). — Nadeln. Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$. *B.* Aus Isoamylamin und Isoamylbromid (HOFMANN, *A.* 79, 21). Aus Isoamylcarbonimid und Kali (SILVA, *Z.* 1867, 457). Aus Isoamylbromid und alkoholischem Ammoniak (CUSTER, *B.* 10, 1333; vgl. HOFM.). — Siedep.: 178—180°; spec. Gew. = 0,7825 bei 0° (SILVA, *Z.* 1867, 457). Siedep.: 185—187° (BELL, *B.* 10, 1867): 187° (CUSTER). — $(C_5H_{11})_2NH.HCl$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HOFMANN). Ziemlich löslich in Alkohol (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 504). — $[(C_5H_{11})_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_5H_{11})_2.NH.HJ$. Blättchen (MALBOT).

Diisoamylchloramin $C_{10}H_{22}ClN = (C_5H_{11})_2NCl$. *B.* Aus salzsaurem Diisoamylamin und (1 Mol.) NaClO (BERG, *Bl.* [3] 3, 689). — Erstarrt bei —20°. Siedep.: 89° bei 12 mm. Spec. Gew. = 0,897 bei 0°. Liefert mit alkoholischem NH_3, Amylamylidenamin $C_5H_{11}.N:C_5H_{10}$.

Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$. *B.* Aus Diisoamylamin und Isoamylbromid (HOFMANN, *A.* 79, 22). Aus Isoamylcarbonimid und Kali (SILVA, *Z.* 1867, 548). — Siedep.: 257° (HOFMANN); 205° (SILVA); 233—236° (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 504). Isoamylchlorid wirkt bei 180° nach der Gleichung: $N(C_5H_{11})_3 + C_5H_{11}Cl = N(C_5H_{11})_3HCl + C_5H_{10}$. Isoamyljodid erzeugt bei 180° Diisoamylamin (MALBOT). $N(C_5H_{11})_3 + C_5H_{11}J = NH(C_5H_{11})_2.HJ + 2C_5H_{10}$. Bei höchstens 150° und namentlich in Gegenwart von Alkohol entsteht Tetraisoamyliumjodid (M.). — $(C_5H_{11})_3N.HCl$. Perlmutterglänzende Krystallmasse (H.). Hält 1 H_2O (MALBOT). — $[(C_5H_{11})_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Rhombische Prismen (S.).

Tetraisoamyliumjodid $C_{20}H_{44}NJ = (C_5H_{11})_4NJ$. *B.* Aus Triisoamylamin und Isoamylbromid oder aus Isoamylbromid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 79, 24). — Fettartige Blättchen, wenig löslich in Wasser. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1867, 491) — Die freie Base ist ölig, bildet aber ein krystallisirtes Hydrat. — $[(C_5H_{11})_4NCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — Krystallform verschiedener Salze des Tetraisoamyliumhydrates: LANG.

Das Isoamylamin aus aktivem Isoamylalkohol ist linksdrehend, das entsprechende Di- und Triisoamylamin rechtsdrehend. Die Salze der aktiven Isoamylamine sind leichter löslich und krystallisiren schlechter als jene der inaktiven Isoamylamine (PLIMPTON, *Soc.* 39, 332).

Inaktives Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$ (aus inaktivem $C_5H_{11}Cl$ und NH_3 bereitet) ist flüssig. Siedep.: 96—97° bei 766 mm. Spec. Gew. = 0,7678 bei 0°, = 0,7501 bei 22,5°. — Vom Platindoppelsalz lösen 100 Thle. Wasser bei 14° 1,7 Thle. (P.).

Inaktives Diisoamylamin $(C_5H_{11})_2.NH$. Siedep.: 185—186°. Spec. Gew. = 0,7878 bei 0°, = 0,7776 bei 14°. Unlöslich in Wasser (P.). — $C_{10}H_{23}N.HCl$. Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether (Trennung von Triisoamylaminsalz). — Das Platin- und Golddoppelsalz sind löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser.

Inaktives Triisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 237°. Spec. Gew. = 0,7882 bei 13°. — $C_{15}H_{33}N.HCl$. Schuppen. Löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. — Das Platin- und Golddoppelsalz lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser (P.).

Aktives Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$ (bereitet aus aktivem Amylalkohol). Siedep.: 96—97°; spec. Gew. = 0,7725 bei 0°. Rechtsdrehend (P.). — $C_5H_{11}.NH_2.HCl$. Sehr zerfließlich. Schwach rechtsdrehend. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen. Gleicht ganz dem Salz des inaktiven Isoamylamins. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,4 Thle. Fast unlöslich in Alkohol.

Aktives Diisoamylamin $(C_5H_{11})_2NH$. Siedep.: 182—184°. Spec. Gew. = 0,7878 bei 0°. Rechtsdrehend (P.). — $C_{10}H_{23}N.HCl$. Glasige Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Platindoppelsalz ist löslich in Alkohol und sehr wenig in Wasser.

— Das Goldsalz fällt als gelber, amorpher Niederschlag aus und scheidet sich, aus wässerigem Alkohol, als eine Krystallhaut ab.

Aktives Triisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 230—237°. Spec. Gew. = 0,7964 bei 13°. Stark rechtsdrehend (P.). — Das salzsaure Salz ist ein Syrup, der im Exsiccator erstarrt. — Das Platinsalz und Goldsalz (Nadeln aus schwachem Alkohol) lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser.

Isoamylisoamylidenamin $C_{10}H_{21}N$ s. S. 952.

Isoamylamin und Oenanthol (Diisoamyldiönanthylidenamin) s. S. 955.

4. ***Tertiäramylamin (Dimethyläthylcarbinamin, 2-Amino-2-Methylbutan)*** $(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2$. *B.* Aus Pseudoamylharnstoff und Kali (WÜRTZ, *Z.* 1867, 38). Entsteht, neben Dimethyläthylessigsäurenitril, bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodid auf Kalium- und Quecksilbercyanür (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 60). Bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodid auf Silbercyanat und Zerlegen des gebildeten Amylcarbonimids mit koncentrirterHCl im Rohr (RUDNEW, *Ж.* 11, 171). — Flüssig. Siedep.: 77,5—78° (i. D.) bei 757,7 mm von 0° (R.). Spec. Gew. = 0,7611 bei 0°; = 0,7475 bei 15,5° (R.). Tertiärbutyljodid erzeugt die Verbindung $C_5H_{11}.NH_2.HJ + C_5H_{11}.NH_2$.

$C_5H_{13}N.HCl$. Oktaëder. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). — $C_5H_{11}.NH_2.HJ + C_5H_{11}NH_2$. *B.* Beim Stehen von 14 g Tertiäramylamin mit 28 g Tertiärbutyljodid (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 309). — Große blättrige Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Mit Brom liefert 2-Amino-2-Methylbutan **Bromamylamin** $C_5H_{12}Br.N$, das sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt (W.).

5. ***Tertiärbutylcarbinamin (Trimethyläthylamin, Trimethylcarbincarbinamin, Aminodimethylpropan)*** $(CH_3)_3.C.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Trimethylacetonitril, gelöst in 10 Thln. absol. Alkohol, und Natrium (FREUND, LENZE, *B.* 23, 2867; 24, 2156). — Flüssig. Siedep.: 82—83°. Liefert, mit HNO_2, Dimethyläthylcarbinol (TISSIER, *B.* 24 [2] 557). — $C_5H_{13}N.HCl$. Schmilzt gegen 275°. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — $C_5H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln.

Butylamylamin (mit tertiären Radikalen). $C_9H_{21}N = C(CH_3)_3.NH(C.[CH_3]_2C_2H_5)$. *B.* Trimethylcarbinamin und tertiäres Amyljodid verbinden sich, bei längerem Stehen in der Kälte, zu dem Hydrojodid $C_4H_9.(C_5H_{11})NH.HJ$. Das Hydrojodid ist unbeständig, zersetzt sich beim Aufbewahren und zerfällt, schon beim Auflösen in Wasser, unter Abscheidung von Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

6. Hexylamine $C_6H_{15}N$. 1. ***1-Normalhexylamin, 1-Aminohexan*** $CH_3(CH_2)_4.CH_2.NH_2$. *B.* Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527). Aus dem Amid der Oenanthsäure mit Brom und Alkali (HOFMANN, *B.* 15, 771). Man behandelt Methylnormalhexylketoxim mit PCl_5 (und Aether) und dann mit Wasser und kocht das in der Aetherschicht befindliche Normalhexylacetamid mit Kalilauge (HANTZSCH, *B.* 24, 4021). — *D.* Man behandelt (1 Mol.) Oenanthylamid, in alkalischer Lösung (4 Mol. Alkali in fünfprocentiger Lösung), mit (1 Mol.) Brom (FRENTZEL, *B.* 16, 744). — Siedep.: 128 bis 130° (HOFMANN); 125—128°; spec. Gew. = 0,768 bei 17° (PELOUZE, CAHOURS). — $C_6H_{13}.NH_2.HCl$. Blättchen. — $(C_6H_{13}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen.

Base $CH_3.CHCl.[CH_2]_4 N(CH_3)_2$ s. Pentallylcarbindimethylamin.

Dihexylamin $C_{12}H_{27}N = (C_6H_{13})_2NH$. *B.* Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528). — Siedep.: 190—195°.

Trihexylamin $C_{18}H_{39}N = (C_6H_{13})_3N$. *B.* Bei der Destillation von Oenantholammoniumdisulfit mit Kalk (PETERSEN, *A.* 101, 310; 102, 312). Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527). — Siedep.: 260° (P.). — $C_{18}H_{39}N.HCl$. — $(C_{18}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Blättchen. — Verbindet sich mit Aethyljodid zu flüssigem **Aethyltrihexyliumjodid** $(C_6H_{13})_3(C_2H_5)NJ$ (P.).

2. ***2-(β)-Hexylamin, 2-Aminohexan*** $CH_3.CH(NH_2).C_4H_9$. *B.* Aus (Mannit-) Hexyljodid und NH_3 (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). Daneben entstehen Hexylen und Polyhexylene (JAHN, *M.* 3, 170). Aus 2-Nitrohexan mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure (KONOWALOW, *B.* 24 [2] 108). — Siedep.: 116° (i. D.); spec. Gew. = 0,7638 (UPPENKAMP). Zerfällt, beim Erhitzen mit β-Hexyljodid, in Hexylen und jodwasserstoffsaures β-Hexylamin. — $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche, gelbe Blättchen.

3. ***1-Amino-1-Methylpentan*** $C_4H_9.CH(NH_2).CH_3$. Base $CH_3.CHCl.C_2H_4.CH(CH_3).NH_2$ s. Methylbutallylcarbinamin $C_6H_{13}N$.

4. ***Isohexylamin, 5-Amino-2-Methylpentan*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Isohexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (Rossi, *A.* 133, 181). — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen.

5. ***Pseudohexylamin, 3¹-Amino-3-Methylpentan*** $(C_2H_5)_2.CH.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer siedenden alkoholischen Lösung von Diäthylacetonitril $(C_2H_5)_2.CH.CN$ mit Natrium (Freund, Herrmann, *B.* 23, 192). — Ammoniakalisch riechendes Oel. Siedep.: 125,3° (kor.). — $C_6H_{15}N.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung gegen 187°. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus goldgelben, glänzenden Schuppen bestehend.

6. ***Methyldiäthylcarbinolamin, 3-Amino-3-Methylpentan*** $(C_2H_5)_2C(NH_2).CH_3$. *B.* Aus dem Isonitril $(C_2H_5)_2C(CH_3).NC$ und HCl (Shdanow, *A.* 185, 123). — Siedep.: 108—110°

7. Heptylamine $C_7H_{17}N$. 1. ***Normalheptylamin, 1-Aminoheptan*** $CH_3(CH_2)_5CH_2.NH_2$. Beim Eintragen eines Gemenges von 1 Mol. Caprylsäureamid und 1 Mol. Brom in fünfprocentige Kalilauge (Hofmann, *B.* 15, 772). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oenantholphenylhydrazin mit Natriumamalgam und Eisessig (Tafel, *B.* 19, 1928). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oenanthaldoxim mit Natriumamalgam und Eisessig (Goldschmidt, *B.* 20, 729). — *D.* Man trägt 1 Mol. Caprylamid in die Lösung von 1 Mol. Brom in 4 Mol. KOH (gelöst in der 16fachen Menge H_2O) ein und erhitzt die Lösung (durch Einleiten von Dampf) möglichst schnell zum Kochen (Hoogewerff, Dorp, *R.* 6, 386). — Siedep.: 153—155°. — $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (H.). Schwärzt sich bei 220 bis 230° (H., D.). — Pikrat $C_7H_{17}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 120—121,5° (Hoogewerff, Dorp).

2. ***2-Aminoheptan*** (?) $CH_3(CH_2)_4.CH(NH_2).CH_3$ (?). *B.* Aus (Petroleum-) Heptylchlorid und NH_3 (Cahours, Pelouze, *J.* 1863, 528). — Siedep.: 145—147° (Schorlemmer, *A.* 127, 318). — $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen.

8. Oktylamine $C_8H_{19}N$.

1. ***Normaloktylamin, 1-Aminooktan*** $CH_3(CH_2)_6.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Oktyljodid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (Renesse, *A.* 166, 85). Aus Nitrooktan mit Eisenfeile und Eisessig (Eichler, *B.* 12, 1885). Aus Oktylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 629). — Siedep.: 185—187° (E.). Zieht an der Luft CO_2 an. Liefert mit Brom und Kali die ölige Verbindung $C_8H_{17}.NBr_2$, welche, beim Kochen mit Natronlauge, in das Säurenitril $C_7H_{15}.CN$ übergeht (Hofmann, *B.* 17, 1920). — $C_8H_{19}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Oktylamin, aus Nonansäureamid mit Brom und Kalilauge bereitet, siedet bei 171—174° (Hofmann, *B.* 15, 773). Darstellung aus Nonanamid: Hoogewerff, Dorp, *R.* 6, 387. — Siedep.: 179—180° (i. D.) (H., D.). — Pikrat $C_8H_{19}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Längliche Tafeln. Schmelzp.: 112—114° (H., D.). — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ (H.).

Dioktylamin $C_{16}H_{35}N = (C_8H_{17})_2NH$. *B.* Entsteht, neben Oktylamin, aus $C_8H_{17}.J$ und NH_3 (Renesse). Aus Oktylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 630). — Nadeln. Schmelzp.: 36,5°; Siedep.: 297—298° (M., G.). Riecht nach Talg. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{35}N.HCl$. Blätter (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser und noch weniger in Aether. Leicht löslich in Alkohol (M., G.). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Schuppen (aus Alkohol).

Trioktylamin $C_{24}H_{51}N = N(C_8H_{17})_3$. *B.* Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 632). — Langsam erstarrendes Oel. Siedep.: 365—367°. Reichlich löslich in Aether und absolutem Alkohol. Die Salze sind theilweise ölig. — $(C_{24}H_{51}N.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunliches Oel, das zu einer klebrigen Masse eintrocknet.

2. ***Sekundäroktylamin, 2-Aminooktan*** $CH_3.CH(NH_2).C_6H_{13}$. *B.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und NH_3 (Cahours, *A.* 92, 399; Squire, *A.* 92, 400). Aus Methylhexylcarbinol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 634). — Siedep.: 162,5° (Jahn, *M.* 3, 172; vgl. *B.* 8, 805). Bouis (*J.* 1855, 526) giebt den Siedepunkt 175°, Cahours 172—175°; spec. Gew. = 0,786. Liefert, beim Erhitzen mit sekundärem Oktyljodid: NH_4J, Oktylen, Polyoktylene und jodwasserstoffsaures Sekundäroktylamin. Selbst Methyljodid bewirkt nur sehr langsam eine Methylirung des Sekundäroktylamins (Jahn). — $C_8H_{19}NCl.AuCl_3$. Blättchen (B.). — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (S.; B.). — Salze: Cahours.

Aus (Petroleum-) Oktylchlorid und Ammoniak soll (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529) dasselbe (?) Oktylamin (Siedep.: 168—172°) entstehen.

Dioktylamin $C_{16}H_{35}N = (C_8H_{17})_2.NH$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 636). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. — $C_{16}H_{35}N.HCl$. Blättchen (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 511). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Braune, zähe Masse. — $C_{16}H_{35}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

Trioktylamin $C_{24}H_{51}N = (C_8H_{17})_3.N$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 637). — Flüssig. Siedep.: 370°. — Das Hydrochlorid ist ölig. — $(C_{24}H_{51}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraunes Harz.

9. Nonylamine $C_9H_{21}N$.

1. ***Normalnonylamin*** $C_8H_{17}.CH_2.NH_2$ (?). *B.* Aus (Petroleum-)$C_9H_{19}Cl$ und NH_3 (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). — Siedep.: 190—192°.

Das Nonylamin, aus Caprinsäureamid mit Brom und Kalilauge bereitet, siedet gegen 195° (HOFMANN, *B.* 15, 773). — $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

2. ***1-Amino-2-Methyloktan, Nonylamin*** $C_6H_{13}.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Methylhexylcarbincyanid $C_9H_{17}N$ mit Natrium (und absolutem Alkohol) (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3355). — Oel. Siedep.: 185—186°. HNO_2 erzeugt Nonylen und Nonylalkohol. — $C_9H_{21}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 130°. — $(C_9H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend.

10. I-Dodekylamin $C_{12}H_{27}N = C_{12}H_{25}.NH_2$.

B. Beim Kochen von Dodekyltridekylharnstoff $NH(C_{12}H_{25}).CO.NH.C_{13}H_{27}$ mit Kali (LUTZ, *B.* 19, 1440). Durch Reduktion von Lauronitril mit Natrium (und Alkohol) (KRAFFT, *B.* 23, 2363). — Perlmutterglänzende Krystallmasse. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 247—249° (L.). Schmelzp.: 27—28°; Siedep.: 134—135° bei 15 mm (KR.). — $C_{12}H_{27}N.HCl$. Nädelchen. — $(C_{12}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, glänzende Flitter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215°.

11. I-Tridekylamin $C_{13}H_{29}N = C_{13}H_{27}.NH_2$.

B. Beim Destilliren von 1 Thl. Tridekylmyristylharnstoff mit 1 Thl. festen Kalis (LUTZ, *B.* 19, 1436). — Glänzende, fettige Masse von laugenartigem Geruch. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 265°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{29}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{13}H_{29}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Flitterchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 233°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. — $(C_{13}H_{29}N)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 200°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

12. I-Tetradekylamin $C_{14}H_{31}N = C_{14}H_{29}.NH_2$.

B. Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Tetradekylaldoxim mit Natriumamalgam (KRAFFT, *B.* 23, 2361). Man hält die Lösung, durch zeitweiligen Zusatz von Essigsäure, stets sauer. Durch Reduktion von Myristonitril, gelöst in Alkohol, mit Natrium (KRAFFT). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 162° bei 15 mm. — $C_{14}H_{31}N.HCl$. Silberglänzende Blättchen (aus Aether). Schwer löslich in kaltem Aether, leicht in Alkohol. — $(C_{14}H_{31}N.HCl)_2.PtCl_4$.

13. Cetylamin (I-Hexadekylamin) $C_{16}H_{35}N = C_{16}H_{33}.NH_2$.

B. Man trägt in eine Lösung von (3 Thln.) Palmitonitril in (30 Thln.) absol. Alkohol (4 g) Natrium in kleinen Portionen ein, erwärmt dann allmählich bis 120°, giefst die warme Lösung in viel Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das gefällte Hydrochlorid löst man in wenig Alkohol und fällt es, bei 0°, mit viel Aether (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 812). — Silberglänzende Blätter. Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 330° (kor.); 187° bei 15 mm. Sehr unbeständig. — $C_{16}H_{35}N.HCl$. Silberglänzende Blätter (aus Aetheralkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet). Niederschlag. — Das Hydrojodid schmilzt unter Zersetzung, bei 170—172°.

Cetyläthylamin $C_{18}H_{39}N = C_{16}H_{33}.NH.C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Cetylamin und überschüssigem C_2H_5J bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 27—28°. Siedet, nicht unzersetzt, bei 342° (kor.); siedet, unzersetzt, bei 195—196° bei 15 mm. — $C_{18}H_{39}N.HJ$. Silberglänzende Blättchen (aus Aetheralkohol). Zersetzt sich bei 162—166°.

Cetyldiäthylamin $C_{20}H_{43}N = C_{16}H_{33}.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5 Thln. Cetyljodid mit (2 Thln.) Diäthylamin bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — Blätterig-krystallinisch. Schmelzp.: 6—8°; Siedep.: 355° (kor.); 204—206° bei 15 mm. Unbeständig. — $(C_{20}H_{43}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Cetyltriäthyliumjodid $C_{22}H_{48}JN = C_{16}H_{33}.N(C_2H_5)_2.C_2H_5J$. *B.* Aus Diäthylcetylamin und C_2H_5J (KRAFFT, MOYE). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—181°.

Tricetylamin $C_{48}H_{99}N = (C_{16}H_{33})_3N$. *B.* Aus $C_{16}H_{33}.J$ und NH_3 (FRIDAU, *A.* 83, 25). — Nadeln. Schmelzp.: 39°. — $(C_{48}H_{100}NCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

14. l-Septdekylamin $C_{17}H_{37}N = C_{17}H_{35}.NH_2$. *B.* Beim Schmelzen von Septdekylstearylharnstoff $NH(C_{17}H_{35}).CO.NH(C_{18}H_{35}O)$ mit Kali oder beim Erhitzen desselben mit HCl auf 200° (HOFMANN, *B.* 15, 774). — *D.* Man erhitzt Septdekylstearylharnstoff mit CaO (TURPIN, *B.* 21, 2487). — Krystallinisch. Schmelzp.: 49°; Siedep.: 335—340° (TURPIN). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{17}H_{37}N.HCl$. Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (T.). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht aber löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{37}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Krystallflittern bestehend.

15. Dimyricylamin $C_{60}H_{123}N = (C_{30}H_{61})_2NH$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Ammoniakgas in Myricyljodid bei 120° (PIEVERLING, *A.* 183, 351). — Krystallinisch; Schmelzp.: 78°.

Anhang. Derivate des Hydroxylamins.

1. Basen CH_5NO. 1. ***α-Methylhydroxylamin*** $CH_3O.NH_2$. *B.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Methylester und Salzsäure (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 225). — $CH_5NO.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 149° (LOSSEN, *B.* 16, 827). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt (PETRACZEK, *B.* 16, 827). — $(CH_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen oder Tafeln.

2. ***β-Methylhydroxylamin, Oxyaminomethan*** $CH_3.NH.OH$. *B.* Beim Erhitzen von β-Benzaldoximmethyläther mit Salzsäure (DITTRICH, *B.* 23, 3598). Entsteht, neben Methylamin, bei der Reduktion von Nitromethan mit (1 Mol.) eisenfreiem $SnCl_2$ (+ HCl) (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* 24, 3531). — $CH_5NO.HCl$. Lange Prismen. Schmelzp.: 85—90°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung entstehen CO_2, NH_3 und Methylamin (KIRPAL, *B.* 25, 1715).

2. Aethylhydroxylamin (Aethoxylamin) C_2H_7NO. 1. ***α-Aethylhydroxylamin*** $NH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Aethylester $C_7H_5O.N(C_2H_5)(OC_2H_5)$ und Salzsäure (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 223). — Stark, aber nicht nach NH_3 riechende, brennbare Flüssigkeit. Siedep.: 68°; spec. Gew. = 0,8827 bei 7,5° (GÜRKE, *A.* 205, 277). In jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Reagirt alkalisch. Natrium wirkt nach einiger Zeit lebhaft ein und erzeugt NH_3 und ein stickstoffhaltiges Natriumsalz. In Silberlösung bewirkt Aethylhydroxylamin einen weißen Niederschlag, der beim Kochen, unter Gasentwickelung, in metallisches Silber übergeht. Ueberschüssiges Aethylhydroxylamin färbt Kupferlösung azurblau und lässt, beim Kochen, einen apfelgrünen, flockigen Niederschlag ausfallen, ohne dass hierbei Reduktion des Kupferoxyds eintritt, selbst nach dem Zusatz von Kali (G.).

Salze: GÜRKE. — $C_2H_7NO.HCl$. *D.* Man sättigt wasserhaltigen Aether mit Salzsäuregas und erhitzt damit Aethylbenzhydroxamsäureester. — Schuppige Blätter. Schmelzp.: 128°. Verflüchtigt sich leicht beim Abdampfen der Lösungen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) auf 150°, in $C_2H_5.Cl$, Hydroxylaminsalz und zuletzt in NH_4Cl. Auch bei der trockenen Destillation des Salzes wird NH_4Cl gebildet. — $(C_2H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismatische Krystalle; in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI). — $C_2H_7NO.H_2SO_4$. Krystallisirt sehr schwer; äußerst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — Dioxalat $C_2H_7NO.C_2H_2O_4$. Pulver.

2. ***β-Aethylhydroxylamin, Oxyaminoäthan*** $C_2H_5.NH.OH$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 140° von β-Aethyl-α-Benzylhydroxylamin mit konc. Salzsäure (BEHREND, LEUCHS, *A.* 257, 239). — Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Basen $C_4H_{11}NO$. a. ***Aethoxyläthylamin*** $C_2H_5O.NH.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben höher äthylirten Derivaten, beim Erwärmen von α-Aethylhydroxylamin mit C_2H_5Br (LOSSEN, *A.* 252, 230). Man zersetzt die gebildeten Salze durch KOH, fraktionnirt die freien Basen und stellt aus den niedriger siedenden Antheilen ein saures Oxalat dar. — Flüssig. Siedep.: 83°; spec. Gew. = 0,829 bei 0°. Riecht nach Häringslake. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220° entstehen C_2H_5Cl und Aethylamin. — $C_4H_{11}NO.HCl$. Oel. — $(C_4H_{11}NO.$

$HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether und Benzol, in gelben Nadeln gefällt. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_4H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen (aus absolutem Alkohol + Benzol). Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. — Dioxalat $C_4H_{11}NO.C_2H_2O_4$. Trikline (HECHT, *A.* 252, 237) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

b. ***Aethyloxyäthylamin (Diäthylhydroxylamin?)*** $C_4H_{11}NO = NH(C_2H_5).OC_2H_5$ entsteht, neben Hydroxylamin, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpeteräther (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 238). Seine Salze sind in Wasser und Alkohol löslicher, als die des Hydroxylamins. Die freie Base ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup, der stark alkalisch reagirt und sich mit den Wasserdämpfen schwer verflüchtigt. — $C_4H_{11}NO.HCl$. Syrup. — $(C_4H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, in warmem absolutem Alkohol und Wasser leicht löslich. — $(C_4H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_4H_{11}NO)_2.H_3PO_4$. — Dioxalat $C_4H_{11}NO.C_2H_2O_4$. Prismen. — Oxalat $(C_4H_{11}NO)_2.C_2H_2O_4$. Prismen.

Propyldiäthylaminoxyd $C_7H_{17}NO = (C_2H_5)_2N(C_3H_7):O$. *B.* Man lässt eine Lösung von (2 Mol.) Zinkäthyl in Aether mit (1 Mol.) Nitropropan 5 Tage stehen und giefst das Produkt in Eiswasser (BEWAD, *Ж.* 21, 44). $C_3H_7.N(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5)_2 + 3H_2O = C_7H_{17}NO + 2C_2H_6 + 2Zn(OH)_2$. Man destillirt mit Wasserdämpfen, behandelt das Destillat mit Salzsäure, übersättigt die abfiltrirte, salzsaure Lösung mit Kali und destillirt. — Flüssig. Siedep.: 167—170°. Spec. Gew. = 0,8880 bei 0°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Silber und Kupfersalze. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Diäthylpropylamin reducirt. — $C_7H_{17}NO.HCl$. Krystalle.

B. Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Zu den Basen $C_nH_{2n+1}N$ gehören die Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Allylamin $CH_2:CH.CH_2.NH_2$ = Aminopropylen. Man erhält sie, analog den Basen $C_nH_{2n+3}N$, durch Behandeln der Jodide $C_nH_{2n-1}J$ (oder auch der Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$) mit Ammoniak. $C_3H_5J + NH_3 = C_3H_5.NH_2.HJ$. — $C_4H_8.Br_2 + 2NH_3 = C_4H_7.NH_2.HBr + NH_4Br$.

Eine Reihe sekundärer Basen $C_nH_{2n+1}N$ entsteht durch Behandeln der Pyridinbasen $C_nH_{2n-5}N$, in alkoholischer Lösung, mit Natrium. In diesen Basen sind die Elemente, wie bei den Körpern der aromatischen Reihe, ringförmig gebunden. Dieselben sind in der aromatischen Reihe abgehandelt.

I. Vinylamin, Aminoäthen $C_2H_5N = CH_2:CH.NH_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2-Bromäthylamin-Hydrobromid $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$ in Wasser mit Silberoxyd (GABRIEL, *B.* 21, 1049). Beim Erwärmen von 2,05 g $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$, gelöst in 10 ccm H_2O mit (10 ccm) Normalkalilauge auf 45—48° (G., *B.* 21, 2665). Man destillirt, nach Zusatz von überschüssigem Kali, so lange eine Probe mit Pikrinsäurelösung (von 1%) keine Fällung giebt. — Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich sehr leicht: schon beim Stehen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes entsteht eine Base $C_4H_{12}N_2O$. Beim Abdampfen mit überschüssiger HCl, (HBr oder HJ) entstehen die Salze des β-Chloräthylamins. Liefert, mit überschüssiger Schwefelsäure, die Verbindung $C_2H_7N.SO_4$. Mit SO_2 entsteht Taurin. Beim Abdampfen mit Salpetersäure entsteht β-Oxäthylaminnitrat OH. $C_2H_4.NH_2.HNO_3$. — Giftig. — $(C_2H_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit H_2O. — $(C_2H_5N.HJ)_3.(BiJ_3)_2$ bei 90°. Zinnoberrother Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. — Pikrat $C_2H_5N.C_6H_3N_3O_7$. Kleine monokline (FOCK, *B.* 21, 1050) Tafeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in lauwarmem Wasser.

Verbindung $C_2H_5N.H_2SO_4$. *B.* Beim Verdunsten von Vinylamin mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* 21, 1056). — Rhomboëder (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 230° unter Bräunung. Leicht löslich in warmem Wasser. Wird durch $BaCl_2$ und durch $BiJ_3.KJ$ nicht gefällt.

Base $C_4H_{12}N_2O$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Vinylamin (GABRIEL, *B.* 21, 1053). $2C_2H_3.NH_2 + H_2O = C_4H_8O(NH_2)_2$. — Pikrat $C_4H_{12}N_2O.(C_6H_3N_3O_7)_2$. Citronengelber Niederschlag. Erweicht gegen 180°; schmilzt bei 195—200°.

2,2-Dijodvinylamin $C_2H_3J_2N = CJ_2:CH.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Diazoxyakrylsäureäthylester mit einer ätherischen Jodlösung (BUCHNER, CURTIUS, *B.* 19, 851). Man verdunstet die ätherische Lösung und lässt den Rückstand mit konc. wässerigem NH_3 stehen. — Kleine Prismen (aus Wasser). Wird bei 170° gelb und

schmilzt unter völliger Zersetzung bei 192°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in heifsem Alkohol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl.

Vinyltrimethyiumhydrat (Neurin) $C_5H_{13}NO = C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. *V.* Findet sich als höchst giftiges glycerinphosphorsaures (?) Salz in den Nebennieren (MARINO, *G.* 18, 203). — *B.* Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Beim Erhitzen des Bromids $C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$ mit Ag_2O (HOFMANN, *J.* 1858, 339; BAEYER, *A.* 140, 311). Entsteht, neben Neuridin $C_5H_{14}N_2$, bei 5—6 tägiger Fäulniss von Fleisch (BRIEGER, *B.* 16, 1190, 1406; 17, 516, 1137). — Aeufserst löslich in Wasser; wird deshalb der wässerigen Lösung durch Aether, $CHCl_3$ oder Fuselöl nur langsam entzogen (MARINO, *G.* 13, 441). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 367. Reagirt stark alkalisch und bildet mit Salzsäure Nebel. Die verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen, aus der koncentrirten Lösung entweicht aber, beim Sieden, Trimethylamin. — Das Hydrochlorid bildet sehr zerfliefsliche Nadeln. Aeufserst giftig. — $(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Oktaëder. Schmelzp.: 213—214° (BODE, *A.* 267, 275). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{12}NCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. — $C_5H_{12}NBr$. Warzen. Schmelzp.: 193° (BODE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_5H_{12}NJ$. Nadeln. Schmelzp.: 196°. Wenig löslich in kaltem Alkohol (B.).

2-Bromvinyltrimethyliumbromid $C_5H_{11}NBr_2 = CHBr:CH.N(CH_3)_3Br$. *B.* Beim Versetzen von Dibromäthyltrimethyliumbromid $CH_2Br.CHBr.N(CH_3)_3Br$ mit (1 Mol.) alkoholischer Kalilauge (BODE, *A.* 267, 283). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 146—147°. — $[C_2H_2Br.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. Säulen. Schmelzp.: 202°. — $C_2H_2Br.N(CH_3)_3Cl.AuCl_3$. Goldglänzende Prismen. Schmelzp.: 223°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. Basen C_3H_7N.

1. ***1-Aminopropylen*** $CH_3.CH:CH.NH_2$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von (13 g) β-Brompropylaminhydrobromid mit (211 ccm) $\frac{1}{7,14}$-norm. Barytlösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 40—50°, übersättigt dann mit Kali und destillirt im Dampfstrom (HIRSCH, *B.* 23, 968). — $3(C_3H_7N.HJ).2BiJ_3$ (über H_2SO_4). Zinnoberrothe, mikroskopische Blättchen.

Base $C_3H_5Br_2N$. Aus Tribrompropylaminhydrobromid $C_3H_4Br_3.NH_2.HBr$ und alkoholischem Kali (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3079). — Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert ein Nitrosoderivat. Verbindet sich nicht mit Brom. — $C_3H_5Br_2N.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_3H_5Br_2N.HBr)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Schuppen. Schwärzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen.

2. ***Allylamin, 3-Aminopropylen*** $CH_2:CH.CH_2.NH_2$. *B.* Aus Allylcarbonimid und Kali oder aus Allyljodid und NH_3 (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 301). Aus Senföl mit Zink und Salzsäure (OESER, *A.* 134, 8); aus Senföl und dem gleichen Volumen konc. Schwefelsäure (Darstellung von Allylamin: HOFMANN, *B.* 1, 182; RINNE, *A.* 168, 262) — Flüssig. Siedep.: 56—56,5° bei 756,2 mm; spec. Gew. = 0,7261 bei 56°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Siedep.: 53,3°; spec. Gew. = 0,7799 bei 4°; 0,7688 bei 15°; 0,7583 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 697). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 362. Riecht penetrant ammoniakalisch, zum Niesen und Weinen reizend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direkt mit Brom, Chlorjod u. s. w. Erhitzt man Allylamin oder dessen Alkylderivate mit Vitriolöl auf 240° und giebt dann Wasser hinzu, so entstehen Wasseradditionsprodukte jener Basen. Aus Allylamin resultirt auf diese Weise Oxypropylamin $OH.C_3H_6.NH_2$. Starke Base. — $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Tafeln. Liefert, bei einigem Kochen mit Wasser, das in hellockerfarbenen, kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Salz $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_2$ (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 530). — $(C_3H_7N)_2.H_2SO_4$. Erstarrt über H_2SO_4 langsam krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDREASCH, *M.* 5, 35).

Bromallylamin $C_3H_6BrN = CH_2:CBr.CH_2.NH_2$ (?). *B.* Beim Eintragen von Dibrompropylaminhydrochlorid $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2.NH_2.HCl$ in überschüssiges alkoholisches Kali (PAAL, *B.* 21, 3191). Aus Allyltribromid und überschüssigem, alkoholischem NH_3 bei 100° (GALEWSKY, *B.* 23, 1067). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 125°. Mischbar mit Wasser, Alkohol u. s. w. Sehr unbeständig. — $C_3H_6BrN.HCl$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 177—180°. Leicht löslich in Wasser oder heifsem Alkohol. — $(C_3H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_3H_6BrN.HClAuCl_3$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_3H_6BrN.HBr$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3079). Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — Oxalat

$C_3H_6BrN.C_2H_2O_4$. Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und in Aether.

Allyltrimethyliumjodid $C_6H_{14}NJ = C_3H_5.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Allyljodid und $N(CH_3)_3$ (H. u. A. MALBOT, *Bl.* [3] 7, 138; WEISS, *A.* 268, 147; PARTHEIL, *B.* 268, 153). — Nadeln (aus Alkohol). — $(C_6H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Oktaëder. Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. — $C_6H_{14}NCl.PtCl_2$. Citronengelbe Warzen. — $C_6H_{14}NCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 215° (W.). — $C_6H_{14}NBr$ (P.).

Monobromallyltrimethylammoniumbromid $C_6H_{13}Br_2N = (CH_3)_3N(CH_2.CH:CHBr)Br$. *B.* Aus Allyltrimethylammoniumtribromid $(CH_3)_3N(C_3H_5Br_2).Br$ und (1 Mol.) alkoholischem Kali (PARTHEIL, *A.* 268, 157). — Kleine Säulen. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Alkoholisches Kali erzeugt Trimethyltrimethinammoniumbromid $(CH_3)_3N\left(CH\langle{CH \atop \ddot{C}H}\right)Br$, während Silberoxyd blos die freie Base $(CH_3)_3.N(C_3H_4Br).OH$ isolirt. Brom erzeugt ein Additionsprodukt, das, beim Kochen mit absolutem Alkohol, in Bromallyldibromidtrimethylammoniumbromid $(CH_3)_3N(CH_2.CHBr.CHBr_2)Br$ übergeht. — $(C_6H_{13}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°. — $C_6H_{13}BrN.Cl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dibromid $C_6H_{13}Br_2NO = (CH_3)_3N(OH)CH\langle{CHBr \atop CHBr}$. Siehe Trimethyltrimethinammoniumbromid $(CH_3)_3N\left(CH\langle{CH \atop \ddot{C}H}\right)Br$.

Allyläthylamin $C_5H_{11}N = (C_3H_5)NH.(C_2H_5)$. *B.* Aus Allylamin und Aethyljodid bei 100° (RINNE, *A.* 168, 261). — Siedep.: 84°. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Giebt, bei 400—500° über Bleiglätte geleitet, viel CO_2, NH_3, Pyrrol und etwas Pyridin (?) (KOENIGS, *B.* 12, 2344). — $C_5H_{11}N.HCl$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, monokline Prismen, in Wasser leicht löslich. Schmilzt unter Erweichen bei 154—156° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 526). Liefert, bei einigem Kochen mit Wasser, das Salz $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_2$ in citronengelben Nadeln. Dieses Salz schwärzt sich bei 200° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 200° (L., P.). — $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$. In Wasser äufserst lösliche Tafeln.

Allyldiäthylamin $C_7H_{15}N = (C_2H_5)_2N(C_3H_5)$. Entsteht, neben Aethylallylamin, bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Allylamin (RINNE, *A.* 168, 265). — Siedep.: 100 bis 103° (R.); 110—113° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 526). Löst sich in 20 Vol. Wasser bei 18°; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. — $C_7H_{15}N.HCl$. Sehr leicht lösliche Krystalle (R.). — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, hellorange gefärbte, spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 128—130° (L., P.). Liefert, bei einigem Kochen mit Wasser, das Salz $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_2$ in chamoisfarbenen, kugelförmig vereinigten Nädelchen, die bei 189° schmelzen (L., P.).

Allyltriäthyliumbromid $C_9H_{20}NBr = C_3H_5(C_2H_5)_3NBr$. *B.* Aus Triäthylamin und Allylbromid (REBOUL, *J.* 1881, 408). — Sehr zerfliefsliche Krystalle. Zerfällt bei der Destillation, unter Zusatz von etwas Wasser, in Triäthylamin, Allylbromid, Aethylen und Diäthylamin. — $C_9H_{20}NCl$. Zerfliefsliche Lamellen. — $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle.

Chlorallyltriäthyliumchlorid $C_9H_{19}Cl_2N = (C_3H_4Cl)N(C_2H_5)_3Cl$.

a. ***α-Verbindung*** $(CH_2:CCl.CH_2)N(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Entsteht, neben der β-Verbindung, beim Erhitzen von Trichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *Bl.* 39, 521). Man löst die gebildeten Salze in Wasser und erhält, durch Zusatz von $PtCl_4$, zunächst einen Niederschlag des Salzes der α-Verbindung. Entsteht auch bei der Einwirkung von Triäthylamin auf α-Epidichlorhydrin.

Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in heifsem Wasser lösen.

b. ***β-Verbindung*** $(CH_2:CH.CHCl)N(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Siehe die α-Verbindung.

Das Platindoppelsalz ist orangegelb.

Allylpropylamin $C_6H_{13}N = C_3H_5.NH(C_3H_7)$. Siedep.: 110—114°. Spec. Gew. — 0,7708 bei 18° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 526). — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. — Dioxalat $C_6H_{13}N.C_2H_2O_4$. Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — Das trockene neutrale Oxalat verliert bei 100° die Hälfte der Base.

Allyldipropylamin $C_9H_{19}N = C_3H_5N(C_3H_7)_2$. Siedep.: 145—150° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 527). — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, orangerothe, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Kocht man das Platindoppelsalz einige Zeit mit Wasser, so entsteht das Salz $(C_9H_{19}N.$

$HCl)_2.PtCl_2$. Dasselbe bildet feine citronengelbe Nadeln, schmilzt bei 152—153° und löst sich ziemlich schwer in Wasser.

Isobutylallylamin $C_7H_{15}N = C_4H_9.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Allylamin und Isobutylbromid (PAAL, *B.* 21, 3193). — Flüssig. Siedep.: 123° (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3043). In Wasser leicht löslich. — $C_7H_{15}N.HCl$. Glänzende, fettige Blättchen. Schmelzp.: 216°. Aufserordentlich löslich in Wasser. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Niederschlag; gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 140°. — $C_7H_{15}N.HBr$. Atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 222°. — Dioxalat $C_7H_{15}N.C_2H_2O_4$. Niederschlag, aus kleinen Täfelchen bestehend. Schmelzp.: 221°.

Isobutylbromallylamin $C_7H_{14}BrN = C_4H_9.NH.C_3H_4Br$. *D.* Man lässt Dibrompropylisobutylaminhydrobromid $C_4H_9.NH.C_3H_5Br_2.HBr$, in der Kälte, mit überschüssigem Kali stehen, verdünnt mit Wasser und fällt durch festes K_2CO_3. Die abgehobene Schicht trägt man in alkoholische Oxalsäurelösung ein (PAAL, *B.* 21, 3194). — Oel. — Oxalat $C_7H_{14}BrN.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 230—231°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Isoamylallylamin $C_8H_{17}N = C_3H_5.NH(C_5H_{11})$. Siedep.: 148—153°; spec. Gew. = 0,7777 bei 18° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 531).

Isoamylbromallylamin $C_8H_{16}BrN = C_5H_{11}.NH.C_3H_4Br$. *B.* Aus Dibrompropylisoamylaminhydrobromid $C_5H_{11}NH.C_3H_5Br_2.HBr$ und alkoholischem Kali (PAAL, *B.* 21, 3195). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen 150°.

Diallylamin $C_6H_{11}N = (C_3H_5)_2NH$. *B.* Aus Allylamin und Allylbromid (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Siedep.: 111°. Verhalten gegen H_2SO_4: LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641.

Dichlordiallylamin $C_6H_9Cl_2N = (CH_2:CCl.CH_2)_2NH$ (?). *B.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5.Cl_3$ und 7—8 Vol. alkoholischem Ammoniak bei 130—140° (ENGLER, *A.* 142, 77; 144, 72). — Schweres Oel, in Wasser wenig löslich. Siedet bei 194° nicht ohne Zersetzung. Seine Salze sind zerfliefslich. — $(C_6H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetrachlordiallylamin $C_6H_7Cl_4N = (CHCl:CCl.CH_2)_2NH$. *B.* Aus 1,2,2,3-Tetrachlorpropan (S. 150) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 363). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich. Reagirt stark alkalisch. — $C_6H_7Cl_4N.HCl$. Nadeln, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. — Dioxalat $C_6H_7Cl_4N.C_2H_2O_4$. Blättchen, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in heifsem.

Dibromdiallylamin $C_6H_9Br_2N = (C_3H_4Br)_2.NH$. *B.* Aus Tribromhydrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SIMPSON, *A. ch.* [3] 56, 129). Aus β-(?)Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser sehr wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Geht, beim anhaltenden Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 250°, in α-Pikolin C_6H_7N über. Aus dem salzsauren Salz fällt $AgNO_3$ bromfreies AgCl. — $C_6H_9Br_2N.HgCl_2$. — $(C_6H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

Dichlordiallyläthylamin $C_8H_{13}Cl_2N = (C_2H_5)(C_3H_4Cl)_2N$. *B.* Aus Dichlordiallylamin und C_2H_5J bei 100° (ENGLER, *A.* 142, 81). — Siedet über 200° nicht ohne Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bildet zerfliefsliche Salze.

Dibromdiallyläthylamin $C_8H_{13}Br_2N = C_2H_5(C_3H_4Br)_2N$. *B.* Aus Dibromdiallylamin und C_2H_5J (SIMPSON). — In Wasser unlösliches Oel.

Triallylamin $C_9H_{15}N = (C_3H_5)_3N$. *B.* Bei der Destillation von Tetrallyliumhydrat (CAHOURS, HOFMANN, *B.* 102, 304). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2054). — *D.* Man destillirt Tetrallyliumbromid mit viel überschüssigem, frisch geschmolzenem Aetzkali (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 391). Aus Allylchlorid und NH_3, in der Kälte (MALBOT, *Bl.* 50, 90). — Flüssig, sehr unangenehm riechend. Siedep.: 150—151° (PINNER). Siedep.: 155—156° (i. D.); spec. Gew. = 0,8094 bei 14,3°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 151. Leichter als Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch KHO gefällt. Verhalten gegen H_2SO_4: LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641. — $C_9H_{15}N.HCl$ (PINNER). — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (H., C.).

Tetrallyliumbromid $C_{12}H_{20}NBr = N(C_3H_5)_4Br$. *D.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Allylbromid. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, gereinigt (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 390). Aus Allylchlorid und NH_3 bei 100—140° (MALBOT, *Bl.* 50, 89). — Kleine Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether. — Tetrallyliumjodid $C_{12}H_{20}NJ = N(C_3H_5)_4J$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von NH_3 auf

Allyljodid, sogar bei gewöhnlicher Temperatur (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 305). — Krystalle, unlöslich in koncentrirter Kalilauge. Durch Ag_2O wird daraus die freie Base als stark kaustische Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation in H_2O und Triallylamin zerfällt. — $(C_{12}H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Wenig löslich (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 488).

3. ***Trimethylenimin*** $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle NH$ (?). *B.* Entsteht, neben einer Base $C_6H_{14}N_2$, bei ½ stündigem Erhitzen im verschlossenen Gefäss auf 80° von (11 g) γ-Brompropylaminhydrobromid $CH_2Br.CH_2.CH_2.NH_2.HBr$ mit (20 ccm) Wasser und (50 ccm) Normalkalilösung (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2676). Man übersättigt mit Alkali, destillirt im Dampfstrom, neutralisirt das Destillat, dampft ein, zerlegt die Salze durch konc. Kali und trennt die beiden Basen durch Fraktionniren. Entsteht, neben β- und β'-Pikolin, bei der Destillation von Trimethylendiaminhydrochlorid (LADENBURG, SIEBER, *B.* 23, 2727). — Oel. Siedep.: 66—70° (L., S.). Mischbar mit Wasser und Alkohol. — $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangegelbe Nadeln. Schmilzt bei 200—203° (G., W.), bei 196° (L., S.) unter Zersetzung. — $C_3H_7N.HCl.AuCl_3$. Goldgelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_3H_7N.HJ)_3.2BiJ_3$. Rother, krystallinischer Niederschlag; Nadeln. — Pikrat $C_3H_7N.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln oder Körner. Schmelzp.: 166—167°.

3. Basen C_4H_9N.

1. ***α-Crotylamin, 1-Amino-2-Buten*** $CH_3.CH:CH.CH_2.NH_2$. *B.* Aus α-Crotonaldoxim $CH_3.CH:CH.CH:N.OH$ und Natriumamalgam, in Gegenwart von Essigsäure (SCHINDLER, *M.* 12, 416). — Flüssig. Siedep.: 81—85°. Riecht durchdringend ammoniakalisch. Ziemlich löslich in Wasser. — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schmilzt bei 193° unter Zersetzung.

2. ***Crotylamin*** $C_4H_7.NH_2$. *B.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 7, 515). — Flüssig; Siedep.: 75—80° (HOFMANN, *B.* 12, 992). — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen, in Wasser ziemlich löslich.

3. ***Aminotetramethylen, Aminocyclobutan*** $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.NH_2$. *B.* Beim Versetzen von (5 g) Tetramethylencarbonsäureamid mit (8 g) Brom und dann mit überschüssiger Kalilauge (von 10%) (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2695). — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in Alkohol.

4. Basen $C_5H_{11}N$.

1. ***Valerylamin*** $C_5H_9.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Oxyamylamin, aus salzsaurem Amylenglykol und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7. 89). — $(C_5H_{14}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

Valeryltrimethylamin $C_8H_{19}NO = C_5H_9.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Aus (rohem) Amylenbromid und Trimethylamin bei 50—60° (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1867, 805). — $(C_8H_{18}NCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Unregelmäfsige Blättchen.

Brompentenyltrimethyliumbromid (**Valerylentrimethylaminbromid**) $C_8H_{17}NBr_2 = C_5H_8Br.N(CH_3)_3.Br$. *B.* Aus Valerylenbromid $C_5H_8.Br_2$ und Trimethylamin (LADENBURG, *B.* 14, 231, 1342). — Tauscht bei doppelten Umsetzungen ein Bromatom aus. HJ fällt aus der Lösung des Salzes das schwer lösliche Bromojodid $C_8H_{17}BrN.J$, das man leichter erhält, wenn man das Bromid $C_8H_{17}BrN.Br$ erst mit Ag_2O und dann mit HJ behandelt. Aus dem Bromojodid entsteht durch AgCl das Chlorobromid. — $(C_8H_{17}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{17}BrN.Cl.AuCl_3$. Glänzende Blätter, schwer löslich in Wasser.

2. ***α-Allyläthylamin, 4-Amino-1-Penten*** $CH_3.CH(C_3H_5).NH_2$. *B.* Entsteht bei der Reduktion von Allylnitroäthan (S. 212) mit Zink und Salzsäure (GAL, *J.* 1873, 333). — Siedep.: 85°.

3. ***Tetramethylenmethylamin, 1¹-Aminomethylcyclobutan*** $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CH_2.NH_2$. *B.* Bei der Reduktion einer Lösung von Tetramethylencarbonsäureamid $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CO.NH_2$ in (30—40 ccm) absol. Alkohol durch (8 g) Natrium (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2698). — Oel. Siedep.: 82—83°. Zieht CO_2 an. — $C_5H_{11}N.HCl$. Schmilzt unter Zersetzung bei 234—236°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

4. ***Base*** $C_5H_{11}N$. *B.* Bei der Einwirkung von Tetanusbakterien auf Rindfleisch (BRIEGER, *B.* 19, 3120). — Flüssig. Siedep.: 100°. Bewirkt Krämpfe. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 205° und löst sich sehr leicht in Wasser und in absol. Alkohol. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich.

5. Basen $C_6H_{13}N$.

1. ***Methylbutallylcarbinamin, 5-Amino-1-Hexen*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Die Lösung des Phenylhydrazinderivates von (40 g) Allylaceton in 800 ccm Weingeist (von 96%) wird mit 120 g Eisessig versetzt, auf 60—70° erwärmt und allmählich 1200 g Natriumamalgam (von 2%) eingetragen. Man giefst dann 120 g Eisessig hinzu und trägt nochmals 1200 g Natriumamalgam ein (MERLING, *A.* 264, 324). Aus der abgegossenen heifsen Flüssigkeit (ausgeschiedenes Natriumacetat ist durch Zutröpfeln heifsen Wassers zu lösen) wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Natronlauge gefällt. Die freien Basen versetzt man mit verd. H_2SO_4 bis zur neutralen Reaktion und entfernt dann das freie Anilin durch Ausschütteln mit Aether. — Nach Piperidin riechendes Oel. Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,779 bei 15°. Mit Wasser mischbar. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Dimethylderivat $C_8H_{17}N = C_6H_{11}.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des (scharf getrockneten) Chlorids des Trimethylderivates (s. u.) (MERLING, *A.* 264, 326). — Oel, von betäubendem Geruche. Siedep.: 138—140°; spec. Gew. = 0,780 bei 15° (M.). Spec. Gew. = 0,7834 bei 11,8°/4°; Molekularrefraktion = 68,01 (EYKMAN, *B.* 25, 3072). Unlöslich in Wasser. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Jodid des Trimethylderivates $C_9H_{19}NJ = C_6H_{11}.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Methylbutallylcarbinamin mit CH_3J, KOH und $CH_3.OH$ (MERLING). — Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 199—200°. Die freie Base, aus dem Jodid, durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei 160° in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl.

Hydrochlormethylbutallylcarbinamin $C_6H_{14}ClN = CH_3.CHCl.C_2H_4.CH(CH_3).NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas (schliefslich bei 130°) in Methylbutallylcarbinamin (MERLING, *A.* 264, 327). — Wandelt sich bei 100° in salzsaures 2,5-Dimethylpyrrolidin um. — $(C_6H_{14}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Dimethylderivat $C_8H_{18}ClN = C_6H_{12}Cl.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten bei 130° von Salzsäuregas in salzsaures Methylbutallylcarbindimethylamin $C_6H_{11}.N(CH_3)_2$ (M., *A.* 264, 332). — Oel. Wandelt sich bei 100° um in das Chlorid des Dimethylpyrrolidindimethyliumchlorids $C_6H_{12}:N(CH_3)_2Cl$. — $(C_8H_{18}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Fahlgelber Niederschlag. Schmelzp.: 91—93°. — $C_8H_{18}ClN.HCl.AuCl_3$. Goldgelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 76—77°

2. ***Pentallylcarbinamin, 6-Amino-1-Hexen*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. **Pentallylcarbindimethylamin** $C_8H_{17}N = CH_2:CH.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl-α-Pipekoliniumhydrat auf 140° (MERLING, *A.* 264, 337). $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2\ .\ \ CH_2\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)_2.OH = C_8H_{17}N + H_2O$. — Oel; riecht nach Piperidin. Siedep.: 143—143,5°; spec. Gew. = 0,767 bei 15°. Spec. Gew. = 0,7730 bei 12,1°/4°; Molekularrefraktion = 68,40 (EYKMAN, *B.* 25, 3072). Mit Wasser nicht mischbar.

Jodmethylat $C_9H_{20}NJ = C_6H_{11}.N(CH_3)_3J$. Blättchen. Schmelzp.: 126—129° (MERLING, *A.* 264, 342). Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt, bei 150°, in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl C_6H_{10}.

Hydrochlorpentallylcarbindimethylamin $C_8H_{18}ClN = CH_3.CHCl.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in salzsaures Pentallylcarbindimethylamin bei 160—180° (MERLING, *A.* 264, 338). — Die freie Base ist ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wandelt sich bei 120° in Dimethyl-α-Pipekoliniumchlorid $C_6H_{12}N(CH_3)_2Cl$ um.

3. ***β-Methylpentamethylenamin, 3-Amino-1-Methylcyclopentan*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CH.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von (10 Thln.) 1-Methyl-3-Ketopentamethylenoxim, gelöst in (50 Thln.) absol. Alkohol, mit (24 Thln.) Natrium (SEMMLER, *B.* 25, 3518). — Siedet gegen 42° bei 12 mm.

4. ***Base*** $C_6H_{13}N$ (LADENBURG, *B.* 15, 1148).

Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$ siehe Chitin.

6. Heptanaphtenamin $C_7H_{15}N = C_7H_{13}.NH_2$. *B.* Man übergiefst (10 g) Heptanaphtencarbonsäureamid allmählich mit einer Lösung von (11,4 g) Brom in einer Lösung von (3 g) NaOH in (200 ccm) Wasser (O. ASCHAN, *B.* 24, 2715). — Flüssig. Siedep.: 151—153° (kor.). Starke Base. — $C_7H_{15}N.HCl$. Grofse, glasglänzende Blätter. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, goldglänzende Blätter. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

7. Basen $C_9H_{19}N$.

1. ***Aminononononaphten*** $C_9H_{17}.NH_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitronononaphten mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* 25 [2] 107). — Siedep.: 173—175°.

2. ***Camphelylamin*** $C_9H_{17}.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Camphelylcarbonimid in Ligroïn (ERRERA, *G.* 22 [1] 221). — Wachsartig. Siedep.: 174°. — $C_9H_{19}N.HCl$. Tafeln.

8. Basen $C_{10}H_{21}N$.

1. ***Campholamin*** $C_9H_{17}.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Campholsäurenitril mit Alkohol und Natrium (ERRERA, *G.* 22 [2] 109). — Flüssig. Siedep.: 210°. Riecht ammoniakalisch, nach Knoblauch. Etwas löslich in Wasser. Liefert, mit salpetriger Säure, den Alkohol $C_{10}H_{22}O$ und Campholen $C_{10}H_{18}$. Starke Base. — $C_{10}H_{21}N.HCl$. Silberglänzende Blättchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{10}H_{21}N.HNO_3$. Silberglänzende Blättchen. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung.

2. ***Dekamethylenimin*** $C_{10}H_{20}.NH$. *B.* Beim Erhitzen von 1, 10-Diaminodekanhydrochlorid (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* 25, 2254). $(NH_2.CH_2.C_8H_{16}.CH_2.NH_2).2HCl = C_{10}H_{21}N.HCl + NH_4Cl$. — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 104—105° bei 16,5 mm. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{20}(NO).N$. Gelbes Oel. Siedet gegen 160° bei 15 mm (PHOOKAN, KRAFFT).

C. Basen $C_nH_{2n-1}N$.

1. Aminoacetylen $C_2H_3N = CH:C.NH_2$.

Trimethylacetenyliumbromid $C_5H_{10}NBr = CH:C.N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus Trimethylbromvinyliumbromid $CHBr:CH.N(CH_3)_3Br$ und alkoholischem Kali (BODE, *A.* 267, 286). — $[C_2H.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{10}NCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Basen C_3H_5N.

1. ***Propargylamin, 3-Aminopropin*** $CH:C.CH_2.NH_2$. *B.* Bei $^5/_4$ stündigem Erhitzen im Wasserbade von (1 Mol.) $\beta\gamma$-Dibrompropylamin mit (4 Mol.) alkoholischem Natriumäthylat (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3080). Man destillirt das Produkt und fängt das Destillat in alkoholischer Oxalsäure auf. — Fällt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Mineralsäuren zersetzt. — $C_3H_5N.HCl$. Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig. — $C_3H_5N.HBr$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 171°. Unbeständig. — $C_3H_5N.HJ$. *B.* Aus Propargylamin, gelöst in Alkohol, und C_2H_5J (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3040). — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 205°. — Dioxalat $C_3H_5N.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Das Pikrat bildet grofse Blättchen, die bei 189° schmelzen.

Propargylmethylamin $C_4H_7N = C_3H_3.NH.CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Propargylamin mit CH_3J und Alkohol (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3038). — Flüssig. — $C_4H_7N.HJ$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 83°. — Dioxalat $C_4H_7N.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol.

Isobutylpropargylamin $C_7H_{13}N = C_4H_9.NH.CH_2.C:CH$. *B.* Man trägt, unter Kühlung, (50 g) $\beta\gamma$-Dibrompropylisobutylaminhydrobromid in eine Lösung von (13 g) Natrium in (150 g) absol. Alkohol und erhitzt dann $1^1/_4$ Stunde lang auf 100° (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3045). — Flüssig. Siedep.: 134—136°. Mischbar mit Wasser. — $C_7H_{13}N.HCl$. Glänzende, grofse Blätter. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Krystallkörner. Schmelzp.: 172°. — Dioxalat $C_7H_{13}N$.

$C_2H_2O_4$. Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Isoamylpropargylamin $C_8H_{15}N = C_3H_3.NH.C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen im Rohr von Isoamyldibrompropylamin mit (etwas mehr als 3 Mol.) alkoholischem Natriumäthylat (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3084). Man verjagt den Alkohol, löst das ausgeschiedene NaBr in Wasser und fügt Potasche hinzu. Die alkoholische Schicht wird abgehoben, über festem Kali entwässert und destillirt. Das Destillat fängt man in alkoholischer Oxalsäure auf. — Flüssig. — $C_8H_{15}N.HBr$. Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 186°. — Dioxalat $C_8H_{15}N.C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 204°.

2. ***2-Aminocyclopropen*** $NH_2.CH\langle{CH \atop \ddot{C}H}$. **Trimethyltrimethinammoniumbromid** $C_6H_{12}BrN = (CH_3)_3N\left(CH\langle{CH \atop \ddot{C}H}\right)Br$. *B.* Beim Behandeln von (1 Mol.) Monobromallyltrimethylammoniumbromid $(CH_3)_3N(CH_2.CH:CHBr).Br$ mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (PARTHEIL, *A.* 268, 160). — Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, mit alkoholischem Kali, die sehr unbeständige, freie Base $(CH_3)_3N(OH)CH\langle{CH \atop \ddot{C}H}$. Brom erzeugt ein Additionsprodukt, das, beim Kochen mit Alkohol, in das Dibromid $(CH_3)_3N(OH).CH\langle{CHBr \atop \dot{C}HBr}$ übergeht. — $C_6H_{12}NCl.AuCl_3$. Gelbe Schüppchen (aus verd. Alkohol). Kaum löslich in Wasser.

Dibromid $C_6H_{13}Br_2NO = (CH_3)_3N(OH).CH\langle{CHBr \atop \dot{C}HBr}$. *B.* Beim Kochen des, durch Einwirkung von Brom auf Trimethyltrimethinammoniumbromid erhaltenen, Perbromides mit absol. Alkohol (PARTHEIL, *A.* 268, 163). — Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{12}Br_2N.Cl)_2.PtCl_4$. Braunrothe Tafeln. Schmelzp.: 232°. — $C_6H_{12}Br_2N.Cl.AuCl_3$. Citronengelbe Tafeln. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{12}Br_2N.NO_3$. *B.* Beim Kochen des Bromids $(CH_3)_3NBr.CH\langle{CHBr \atop \dot{C}HBr}$ mit (selbst überschüssigem) $AgNO_3$ (P., *A.* 268, 166). — Schüppchen. Schmelzp.: 133°.

3. Base $C_6H_{11}N$.

2-Amino-1-Methylcyclopenten $CH_2\langle{CH_2.C.CH_3 \atop CH_2.\ddot{C}.NH_2}$. **Acetylderivat** $C_8H_{13}NO = C_6H_9.NH.C_2H_3O$. *B.* Man leitet in ein abgekühltes Gemisch aus 9 g Methyldihydropentenmethylketoxim $C_6H_9.C(N.OH).CH_3$, 90 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid, unter Abkühlen, trockenes Salzsäuregas ein und erhitzt dann, im Rohr, 4 Stunden lang auf 100° (PERKIN, *Soc.* 57, 238). Man verdünnt mit Wasser, macht das Gemisch alkalisch und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Siedep.: 164—165°. Riecht stechend und unangenehm. Mischt sich mit Wasser. — Kräftige Base. — $(C_8H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

4. Camphylamin $C_{10}H_{19}N$ = $\begin{array}{l} CH_2.C:CH_2 \\ \dot{C}H_2\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.CH(CH_3).CH_2.NH_2 \end{array}$ (?).

B. Beim Behandeln von Campholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$ mit Zn und HCl (GOLDSCHMIDT, KORFF, *B.* 18, 1634) oder besser mit Alkohol und Natrium (GOLDSCHMIDT, *B.* 18, 3294). — *D.* Man trägt Natrium in die Lösung von je 3—5 g Camphersäureanhydrid in 3—5 Vol. Alkohol ein, so lange noch lebhafte Einwirkung erfolgt, erwärmt schliefslich im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit HCl und entfernt, durch Aether, freies Camphersäureanhydrid. Dann übersättigt man mit Natron und destillirt das freie Camphylamin mit Wasserdämpfen über (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 709). — Flüssig. Siedep.: 194—196°. Zieht CO_2 an. — $C_{10}H_{19}N.HCl$. Dünne, trimetrische Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_9N.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; glänzende, orthorhombische Blättchen (aus heifsem Wasser) (G., SCH.). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (G., K.). Fast unlöslich in Wasser; ziemlich schwer löslich in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol (G., K.). Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol); zersetzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen (G., SCH.). — $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln oder lange, trimetrische Prismen (G., SCH.). — $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Blättchen; schwärzt sich bei 70° (G., SCH.). — Dioxalat $C_{10}H_{19}N.C_2H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Orthorhombische Krystalle. Schmilzt bei 194° unter Zersetzung (G., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

XXXIV. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+4}N_2$.

Die Stickstoffatome sind in diesen Basen entweder unter sich verbunden, oder jedes Stickstoffatom ist nur an Kohlenstoff gebunden. Basen der ersteren Art sind die Hydrazine: $C_2H_5.NH.NH_2$ — Aethylhydrazin; Basen der zweiten Arten sind als Diaminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aufzufassen: $NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ — Aethylendiamin oder s-Diaminoäthan.

I. Hydrazine $C_nH_{2n+1}.NH.NH_2$.

Die Hydrazine entstehen bei der Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (E. Fischer, *A.* 199, 281). $(CH_3)_2N(NO) + H_4 = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O$. Es sind leicht flüchtige Oele, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure, doch sind die einfach-sauren Salze beständiger. Die Hydrazine werden durch HgO u. s. w. leicht oxydirt; sie sind im Allgemeinen beständiger als die Hydrazine der aromatischen Reihe. Die primären Hydrazine $R.N_2H_3$ verhalten sich gegen Alkyljodide, Säurechloride, zusammengesetzte Aether u. s. w. wie primäre Alkoholbasen. Von salpetriger Säure werden sie zerstört. Die sekundären Hydrazine $R.N_2H_2.R_1$ reduciren Fehling'sche Lösung nur beim Erwärmen, unter Gasentwickelung. Schüttelt man ihre wässerigen Lösungen mit HgO, so wird ihnen direkt Wasserstoff entzogen, und so entstehen kondensirte Stickstoffderivate.

$$2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O_2 = (C_2H_5)_4N_4 + 2H_2O$$

a-Diäthylhydrazin Teträthyltetrazon.

Das (unsymmetrische) Diäthylhydrazin verhält sich gegen C_2H_5J wie eine tertiäre Base: es liefert damit ein nicht durch KHO, sondern nur durch Ag_2O, zerlegbares Jodid $(C_2H_5)_3N_2H_2.J$. — Hydrazine und Ketone siehe Ketone S. 975.

1. Methylhydrazin $CH_6N_2 = NH_2.NH.CH_3$. *A.* Man übergiefst (1 Thl.) Nitrosomethylharnstoff $NH_2.CO.N(NO)CH_3$ mit (6 Thln.) kaltem Wasser und ($2^1/_2$ Thln.) Eisessig und fügt allmählich (4 Thle.) Zinkstaub hinzu. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit dampft man, mit der gleichen Menge konc. Salzsäure, zum Syrup ein und kocht dann mit der dreifachen Menge konc. Salzsäure 12 Stunden lang am Kühler. Hierauf fügt man, unter Kühlung, konc. Natronlauge hinzu, bis alles Zinkhydroxyd wieder gelöst ist, und destillirt im Dampfstrom. Das Destillat kocht man, zur Entfernung von gebildetem NH_3 und Methylamin, 6—8 Stunden lang am Kühler, versetzt dann mit soviel Schwefelsäure, als zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich ist, und dampft zum Syrup ein. Das durch Zusatz von absol. Alkohol gefällte Disulfat krystallisirt man aus verd. Alkohol um und scheidet daraus, durch konc. Natronlauge und festes Natron, die freie Base ab, die man abdestillirt. Das Destillat lässt man 24 Stunden mit festem Natron stehen, destillirt und entfernt die letzten Theile anhängenden Wassers durch Erhitzen mit Baryumoxyd im Rohr (Brüning, *A.* 253, 7). — Flüssig. Siedep.: 87° (i. D.) bei 745 mm. Riecht nach Methylamin. Mischbar mit Alkohol und Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung. Wird von N_2O_3 zerstört. Wirkt stark ätzend. — $CH_6N_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 139,5°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Das Pikrat schmilzt bei 162° unter Zersetzung.

Dimethylhydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2.N.NH_2$. *B.* Aus Nitrosodimethylamin wie bei Diäthylhydrazin (Renouf, *B.* 13, 2171). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 62,5° bei 717 mm; spec. Gew. = 0,801 bei 11°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt mit salpetriger Säure in N_2O und Dimethylamin. — $C_2H_8N_2.HCl$. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Krystalle. — $(C_2H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_2H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 105°. — Oxalat $C_2H_8N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Dimethyläthylazoniumchlorid $C_4H_{13}N_2Cl = (CH_3)_2N(NH_2)(C_2H_5)Cl$. *B.* Entsteht sehr leicht aus Dimethylhydrazin und C_2H_5Cl (Renouf). — Krystallisirt schwer; in Wasser sehr leicht löslich. Die freie Base zerfällt, mit Zinkstaub und Essigsäure, in NH_3, HCl und Aethyldimethylamin. — $(C_4H_{13}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Dimethylhydrazinsulfonsäure. Das Kaliumsalz $(CH_3)_2N.NH.SO_3K$ entsteht analog dem Salze der Aethylhydrazinsulfonsäure (s. d.) (Renouf). — Es ist in Wasser leicht lös-

lich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen. Wird von HgO und Fehling'scher Lösung nicht verändert. Heiſse Salzsäure zerlegt das Salz glatt in H_2SO_4 und Dimethylhydrazin.

Tetramethyltetrazon $C_4H_{12}N_4 = (CH_3)_2.N.N:N.N(CH_3)_2$. *B.* Wie bei Tetraäthyltetrazon (S. 1150) (Renouf). Gelbes Oel.. Siedep.: 130°. Explodirt heftig, wenn es etwas über den Siedepunkt erhitzt wird. Wenig löslich in Wasser. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte, mit Spiegelbildung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, glatt in Ameisenaldehyd, Methylamin, Dimethylamin und Stickstoff. $(CH_3)_4N_4 + H_2O = CH_2O + CH_3.NH_2 + (CH_3)_2NH + N_2$. Starke Base: die Salze sind in Wasser und Alkalien leicht löslich.

2. Aethylhydrazin $C_2H_8N_2 = C_2H_5.NH.NH_2$. *D.* Man reducirt Nitrosodiäthylharnstoff $N(C_2H_5)H.CO.N(NO)C_2H_5$ mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff $N(C_2H_5)H.CO.N(NH_2).C_2H_5$, indem je 30 g des Nitrosoharnstoffes in 180 g Alkohol gelöst und dazu 120—150 g Zinkstaub gegeben werden. Die stets auf 8—12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60—70 g Eisessig und dann mit kohlensäurefreier, höchst koncentrirter Natronlauge in groſsem Ueberschuss versetzt. Die entstandene alkoholische Schicht wird abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft den Aether und erhitzt den mit koncentrirter Salzsäure angesäuerten Rückstand, in Schalen, auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem Diäthylharnstoff und salzsaurem Aethylhydrazinharnstoff, das man mit dem drei- bis vierfachen Vol. rauchender Salzsäure 10—15 Stunden lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet Salzsäuregas ein, wodurch nur salzsaures Aethylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst koncentrirte Kalilauge und festes Aetzkali, entwässert die Base über Kalistücken und destillirt über Baryumoxyd (Fischer, *A.* 199, 287). — Aetherisch, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 99,5° bei 709 mm. Aeuſserst kygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet an feuchter Luft dicke, weiſse Nebel. Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk. Reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso Ag_2O und HgO. Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwickelung zerstört. Fällt Metalloxyde. Giebt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion. Wird von salpetriger Säure unter Entwickelung von Stickstoff und anderer Gase zersetzt. Liefert mit Aethyljodid ein Gemenge verschiedener Basen. Erzeugt mit Säurechloriden amidartige Derivate. Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Verbindet sich mit Diazobenzolsalzen zu Salzen des unbeständigen Diazobenzoläthylazids $C_6H_5.N_2.N_2H_2(C_2H_5)$. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Feine, weiſse Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hinterlässt bei 110° das einfach-saure Salz $C_2H_8N_2.HCl$ als hornartige, amorphe, zerflieſsliche Masse. — Das Sulfat krystallisirt, aus heiſsem Alkohol, in feinen Blättern; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Diäthylhydrazin $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N.NH_2$. *D.* 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g Essigsäure (von 50%) versetzt. Man hält die Temperatur auf 20—30°, und nur zuletzt auf 40—50°. Die Flüssigkeit wird durch HCl geklärt, heiſs colirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat bindet man an HCl und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge wird, durch festes Kali, Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, gefällt. Man bindet beide Basen an Cyansäure und erhält beim Verdunsten zunächst Diäthylhydrazinharnstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Je 4 g des Harnstoffes werden zehn bis zwölf Stunden lang mit 15 g koncentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (E. Fischer, *A.* 199, 308). — Aetherisch, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 96—99°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt Fehling'sche Lösung nur in der Wärme (Unterschied von primären Hydrazinen): $2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O = 2NH(C_2H_5)_2 + N_2 + H_2O$. Wird von HgO zu Teträthyltetrazon oxydirt. Versetzt man eine kalte, verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, welches von überschüssiger, salpetriger Säure natürlich in Nitrosodiäthylamin übergeführt wird. $(C_2H_5)_2N.NH_2 + HNO_2 = N_2O + NH(C_2H_5)_2 + H_2O$. Einsäurige Base. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

$(C_4H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist etwas schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Stickstoffentwickelung.

Triäthylazoniumjodid $C_6H_{17}N_2J = (C_2H_5)_3N(NH_2)J$. *B.* Beim Digeriren von 10 g (rohem) Diäthylhydrazin mit 15 g Aethyljodid. Das Produkt wird mit Aether gewaschen

und dann mit koncentrirter Kalilauge gekocht (E. Fischer, *A.* 199, 316). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, unlöslich in Aether und koncentrirten Alkalien. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalisch reagirende, freie Base abgeschieden. Diese zerfällt, bei höherer Temperatur, gröfstentheils in Diäthylhydrazin und Aethylen. Behandelt man das Jodid längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in HJ, NH_3 und Triäthylamin.

Teträthyltetrazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N.N:N.N(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine kalte, wässerige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. Fischer, *A.* 199, 319). — Lauchartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Nicht destillirbar; zersetzt sich bei 135—140° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verpufft, bei raschem Erhitzen, unter Entwickelung von Stickstoff und Diäthylamin. Reducirt sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Erwärmt man Teträthyltetrazon mit verd. Salzsäure auf 70—80°, so tritt völlige Zerlegung in Aldehyd, Aethylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein. $C_8H_{20}N_4 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_5.NH_2 + (C_2H_5)_2NH + N_2$. Bildet mit Jod eine ölige, explosive Verbindung. Starke Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. — $C_8H_{20}N_4.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $(C_8H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, schmale Prismen. Löslich in Wasser. Die wässerige Lösung entwickelt, beim Kochen, genau die Hälfte des Stickstoffs; gleichzeitig entstehen Aldehyd und Diäthylamin.

Thionyldiäthylhydrazon $C_4H_{10}N_2SO = (C_2H_5)_2N.N:SO$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 5,5 g (rohem) Diäthylhydrazin in 50 ccm absol. Aether mit einem Gemisch aus 2,5 g $SOCl_2$ und 5 g Aether (Michaelis, Storbeck, *B.* 26, 310). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 73° bei 20 mm. Wird von Wasser allmählich verseift.

Aethylhydrazinsulfonsäure $C_2H_8N_2SO_3 = (C_2H_5)N_2H_2.SO_3H$. *D.* Man versetzt je 6 g gepulvertes Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ allmählich mit 1 g wasserfreiem Aethylhydrazin und erwärmt zum Schluss die Mischung ½ Stunde lang auf 80—100°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 15 g Wasser und 5 g $KHCO_3$ versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, und dann im Vakuum bei 60—70° verdunstet. Aus dem Rückstand wird, durch Kochen mit Alkohol, das Kaliumsalz ausgezogen (Fischer, *A.* 199, 300). $2C_2H_5.N_2H_3 + K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + C_2H_5.N_2H_2.SO_3H.C_2H_8N_2$ und $C_2H_5.N_2H_2.SO_3H.C_2H_8N_2 + KHCO_3 = C_2H_5.N_2H_3 + C_2H_5.N_2H_2.SO_3K + H_2O + CO_2$.

$K.C_2H_7N_2SO_3$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit starken Säuren, glatt in H_2SO_4 und Aethylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln, schon in der Kälte, in diazoäthansulfonsaures Kalium (s. u.) übergeführt.

Diazoäthansulfonsäure $C_2H_6N_2SO_3 = C_2H_5N:N.SO_3H$. *D.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (Fischer, *A.* 199, 302). — $C_2H_5N_2SO_3.K$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in feinen Blättchen oder Nadeln gefällt. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entwickelt, beim Kochen mit Säuren, Stickstoff und SO_2. Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in äthylhydrazinsulfonsaures Salz übergeführt.

2. Diaminbasen.

Mehrwerthige Alkoholradikale vermögen zwei und mehr Moleküle Ammoniak zusammen zu halten. Indem diese Radikale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den Ammoniakmolekülen vertreten, entstehen Basen von meist mehrsäuriger Natur. Die Basen mit zweiwerthigen Alkylen gewinnt man beim Behandeln von Alkylenbromiden mit überschüssigem Ammoniak.

$$R''.Br_2 + 2NH_3 = HBr.NH_2R''NH_2.HBr$$
$$2R''.Br_2 + 3NH_3 = N_3(R'')_2.H_5.3HBr + HBr$$
$$3R''.Br_2 + 4NH_3 = N_4(R'')_3.H_6.4HBr + 2HBr.$$

Ist dagegen die Menge des Ammoniaks (oder der Base) eine ungenügende, so entstehen intermediäre (bromhaltige) einsäurige Basen.

$$CH_2Br.CH_2Br + N(CH_3)_3 = CH_2Br.CH_2.N(CH_3)_3Br.$$

Durch überschüssiges Ammoniak u. s. w. gehen die gebromten Basen in Diamine über, doch wird bei dieser Reaktion auch gleichzeitig den gebromten Basen HBr entzogen: es entstehen ungesättigte, einsäurige Basen. $CH_2Br.CH_2.N(C_2H_5)_3Br + NH_3 = CH_2:CH.N(C_2H_5)_3.Br + NH_4Br$. Behandelt man die gebromten Basen mit feuchtem Silberoxyd, so

wird ihnen zum Theil HBr entzogen, zum Theil entstehen sauerstoffhaltige Basen. $CH_2J.N(CH_3)_3J + Ag_2O + H_2O = OH.CH_2.N(CH_3)_3.OH + 2AgJ$.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von Bromid und NH_3 entstehen nicht blos primäre Diamine $N_2R''H_4$. Ganz wie bei der Einwirkung von NH_3 auf Alkyljodide $C_nH_{2n+1}J$ werden auch mit den Alkylenbromiden sekundäre und tertiäre Basen, neben Bromammonium, gebildet.

$$2(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_2.H_4Br_2 + 2NH_4Br$$
$$3(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_3.H_2Br_2 + 4NH_4Br.$$

Die primären Basen $C_nH_{2n+4}N_2$ entstehen auch bei der Reduktion der Nitrile der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ mit Zink und Salzsäure.

$$CN.CN + 8H = NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$$
$$CN.CH_2.CH_2.CN + 8H = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Daneben wird aber viel Ammoniak gebildet (Ladenburg, *B.* 16, 1150). Geeigneter ist die Reduktion durch Alkohol und Natrium (Ladenburg). Man scheidet die gebildeten Basen vom Ammoniak durch Fällung als Superjodide.

In den primären und sekundären Diaminbasen kann der Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden. Die resultirenden Derivate sind alle flüchtig.

Ammoniumbasen von der Form $N_2R''_4.Br_2$ entstehen, neben den anderen Basen, sind aber bis jetzt nicht untersucht. Durch Behandeln der flüchtigen Diamine mit Jodiden $C_nH_{2n+1}J$ werden substituirte Diammoniumbasen gewonnen; z. B. $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_6.J_2$. Ein solches Jodid wird nur durch Ag_2O zerlegt und liefert eine nicht flüchtige Base.

Diagnose von Diaminen durch Behandeln mit Aethyljodid: Hofmann, *J.* 1861, 505.

Zum Abscheiden und Nachweis von Diaminen eignen sich die Benzoylderivate derselben (Udranzky, Baumann, *B.* 21, 2746). Man schüttelt, zu diesem Zweck, die Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Die gebildeten, unlöslichen Benzoylderivate werden, in der Kälte, von Natronlauge nicht zersetzt.

I. Methylenbasen.

Teträthylmethylendiamin $C_9H_{22}N_2 = CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Zusammenbringen von 6,5 g Trioxymethylen mit 29,2 g Diäthylamin (Kolotow, *Ж.* 17, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 166—169° (i. D.). Löslich in 10 Thln. Wasser (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 36, 119). Mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$ mischbar. Wird durch verdünnte Säuren sofort in Diäthylamin und Trioxymethylen zerlegt. Beim Kochen mit wasserhaltigem C_2H_5J entsteht $N(C_2H_5)_4J$ (E.). CS_2 erzeugt eine 130—140° unter Zersetzung siedende Verbindung $C_9H_{22}N_2.CS_2$ (E.).

Tetrapropylmethylendiamin $C_{13}H_{30}N_2 = CH_2[N(C_3H_7)_2]_2$. *B.* Aus 6 g Trioxymethylen und 40 g Dipropylamin (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 36, 122). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215—225°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch verd. HCl in Trioxymethylen und Dipropylamin zerlegt.

Tetraisobutylmethylenamin $C_{17}H_{38}N_2 = CH_2[N(C_4H_9)_2]_2$. *B.* Aus Trioxymethylen und Diisobutylamin (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 36, 124). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 245—255°. — $C_{17}H_{38}N_2.2HCl.PtCl_4$. Fahlgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 196—198°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 185—195° langsam unter Zersetzung.

Verbindung mit Schwefelkohlenstoff. $C_{17}H_{38}N_2.CS_2$. Krystallinisch. Schmelzpunkt: 54° (E.).

Dimethyldimethylendiamin $C_4H_{10}N_2 = (CH_2)_2.N_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre (Romeny, *B.* 11, 835). — Krystallinisch, nicht unzersetzt flüchtig. Wird, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Ameisensäurealdehyd und Methylamin gespalten. — $C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Diäthyldimethylendiamin $C_6H_{14}N_2 = (CH_2)_2.N_2(C_2H_5)_2$. *B.* Man übergiefst im Kältegemisch befindliches Trioxymethylen mit etwas weniger als (1 Mol.) Aethylamin, erwärmt das im Einschmelzrohre befindliche Gemisch einige Zeit im Wasserbade und rektificirt dann die gebildete (über KHO entwässerte) Oelschicht (Kolotow, *Ж.* 17, 231). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205—208° (i. D.). Löslich in kaltem Wasser; beim Erwärmen theilt sich die Lösung in zwei Schichten. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Salzsäure, schon in der Kälte, in Trioxymethylen und Aethylamin zerlegt. — $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 73°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Eingiefsen von $C_6H_{14}N_2$ in eine alkoholische, salzsäurehaltige Lösung von $PtCl_4$.

2. Aethylenbasen.

Aethylendiamin, 1,2-Diaminoäthan $C_2H_8N_2 + H_2O = NH_2.CH_2.CH_2.NH_2 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylenchlorid (oder Bromid) mit alkoholischem NH_3 auf 100° (CLOËZ, *J.* 1853, 468). Beim Behandeln von Cyan mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). Aus C_2H_3Cl und alkoholischem NH_3 bei 150° (ENGEL, *Bl.* 48, 96). — *D.* Man erhitzt in Röhren 42 g Aethylenchlorid mit 510 ccm wässerigem Ammoniak fünf Stunden lang auf 115—120°, dampft dann den Röhreninhalt bis zur beginnenden Krystallisation ein und fällt mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols. Das ausgeschiedene Salz wird mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit gepulvertem Aetznatron zerlegt (KRAUT, *A.* 212, 254; vgl. HOFMANN, *B.* 4, 666). — Erstarrt im Kältegemisch zur Krystallmasse, die bei + 10° schmilzt. Spec. Gew. = 0,970 bei 15°. Die wasserfreie Base siedet bei 116,5°; spec. Gew. = 0,902 bei 15° (KRAUT); sie erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei + 8,5°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 368. In Wasser leicht löslich; wird der wässerigen Lösung, durch Aether, nicht entzogen. Mischt sich nicht mit Benzol oder Aether. Verliert das Wasser nicht über BaO, wohl aber beim Destilliren über Natrium, und bei wiederholtem Erhitzen mit festem Natron, im Rohr, auf 100°. Dampfdichte des Hydrates = 1,42, entsprechend 4 Vol. infolge von Dissociation. Wird von salpetriger Säure zersetzt; dabei entstehen Aethylenoxyd und Oxalsäure (HOFMANN, *J.* 1859, 386). Das Hydrochlorid zerfällt bei der trockenen Destillation in salzsaures Diäthylendiamin und NH_4Cl. — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl$. Lange, silberglänzende Nadeln, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in H_2O schwer löslich (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 327). — $C_2H_8N_2.2HBr$. Schuppen (MASON, *Soc.* 55, 12). — Succinat $C_2H_8N_2.C_4H_6O_4$. Dicke Prismen. Schmelzp.: 182—184° (MASON, *Soc.* 55, 10). Leicht löslich in Wasser. — Tartrat $C_2H_8N_2.C_4H_6O_6$; — Bitartrat $C_2H_8N_2.2C_4H_6O_6$. Löst sich bei 15° in 30 Thln. Wasser (COLSON, *Bl.* [3] 7, 809). — Pikrat $C_2H_8N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Schwer lösliche Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 233—235° (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670).

Aethylendiamin und Metallsalze: Aethylendiaminluteokobaltchlorid $Co.3C_2H_8N_2.Cl_3 + 3H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g Chlorpurpureokobaltchlorid mit 40 ccm Wasser und 5—8 g Aethylendiaminhydrat (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 8). Man fällt mit absol. Alkohol. — Sehr kleine, ledergelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) oder grofse, glänzende Prismen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Wasser mit intensiv gelbbrauner Farbe. Wird durch Kochen mit Natronlauge und ebenso durch salpetrige Säure nicht angegriffen. Schwefelammonium bewirkt erst nach einiger Zeit eine Fällung. Geht, durch Abdampfen mit HNO_3, in das entsprechende Nitrat über. Frisch gefälltes Silberoxyd bewirkt die Bildung eines stark alkalisch reagirenden Hydrates. — $2(Co.3C_2H_8N_2Cl_3).3PtCl_2$. Grofse, glänzende, rothbraune Tafeln (aus heifser verd. Salzsäure). Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $2(Co.3C_2H_8N_2.Cl_3).3PtCl_4 + 12H_2O$. Ledergelber, krystallinischer Niederschlag aus mikroskopischen Tafeln und Prismen bestehend. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in verd. Salzsäure. — $Co(C_2H_8N_2)_3(NO_3)_3$. Ziemlich grofse Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salpetersäure. — Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid $Cl_2(Co.2C_2H_8N_2)Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer Lösung von 20 g krystallisirtem Kobaltchlorür in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 15 ccm Aethylendiaminhydrat in 10 ccm Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 16). Man leitet einige Stunden Luft hindurch, versetzt mit 100 ccm konc. Salzsäure und erwärmt eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, erst mit Salzsäure, dann mit Aetheralkohol und zuletzt mit Aether gewaschen, wobei Salzsäure und Wasser fortgehen. — Chromgrüne Krystalle. Löslich in 3—4 Thln. Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird von Natronhydrat, nur sehr langsam, zersetzt. Durch $AgNO_3$ wird $^1/_3$ des Chlors als AgCl gefällt. Liefert mit frisch gefälltem Silberoxyd eine starke Base. — $Cl_2(Co.2C_2H_8N_2)Cl.HCl + 2H_2O$. Grofse, dunkelgrasgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Unlöslich in konc. Salzsäure. Verliert, beim Behandeln mit Aetheralkohol, schneller mit absolutem Alkohol, Salzsäure und Wasser. Durch $AgNO_3$ wird die Hälfte des Chlors als AgCl gefällt. — $Cl_2(Co.2C_2H_8N_2)Cl.HgCl_2$. Malachitgrüner, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Weingeist. Löst sich in kochender verd. Salzsäure mit schwarzvioletter Farbe und krystallisirt, beim Erkalten, in dunkelgrünen Krystallen. — $[Cl_2.Co.2C_2H_8N_2.Cl]_2.PtCl_4$. Hellgrüner Niederschlag aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $Cl_2(Co.2C_2H_8N_2).NO_3$. Smaragdgrüne, dünne, mikroskopische Tafeln. — Aethylendiamindichloropraseokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 440. — $[Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2Cl]_2.PtCl_2$. Dunkelgrüner Niederschlag, aus glänzenden, mikroskopischen Tafeln bestehend. — $Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2Br$ (über KHO). Gelblichgrüner Niederschlag. — $Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2.NO_3$. Grüner Niederschlag. — $[Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2]_2.S_2O_6$. Nieder-

schlag. — Aethylendiamindibrompraseokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 442. — $Br_2Co(C_2H_8N_2)_2.Br$ (bei 100°). Zeisiggrüne Krystalle. Löst sich in etwa 25 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in absol. Alkohol. Geht, beim Erwärmen der wässerigen Lösung, in das entsprechende Roseokobaltsalz über. — $Br_2.Co(C_2H_8N_2)_2Br.HBr + 2H_2O$. Breite, glänzende, smaragdgrüne Blätter. Giebt an Wasser sofort HBr ab. — $Br_2.Co(C_2H_8N_2)_2.Br.HgBr_2$. Körnig-krystallinischer, hellgelbgrüner Niederschlag. — $[Br_2.Co(C_2H_8N_2)_2Cl]_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Lange, glänzende, gelbgrüne Nadeln. — $[Br_2.Co(C_2H_8N_2)_2.Br]_2.PtBr_4$. Braungelber, krystallinischer Niederschlag. — $Br_2.Co(C_2H_8N_2)_2.NO_3$. Glänzende, grüne mikroskopische Tafeln. — $[Br_2.Co(C_2H_8N_2)_2]_2.S_2O_6$. Grasgrüne, glänzende Blätter. — Aethylendiamindichlorovioleokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 448. — $Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2.Cl + H_2O$. *B.* Man dampft eine Lösung von (5 g) bei 100° getrocknetem Aethylendiamindichloropraseokobaltchlorid in (50 ccm) Wasser zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 102—103°. Man wäscht ihn dann mit wenig kaltem Wasser (J.). — Violetter Niederschlag, aus dichroïtischen Nadeln bestehend, 1 Thl. löst sich in circa 25 Thln. kalten Wassers. Geht, in wässeriger Lösung, allmählich in das entsprechende Roseosalz und, beim Verdampfen der Lösung in verdünnter Salzsäure, in das entsprechende Praseosalz über. — $Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2.Cl.HgCl_2$. Violetter, schuppiger Niederschlag; mikroskopische Nadeln. — $[Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2.Cl]_2.PtCl_2$. Glänzender, violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. — $[Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2.Cl]_2.PtCl_4$. Violetter, krystallinischer Niederschlag. — $Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2.NO_3$. Glänzender, violetter Niederschlag; mikroskopische Prismen. — $[Cl_2.Co(C_2H_8N_2)_2]_2.S_2O_6$. Niederschlag; aus mikroskopischen Prismen bestehend. — Amminäthylendiaminchloropurpureokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 453. — $Cl[Co(NH_3)(C_2H_8N_2)_2].Cl_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Abdampfen einer, mit nicht zuviel Ammoniak versetzten, Lösung von Aethylendiamindichloropraseokobaltchlorid (J.). — Rechteckige, dichroïtische Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Durch $AgNO_3$ werden nur 2 Mol. AgCl gefällt. — $Cl.Co(NH_3)(C_2H_8N_2)_2.Cl_2.PtCl_2$. Carmoisinrother Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. — $Cl.Co(NH_3)(C_2H_8N_2)_2Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. Hochrother, krystallinischer Niederschlag; mikroskopische Tafeln. — $Cl.Co(NH_3)(C_2H_8N_2)_2.2NO_3$. Carmoisinrothe, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cl.Co(NH_3)(C_2H_8N_2)_2.S_2O_6$. Rother, krystallinischer Niederschlag; dichroïtische Prismen. — Platosemidiäthylendiaminchlorid $[Cl_2Pt.C_2H_8N_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 10 g K_2PtCl_4 in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 3 g Aethylendiaminhydrat in 25 ccm Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 1). Man filtrirt den Niederschlag ab, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich stark roth ist. Aus dem Filtrat scheidet sich Platodiäthylendiaminplatinchlorür aus. — Dunkelgelbe, glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Unlöslich selbst in siedendem Alkohol. — Platodiäthylendiaminchlorid $Cl_2Pt[C_2H_8N_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Platosemidiäthylendiaminchlorid oder Platosaminchlorid mit wässerigem Aethylendiamin (JÖRGENSEN, *J. pr.* 39, 3). Man fällt die konc. wässerige Lösung durch absoluten Alkohol. — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — $Cl_2Pt(C_2H_8N_2)_2.PtCl_2$. Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Platoäthylendiaminamminchlorid $Cl_2Pt(C_2H_8N_2).(NH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Platosemidiaminchlorid oder besser von Platosemidiäthylendiaminchlorid mit verd. Ammoniak (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 6). Man fällt mit absol. Alkohol + Aether. — Breite, seideglänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylendiamin und **Schwefelkohlenstoff** $C_2H_4(NH_2)_2.CS_2$. *B.* Beide Körper vereinigen sich rasch in Gegenwart von Alkohol (HOFMANN, *B.* 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Sublimat, in H_2S und Aethylenthioharnstoff $CS(NH)_2.C_2H_4$.

Aethylendinitrodiamin $C_2H_6N_4O_4 = C_2H_4(NH.NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Dinitroäthylenharnstoff mit 25 Thln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 17, 244). $C_2H_4\langle{N(NO_2) \atop N(NO_2)}\rangle CO + H_2O = CO_2 + C_2H_6N_4O_4$. Eine unbeständige Verbindung mit Ammoniak entsteht, neben Carbaminsäuremethylester, beim Lösen von (10 g) Aethylendinitrodicarbaminsäuredimethylester $C_2H_4[N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$ in (20 g) Ammoniak (bei 0° gesättigt) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 343). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei bei 174—176°. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Aldehyd und Glykol. Beim Kochen mit sehr konc. Kalilauge entweicht Stickstoff. — $K_2.C_2H_4N_4O_4$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Die wässerige Lösung wird durch wenig $CuSO_4$ grün und durch viel $CuSO_4$ blau gefärbt (charakteristisch). — $Ag_2.C_2H_4N_4O_4$. Pulveriger Niederschlag.

Aethylenmethyldinitrodiamin $C_3H_8N_4O_4 = CH_3.N(NO_2).C_2H_4.NH(NO_2)$. *B.* Entsteht, neben Aethylendimethyldinitrodiamin, bei sechsstündigem Erhitzen auf 70° von (1 Mol.) Dinitroäthylendiamin mit Kalilauge, Alkohol und (etwas mehr als 2 Mol.) CH_3J (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 347). Man destillirt den Alkohol ab; beim Erkalten krystallisirt zunächst Aethylendimethyldinitrodiamin. — Schmelzp.: 121—122°. In Wasser leichter, in Aether und $CHCl_3$ schwerer löslich als das Dimethylderivat $C_4H_{10}N_4O_4$.

Aethylendimethyldinitrodiamin $C_4H_{10}N_4O_4 = C_2H_4[N(CH_3).NO_2]_2$. *B.* S. Aethylenmethyldinitrodiamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 346). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylendiäthyldiamindihydrojodid $C_2H_4.N_2H_2(C_2H_5)_2.2HJ$ entsteht aus $C_2H_4.N_2H_4$ und C_2H_5J (HOFMANN, *J.* 1859, 386). Aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389; 1861, 521). — Die freie Base ist flüssig; sie bildet mit Wasser ein krystallisirtes, beständiges Hydrat $C_2H_4.N_2H_2(C_2H_5)_2 + H_2O$.

Die Jodide $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4H_2J_2$ und $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ wurden ebenfalls von HOFMANN dargestellt. Das Jodid der Ammoniumbase $C_2H_4.N_2(CH_3)_6J_2$ und ebenso $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ geben mit Ag_2O sehr ätzende, in H_2O leicht lösliche Basen. — **Aethylentetrāthyldiamin-Dihydrobromid** $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.H_2Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin (*J.* 1861, 520). Nur die Diäthyl- und Tetrāthylbase sind flüchtig. — Beim Behandeln desJodids $C_6H_{15}NJ_2$ (siehe Diäthylaminoalkohol) mit Silberoxyd entsteht Aethylentetrāthyldiamin (?) (LADENBURG, *B.* 15, 1149). — $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4(HCl.AuCl_3)_2$. Krystalle, schwer löslich in heifsem Wasser.

Diäthylendiamin (Piperazin) $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2.(NH)_2$. *B.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem NH_3 (CLOËZ; HOFMANN; NATANSON, *A.* 98, 291). Aus Aethylenbromid und Aethylendiamin (SIEBER, *B.* 23, 326). Beim Erhitzen der Hydrochloride des Aethylendiamins (LADENBURG, ABEL, *B.* 21, 758), Diäthylentriamins oder Triäthylentetramins (HOFMANN, *B.* 23, 3724). Beim Erhitzen von Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin mit alkoholischem Kali (BISCHLER, *B.* 24, 717). Durch Reduktion von Pyrazin $C_4H_4N_2$ mit Natrium (+ Alkohol) (WOLFF, *B.* 26, 724). — Grofse, rhombische Blätter (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 104°; Siedep.: 145—146° (HOFMANN, *B.* 23, 3299). Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salze: SIEBER; LADENBURG, ABEL. — $C_4H_{10}N_2.2HCl + H_2O$ (MAJERT, SCHMIDT, *B.* 23, 3720). Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_{10}N_2.2HCl.HgCl_2$. Nädelchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen oder vierseitige Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in heifsem Alkohol. — $C_4H_{10}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Hellgelbe, perlmutterglänzende Blättchen (L., A.; MAJERT, SCHMIDT). — Das Carbonat schmilzt bei 162—165° (M., S.). — Pikrat $C_4H_{10}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diäthylendichlordiamin $C_4H_8Cl_2N_2 = ClN.C_4H_8.NCl$. *B.* Aus Diäthylendiamin und NaClO (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3244). Man saugt den Niederschlag sofort ab. — Heftig riechende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Explodirt bei 80°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Beim Stehen mit Wasser entsteht Diäthylendiaminhydrochlorid.

Dinitrosodiäthylendiamin $C_4H_8N_4O_2 = C_4H_8N_2(NO)_2$. Glänzende Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 158° (LADENBURG, *B.* 24, 2401). Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether.

Diäthylendimethyldiamin $C_6H_{14}N_2 = (C_2H_4)_2(N.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylendiamin mit $CH_3.SO_4.K$ und Wasser (LADENBURG, *B.* 24, 2401). — Oel. Siedep.: 153—158° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3247). — $C_6H_{14}N_2.2HCl$ (bei 100°). Glänzende Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 247—250° (SCH., W.). — $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Glänzende, kleine, gelbrothe Prismen (aus konc. HCl). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_6H_{14}N_2.2HJ.CdJ_2$. Dicke Prismen.

Diäthylendiäthyldiamin $(C_2H_4)_2(N.C_2H_5)_2 + H_2O$. *B.* Aus Diäthylendiamin und Aethyljodid oder aus $(C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389). — Flüssig. Siedep.: 185° (H.), 165° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3247). — $C_8H_{18}N_2.2HCl$. Feine Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 277°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

Aufserdem wurden von HOFMANN dargestellt: $(C_2H_4)_2.N_2(CH_3)_4J_2$ und $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_4J_2$.

Triäthylendiamin $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_4)_3N_2$. Siedep.: 210° (HOFMANN, *J.* 1858, 343).

Verbindung $C_{12}H_{20}N_2O_2 = C_2H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO.CH_3]_2$. Durch Vermischen von 2 Mol. Acetylaceton mit 1 Mol. Aethylendiamin (COMBES, *B.* 22 [2] 573). — Schmelzp.:

111°. Destillirt im Vakuum bei 245°. — $Cu.C_{12}H_{18}N_2O_2$. Violett. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_{12}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Durch Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über die Verbindung $C_{12}H_{20}N_2O_2$. Wässerige Salzsäure bewirkt Spaltung in Aethylendiamin und Acetylaceton.

Verbindung $C_2H_4.N_2C_8H_6Cl_6O_2$. Siehe S. 1015.

3. Propylendiamine $C_3H_{10}N_2 = C_3H_6(NH_2)_2$.

1. ***Propylendiamin, 1, 2-Diaminopropan*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.NH_2$. *B.* Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoholischen NH_3 bei 100° (HOFMANN, *B.* 6, 308). — Flüssig, siedet bei 119—120°; spec. Gew. = 0,878 bei 15°. Stark kaustisch. Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat $C_3H_6(NH_2)_2.H_2O$ bildend, welchem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. — $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl$. Lange Nadeln; Schmelzp.: 220° (STRACHE, *B.* 21, 2359). In Wasser aufserordentlich löslich; auch in Alkohol löslich. — $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine vierseitige Tafeln.

Dipropylendiamin $C_6H_{14}N_2$. Hydrat $C_6H_{14}N_2 + H_2O = (C_3H_6)_2N_2H_2 + H_2O$. *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Ammoniak (STRACHE, *B.* 21, 2359). — Zähflüssiges Oel. Siedep.: 203—207°. Aeufserst hygroskopisch. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Benzol. Wird durch BaO nicht zersetzt.

2. ***Trimethylendiamin, 1, 3-Diaminopropan*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Man lässt 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8—9 Thln. bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak 3—4 Tage lang stehen, verdampft dann zur Trockene und destillirt den Rückstand mit Natronlauge. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung zur Krystallisation und zerlegt das, nach einigem Stehen über H_2SO_4, auskrystallisirte Hydrochlorid durch festes Kali (E. FISCHER, KOCH, *B.* 17, 1799). LELLMANN und WÜRTHNER (*A.* 228, 227) erhitzten 1 Vol. Trimethylenbromid mit 20 Vol. alkoholischen Ammoniaks zehn Stunden lang auf 100°. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Trimethylendiphtalimid mit rauch. Salzsäure auf 180—200° (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670). Entsteht, neben viel NH_3, beim Behandeln von 1, 3-Dinitropropan mit Natriumamalgam und Essigsäure (KEPPLER, V. MEYER, *B.* 25, 2638). — Flüssig. Siedep.: 135—136° bei 738 mm. Bildet an feuchter Luft Nebel. Mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zieht CO_2 an. Verhalten: F., K., *A.* 232, 222. Das Hydrochlorid liefert bei der Destillation Trimethylenimin und β- und β'-Pikolin. — $C_3H_{10}N_2.2HCl$ (bei 100°). Grofse Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_3H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Hellrothe, glänzende Prismen (aus Wasser). — $C_3H_{10}N_2.2HBr$. — Rhodanid $C_3H_{10}N_2(CNSH)_2$. *B.* Aus Trimethylendiamin und CNSH (LELLNANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 230). — Pulver. Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt bei 120° unverändert; bei 140° entstehen $NH_4.SCN$ und Trimethylenthioharnstoff. — Pikrat $C_3H_{10}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, schwer lösliche Blättchen (G., W.).

Polytrimethylendiaminhydrat $C_{12}H_{30}N_4O = 2C_6H_{14}N_2 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Trimethylendiamin, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylenbromid (STRACHE, *B.* 21, 2364). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 350°. Leicht löslich.

2-(β)-Chlortrimethylendiamin $C_3H_9ClN_2 = CHCl(CH_2.NH_2)_2$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 180—200° von 7 g β-Chlortrimethylendipthalimid mit 70 g rauchender HCl (GABRIEL, MICHELS, *B.* 25, 3056). — Oel. Aufserordentlich löslich in Wasser. — $C_3H_9ClN_2.2HCl$. Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 216°. — Pikrat $C_3H_9ClN_2.2C_6H_3N_3O_7$. Schwer lösliche Tafelchen oder Säulen. Schmilzt bei 214°, unter Zersetzung.

2-(β)-Bromtrimethylendiamin $C_3H_9BrN_2 = CHBr(CH_2.NH_2)$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei vierstündigem Erhitzen auf 200—210° von (15 g) β-Oxytrimethylendiphtalimid mit (45 ccm) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (GABRIEL, *B.* 22, 225). — $C_3H_9BrN_2.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. — $C_3H_9BrN_2.2HCl + 2AuCl_3$. Rhombische Täfelchen. — $C_3H_9BrN_2.2HBr$. Quadratische Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210—215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_3H_9BrN_2)_2.H_4Fe(CN)_6$ (bei 100°). Krystallkörner. — Pikrat $C_3H_9BrN_2.2C_6H_3N_3O_7$. Gezähnte Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 215—217° unter Zersetzung.

Dinitrotrimethylendiamin $C_3H_8N_4O_4 = CH_2(CH_2.NH.NO_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Carbaminsäuremethylester beim Lösen von (1 Thl.) Dinitrotrimethylendicarbaminsäuredimethylester in (2 Thln.) wässerigem Ammoniak (bei 0° gesättigt) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 349). Man verdampft zur Trockene, wäscht den Rückstand erst mit Alkohol, dann mit Aether und kocht ihn dann mit absol. Alkohol aus. — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und $CHCl_3$. Entwickelt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 2%), 2 Mol. N_2O. Reagirt stark sauer.

Trimethylenhexamethyldiammoniumbromid $C_9H_{24}N_2Br_2 + H_2O = CH_2[CH_2.N(CH_3)_3Br]_2 + H_2O$. *B.* Aus Trimethylenbromid und wässerigem Trimethylamin bei 100°. (Gewöhnliches α-Propylenbromid verbindet sich nicht mit $N(CH_3)_3$] (ROTH, *B.* 14, 1351; PARTHEIL, *A.* 268, 179). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt an Silbersalze beide Bromatome ab. — $C_9H_{24}N_2Cl_2.PtCl_4$. In Wasser sehr schwer löslich. — $C_9H_{24}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 245° (PARTHEIL). Wenig löslich in kaltem Wasser. — Perbromid $C_9H_{24}N_2Br_6$. Zimmtbraune Nädelchen. Schmelzp.: 163° (P.).

4. Basen $C_4H_{12}N_2$.

1. *Dimethyläthylendiamin, 2, 3-Diaminobutan* $\begin{matrix}CH_3.CH.NH_2\\CH_3.CH.NH_2\end{matrix}$. *B.* Man sättigt eine Lösung von (1 g) Diacetyldioxim in (70 ccm) absol. Alkohol in der Wärme mit Natrium (ANGELI, *B.* 23, 1358). — $C_4H_{12}N_2.2HCl.AuCl_3$. Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 238° (A.). Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_4H_{12}N_2.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237,5—238° (A.).

2. *Tetramethylendiamin, 1, 4-Diaminobutan, Putrescin* $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *V.* Im Harne und in den Fäces bei Cystinurie (UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 573). — *B.* Bei der Fäulniss von Leichen (BRIEGER, *Ptomaine* I—III, Berlin 1885, 1886), von Häringen (BOCKLISCH, *B.* 18, 1925). Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Aethylencyanid (LADENBURG, *B.* 19, 780; vgl. FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372; LADENBURG, *B.* 16, 1150; LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 229). Beim Behandeln von Succinaldehyddioxim $C_2H_4(CH:N.OH)_2$ mit Alkohol und Natrium (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 1970). — Krystalle. Schmelzp.: 23—24°; Siedep.: 158—160° (L.); Schmelzp.: 27—28° (C., Z.). Riecht stark nach Piperidin. Zieht rasch CO_2 an. Leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit $AgNO_2$ (und Wasser) entstehen 1, 3-Butadiën C_4H_6, Tetramethylenoxyd C_4H_8O, der Alkohol $CH_2:CH.CH_2.CH_2.OH$ und die Glykole $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$ und $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (DEMJANOW, *Ж.* 24, 347). — $C_4H_{12}N_2.2HCl$. Tafeln (aus Alkohol von 85%). — $C_4H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $C_4H_{12}N_2.2HCl.2AuCl_3 + 2H_2O$ (BCKL.). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 210°. — Das Pikrat bildet trikline (NEGRI, *B.* 22, 1972) Krystalle.

Tetramethylendinitramin $C_4H_{10}N_4O_4 = C_4H_8(NH.NO_2)_2$. *B.* Aus Tetramethylendinitrodicarbaminsäureester $C_4H_8(N.NO_2, CO_2.CH_3)_2$ und höchst konc. wässerigem NH_3 (DEKKERS, *R.* 9, 97). Man verjagt das überschüssige NH_3 und säuert dann mit Essigsäure an. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 163°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. Zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in N_2O, Butin, Tetramethylenglykol $C_4H_{10}O_2$ und Tetramethylenoxyd (?).

Tetramethyldiaminobutan $C_8H_{20}N_2 = C_4H_8[N(CH_3)_2]_2$. Lange Prismen (BRIEGER). — $C_8H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Schwer lösliche Krystalle.

5. Basen $C_5H_{14}N_2$.

1. *Pentamethylendiamin, Cadaverin, 1, 5-Diaminopentan* $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *V.* Im Harn und in den Fäces bei Cystinurie (UDRANSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 567). — *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Trimethylencyanid mit Zink und Salzsäure (LADENBURG, *B.* 16, 1151). $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN + 8H = C_5H_{14}N_2$. Beim möglichst raschen Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von Trimethylencyanid in absol. Alkohol (LADENBURG, *B.* 18, 2957). Man destillirt den Alkohol ab und leitet in den Rückstand überhitzten Wasserdampf. Das Destillat wird mit HCl neutralisirt, verdampft, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und das Hydrochlorid mit festem Kali und wenig Wasser behandelt (L., *B.* 19, 781). Entsteht bei der Fäulniss von Leichen (BRIEGER, *Ptomaine*, I—III, Berlin 1885/86) und von Häring (BOCKLISCH, *B.* 18, 1924; LADENBURG, *B.* 19, 2585). — Syrup. Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Siedep.: 178—179°; spec. Gew. = 0,9174 bei 0°/4°; 0,8930 bei 4°; 0,8846 bei 15°; 0,8784 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 699). Riecht nach Piperidin und Sperma. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Raucht an der Luft. Das salzsaure Salz zerfällt bei der trockenen Destillation in NH_3, HCl und Piperidin $C_5H_{11}N$. Nicht giftig. — $C_5H_{14}N_2.2HCl$ (LADENBURG, *B.* 18, 3100). — $C_5H_{14}N_2.2HCl.4HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 214° (BRIEGER; BOCKLISCH, *B.* 20, 1445; LADENBURG, *B.* 20, 2217). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (LADENBURG, *B.* 19, 2585). — $(C_5H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Trimetrische (FEUER, *H.* 17, 551) orangegelbe Prismen (aus Wasser). Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Lange Nadeln, in Wasser

sehr leicht löslich. — Oxalat $C_5H_{14}N_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 105—110° unter Gasentwickelung (BOCKLISCH, *B.* 20, 1445). — $C_5H_{14}N_2.2C_2H_2O_4 + H_2O$. Quadratische Blättchen oder glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 143° unter Zersetzung (BOCKLISCH). — Pikrat (charakter.). Siehe Pikrinsäure.

Dinitropentamethylendiamin $C_5H_{12}N_4O_4 = C_5H_{10}(NH.NO_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von (1 Thl.) Dinitropentamethylendicarbaminsäuredimethylester $C_5H_{10}[N(NO_2).CO_2CH_3]_2$ in (2 Thln.) wässerigem Ammoniak (bei 0° gesättigt) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 352). Man verdampft zur Trockene, behandelt den Rückstand mit Aether und kocht ihn dann mit absol. Alkohol aus. — Kleine Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 59—60°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, reichlich in Aether, schwer in $CHCl_3$. Entwickelt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 2%), 2 Mol. N_2O.

2. *β*-***Methyltetramethylendiamin, 1,4-Diamino-2-Methylbutan*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.NH_2\\ CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}$. *B.* Beim raschen Eintragen von 30 g Natrium in eine warme Lösung von 6 g Brenzweinsäurenitril in absol. Alkohol (OLDACH, *B.* 20, 1654). — Flüssig. Siedep.: 172—173°; spec. Gew. = 0,8836 bei 20°/4°. Raucht stark an der Luft. Zieht begierig Wasser und CO_2 an. Das trockene Hydrochlorid zerfällt, bei der Destillation, in NH_4Cl und β-Methylpyrrolidin $C_5H_{11}N$. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.5HgCl_2$. Kleine Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Feine Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3 + 2H_2O$. Flache Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 191°. — Pikrat $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 150—160°.

3. ***Gerontin.*** *V.* Im Kerne der Leberzellen (GRANDIS, *J. Th.* 1890, 277). — $C_5H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$.

4. ***Neuridin.*** *V.* Im frischen, menschlichen Gehirn (BRIEGER, *J. Th.* 1884, 92). — *B.* Bei fünf- bis sechstägiger Fäulniss von Fleisch (BRIEGER, *B.* 16, 1187, 1405), von Fisch (BRIEGER, *J. Th.* 1884, 90; BOCKLISCH, *B.* 18, 89), von Kuhkäse und Leim (BRIEGER, *J. Th.* 1884, 91). — *D.* Man fällt die erhaltene Lösung durch Bleizucker, entbleit das Filtrat durch H_2S, säuert es durch H_2SO_4 stark an und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die saure Lösung gekocht zur Entfernung der flüchtigen Säuren, hierauf mit Baryt übersättigt und der freie Baryt durch CO_2 entfernt. Man fällt nun die Base durch $HgCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren zunächst unorganische Verbindungen und dann das salzsaure Salz der Base, welches man wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. In der alkoholischen Lösung bleibt das Salz des Trimethylvinyliumoxydhydrates $N(C_2H_3)(CH_3)_3.OH$. — Widrig riechende, gelatinöse Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in absolutem Alkohol, schwer löslich in Fuselöl. Wird durch $HgCl_2$ und Bleizucker gefällt. Leicht zersetzlich. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Di- und Trimethylamin. Giebt nicht die Isonitrilreaktion. Nicht giftig. — $C_5H_{14}N_2.2HCl$. Nadeln (BRIEGER). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Nadeln (BR.). — $C_5H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$ (BOCKLISCH). Hellgelbe, kurze Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Aeufserst schwer lösliche Nadeln (BR., *J. Th.* 1885, 102).

6. Basen $C_6H_{16}N_2$.

1. ***2,5-Diaminohexan*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Entsteht, neben 2,5-Dimethylpyrrolidin $C_6H_{13}N$, bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Acetonylacetondihydrazon mit Natriumamalgam und Eisessig bei 30—32° (TAFEL, *B.* 22, 1858; TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* 23, 1545). Man neutralisirt die heifse, schwach verdünnte alkalische Lösung der Basen genau mit alkoholischer Oxalsäure. Beim Erkalten fällt nur Diaminohexanoxalat aus, während das Salz des Dimethylpyrrolidins in Lösung bleibt. — Oel. Siedep.: 175°. Raucht an der Luft. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Destillation des Hydrochlorids entsteht Dimethylpyrrolidinhydrochlorid. — $C_6H_{16}N_2.2HCl$. Körner (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 3179). Nadeln, ziemlich schwer löslich in Alkohol (T., N.). — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blätter. Zersetzt sich bei 238°, ohne zu schmelzen (T., N.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_{16}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol (T., N.). — $C_6H_{16}N_2.CO_2$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in eine ätherische Lösung von Diaminohexan (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* 23, 1546). Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat $C_6H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Nädelchen aus verd. Alkohol. Unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in Wasser.

2. *αδ-Dimethyltetramethylendiamin, 1,4-Diamino-2-Methylpentan* $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Methyllävulindialdoxim mit Natrium (und Alkohol) (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1790). — Flüssig. Siedep.: 175°. — $C_6H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — Oxalat $C_6H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 244° (C., Z.). Schwer löslich in absol. Alkohol.

7. 1,10-Diaminodekan (Dekamethylendiamin) $C_{10}H_{24}N_2 = NH_2.CH_2(CH_2)_8.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von 100 g Sebacinsäurenitril in 2 kg absol. Alkohol mit 350 g Natrium (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* 25, 2253). — Schmelzp.: 61,5°. Siedep.: 140° bei 12 mm. Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht Dekamethylenimin — $C_{10}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$.

B. Basen $C_nH_{2n+2}N_2$.

Zu den Basen $C_nH_{2n+2}N_2$ gehören die Amidine $NH:C_nH_{2n-1}.NH_2$. Dies sind Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe NR vertreten ist (WALLACH, *A.* 184, 121). Sie entstehen durch successives Behandeln der Amide mit PCl_5 und NH_3. I. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 + PCl_5 = C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + POCl_3$. — II. $C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + NH_3 = C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2HCl$. Ferner aus den Amiden durch Entziehung eines Moleküls Säure (durch Erhitzen der Amide im Salzsäurestrome): $2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C(NH).NH_2 + C_2H_3O.OH$. Die Amidine entstehen auch durch Behandlung eines Gemenges aus Säurenitril und Alkohol mit Salzsäure, und zwar durch Zerlegung von zunächst gebildeten Imidoäthern. $2C_2H_5.CN + 2C_4H_9.OH + 2HCl = 2NH:C(C_2H_5).OC_4H_9.HCl = C_3H_8N_2.HCl + C_4H_9Cl + C_2H_5.CO_2.C_4H_9$. Leichter entstehen die Amidine beim Versetzen der salzsauren Imidäther mit NH_3, resp. Basen, in der Kälte (PINNER, *B.* 16, 357). $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2NH_2(CH_3) = N(CH_3):CH.NH(CH_3).HCl + C_2H_5.OH + NH_3$.

Die Amidine sind einsäurige, im freien Zustande sehr unbeständige Basen. Sie zerfallen leicht in Ammoniak und Säuren: $C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + 2NH_3$.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidine liefert nur das Formamidin ein Diacetylderivat. Bei den höheren Amidinen, zum geringen Theile aber auch beim Formamidin, wirkt das Essigsäureanhydrid Ammoniak entziehend und liefert daher Kondensationsprodukte. So entstehen aus Acetamidin und Essigsäureanhydrid die Verbindungen $C_6H_8N_2O$ und $C_8H_{11}N_3O$, während Capronamidin einfach in NH_3 und Capronitril zerfällt (PINNER, *B.* 17, 176). I. $2C_2H_6N_2 + 2C_4H_6O_3 = C_8H_{11}N_3O + NH_2.C_2H_3O + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — II. $C_6H_{14}N_2 = C_6H_{11}N + NH_3$.

Die Amidine verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Acetessigsäureester zu Oxypyrimidinen. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.C(NH).NH_2 = CH_3.C\left\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\right\rangle CH + C_2H_5.OH + H_2O$.

Die Amidine verbinden sich lebhaft mit 2 Mol. Phenylcarbonimid. Die gebildeten Verbindungen liefern, durch Kochen mit Essigsäure, s-phenylirte Harnstoffe (PINNER, *B.* 23, 2923). $CH_3.C(NH).NH_2 + 2C_6H_5.N.CO = CH_3.C\left\langle{N.CO.NH.C_6H_5 \atop NH.CO.NH.C_6H_5}\right.$ und $CH_3.C\left\langle{N.CO.NH.C_6H_5 \atop NH.CO.NH.C_6H_5}\right. + H_2O = CH_3.CO.NH.CO.NH.C_6H_5 + NH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Nomenklatur der Amidine: WALLACH, *A.* 214, 256.

Amidamidin: $R''\left\langle{CO.NH_2 \atop C(NH).NH_2}\right.$ Amidimidin: $R''\left\langle{CO \atop C(NH)}\right\rangle NH$

Amidin: $R''\left\langle{C(NH).NH_2 \atop C(NH).NH_2}\right.$ Imidin: $R''\left\langle{C(NH) \atop C(NH)}\right\rangle NH$.

1. Methenylamidin (Formamidin) $CH_4N_2 = NH:CH.NH_2$. *B.* Absoluter Alkohol wirkt sehr heftig auf salzsaure Blausäure ein. (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 133). $2CNH.HCl + 2C_2H_5.OH = CH_4N_2.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5$. Aus salzsaurem Formimidoäther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* 16, 375, 1647). — Das salzsaure Formamidin krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmelzp.: 81°. Zerfällt bei 100° in HCN und NH_4Cl und, beim Versetzen mit Kali, sofort in Ameisensäure und NH_3. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Diacetylformamidin und Triacetylformamidil $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$. — Die anderen Salze des Formamidins krystallisiren schwer und sind sehr zerfließlich. — $(CH_4N_2.$

$HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser lösliche, orangerothe Quadratoktaëder. — Pikrat $CH_4N_2.C_6H_3N_3O_7$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 248° (DIECKMANN, *B.* 25, 546).

Dimethylformamidine $C_3H_8N_2$. 1. ***Symmetrisches*** (s)-$N(CH_3):CH.NH(CH_3)$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Formimidoäther mit 3 Mol. alkoholischem Methylamin, in der Kälte (PINNER, *B.* 16, 1648). — Das salzsaure Salz bildet zerfliefsliche Blätter. Es löst sich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. — $(C_3H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze, derbe, Prismen. Schmilzt bei 172° theilweise, unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Unsymmetrisches*** (a)-$NH:CH.N(CH_3)_2$. *B.* Bei achttägigem Stehen von salzsaurem Formimidoäther mit Dimethylamin, in der Kälte, entsteht salzsaures a-Dimethylformamidin, das beim Verdunsten der Lösung zurückbleibt (PINNER, *B.* 16, 1650). — $C_3H_8N_2.HCl$. Derbe, glasglänzende, zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylformamidine $C_5H_{12}N_2$. 1. ***Symmetrisches*** $N(C_2H_5):CH.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus salzsaurem Formimidoäther und alkoholischem Aethylamin (PINNER, *B.* 16, 1649). — Das Hydrochlorid ist ein Oel, das sehr langsam zu grofsen, zerfliefslichen Blättern erstarrt. — $(C_5H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, dicke Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

2. ***Unsymmetrisches*** $C_5H_{12}N_2 = CH(NH).N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von (1 Mol.) salzsaurem Formimidoäther mit der Lösung von (2 Mol.) Diäthylamin in absolutem Alkohol, in der Kälte (PINNER, *B.* 17, 179). Man destillirt den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit HCl, wobei zunächst salzsaures Diäthylamin auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Aether geschlämmt, um den Rest an diesem Salz zu entfernen. — Das Salz $C_5H_{12}N_2.HCl$ bildet glasglänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich langsam, beim Kochen, unter Entwickelung von NH_3 und Bildung der Base $C_{10}H_{21}N_3$. — $(C_5H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelbrothen Prismen bestehend. Schmelzp.: 208—209°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Diacetylformamidin $C_5H_8N_2O_2 = N(C_2H_3O):CH.NH(C_2H_3O)$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoameisenäther mit Acetamid auf 180° (WICHELHAUS, *B.* 3, 2). I. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_2N_2(C_2H_3O)_2 + 3C_2H_5.OH$. — II. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_4N_2 + C_2H_6O + 2C_2H_3O_2.C_2H_5$. Beim Kochen von salzsaurem Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* 16, 1660; 17, 172). — Würfelförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Sublimirt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht, beim Erhitzen mit Wasser, in essigsaures Formamidin über.

In der Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylformamidins (aus Orthoameisenäther und Acetamid) findet sich ein isomeres, zweisäuriges Methenyldiamin (?) (WICHELHAUS, *B.* 3, 3). — $CH_4N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle.

Triacetylformamidil $C_8H_{11}N_3O_3 = C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Entsteht, neben Diacetylformamidin, beim Erhitzen von salzsaurem Formamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 17, 172). — *D.* Die Mutterlaugen von der Darstellung des Diacetylformamidins werden durch Natron gefällt und der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Glasglänzende, krustenförmig vereinigte Prismen. Schmelzp.: 224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

2. Aethenylamidin (Acediamin, Acetamidin) $C_2H_6N_2 = CH_3.C(NH).NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome entweichen Triacetamid, Essigsäure und Acetylchlorid, im Rückstande bleibt salzsaures Acediamin (STRECKER, *A.* 103, 328). — Das freie Acetamidin reagirt stark alkalisch. Zerfällt, schon beim gelinden Erwärmen, in NH_3 und Essigsäure. Beim Kochen von salzsaurem Aethenylamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen Acetylkyanmethin $C_8H_{11}N_3O$ und Anhydrodiacetyläthenylamidin $C_6H_8N_2O$. Beim Stehen mit Oxalessigsäureäthylester und Natronlauge entsteht Methyloxypyrimidincarbonsäure.

Das Hydrochlorid $C_2H_6N_2.HCl$ krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in Säulen. Schmelzp.: 164—165° (PINNER, *B.* 17, 178). — $(C_2H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle. — $C_2H_6N_2.HNO_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid und $AgNO_2$ (LOSSEN, *A.* 265, 166). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_2H_4N_2.C_6H_3N_3O_7$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 245° (DIECKMANN, *B.* 25, 547).

Aethenyldiäthylamidin $C_6H_{14}N_2 = CH_3.C(N.C_2H_5).NH.C_2H_5$. *B.* Die bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylacetamid entstehende Base $C_8H_{12}Cl.N_2$ wird mit festem Aetz-

kali destillirt (WALLACH, *A.* 184, 108). — Bei 165—168° siedendes Oel, mit Wasser mischbar; riecht und reagirt stark alkalisch. Zerfällt leicht, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Aethylamin.

Anhydrodiacetyläthenylamidin $C_6H_8N_2O$. *B.* Entsteht, neben Acetamidodimethylmiazin, bei 1½ stündigem Kochen von salzsaurem Aethenylamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 17, 174). $C_2H_6N_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_8N_2O + 2H_2O$. Man giefst die erhaltene Lösung in verdünnte Natronlauge, filtrirt nach 24 Stunden ab und behandelt den Niederschlag mit heifsem Wasser. Hierbei bleibt das Anhydrodiacetyläthenylamidin ungelöst und wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 253° zu einem dunklen Oel. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und sehr leicht in verdünnten Säuren. Liefert ein Platindoppelsalz.

3. Propionamidin $C_3H_8N_2 = C_2H_5.C(NH).NH_2$.

Aus salzsaurem Propionimidoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1484; PINNER, *B.* 16, 1654; 17, 178). — Das salzsaure Salz $C_3H_8N_2.HCl$ bildet sehr zerfliefsliche, lange Prismen, die bei 129° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge scheidet daraus ein Oel ab: wahrscheinlich freies Propionamidin. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, die Base $C_8H_{13}N_3$. Beim Schütteln mit Propionylpropionsäureester und Kali entsteht Oxymethyldiäthylmiazin $C_9H_{14}N_2O$. — $(C_3H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. Schmilzt unter langsamer Zersetzung bei 199—200°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (PINNER, *B.* 17, 178). — $C_3H_8N_2.HNO_2$. Schmelzp.: 116° (LOSSEN, *A.* 265, 167). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Laktamidin $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(OH).C(NH).NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Laktimidoisoamyläther und alkoholischem NH_3 (PINNER, *B.* 23, 2947). — $C_3H_8N_2O.HCl$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethyllaktamidin $C_5H_{12}N_2O = CH_3.CH(OH).C(N.CH_3).NH.CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Laktimidoisoamyläther und Methylamin (PINNER). — $C_5H_{12}N_2O.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 215°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. Oxyisobutyramidin $C_4H_{10}N_2O = OH.C(CH_3)_2.C(NH).NH_2$.

B. Das Hydrochlorid $C_4H_{10}N_2O.HCl$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren Oxyisobutyrimidoäthyläther (PINNER, *B.* 17, 2009). — Das Hydrochlorid krystallisirt in grofsen, dicken Platten, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

5. Basen $C_6H_{14}N_2$.

1. ***Capronamidin*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH).NH_2$. Das Hydrochlorid $C_6H_{14}N_2.HCl$ bildet grofse, etwas zerfliefsliche Blätter. Schmelzp.: 106—107° (PINNER, *B.* 17, 178). Leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Capronitril und Capronamid. — $(C_6H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe oder gelbrothe Blätter. Schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 199°; schmilzt unter heifsem Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dicapronamidinbiuret $C_{14}H_{27}N_5O_2 = NH[CO.NH.C_6H_{11}:NH]_2$. *B.* Aus salzsaurem Capronamidin, versetzt mit Natronlauge, und $COCl_2$ (PINNER, *B.* 23, 2922). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°.

2. ***Base*** $C_6H_{14}N_2$. Entsteht, neben Trimethylenimin (s. d.), aus $CH_2Br.CH_2.CH_2.NH_2.HBr$ und KHO (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2678). — Oel. Siedep.: 160—167°. Mischbar mit Wasser. — $C_6H_{14}N.2HCl.PtCl_4$ (bei 80°). Orangerothe, rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 215°. — $C_6H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$ (bei 80°). Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. — Pikrat $C_6H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Spitze Krystalle. Schmilzt gegen 210°.

3. ***p-Diaminohexamethylen, 1,4-Diaminocyclohexan*** $NH_2.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle CH.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (2 g) Diketohexamethylendioxim $C_6H_8(N.OH)_2$ in (30 ccm) Alkohol mit (6 g) Natrium und (70 ccm) Alkohol, in gelinder Wärme (BAEYER, NOYES, *B.* 22, 2171). — Oel. Das Hydrochlorid wird, in wässeriger Lösung, von $FeCl_3$ rothbraun gefärbt und von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. — $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen.

C. Basen $C_nH_{2n}N_2$.

1. Base $C_8H_{15}ClN_2$. *B.* PCl_5 wirkt auf Aethylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $CH_3.CCl_2NH.C_2H_5$, die, schon bei 50°, in HCl und das salzsaure Salz der Base $C_8H_{15}ClN_2$ zerfällt (WALLACH, *A.* 184, 108). $CH_3.CO.NH.C_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5 + POCl_3$ und $2CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5 = C_8H_{15}ClN_2.HCl + 2HCl$. — Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali entstehen KCl, Kaliumacetat und Diäthylacetamidin. $C_8H_{15}ClN_2 + 2KHO = KCl + K.C_2H_3O_2 + C_6H_{14}N_2$. — Das Platindoppelsalz dieser Base $(C_8H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$ bildet rothgelbe, monokline Prismen.

2. Acetonin $C_9H_{18}N_2$ siehe S. 985.

3. Base $C_{10}H_{19}ClN_2$. *B.* Aus Diäthylformamid und PCl_5 (WALLACH, *B.* 14, 751) siehe Formamid.

XXXV. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+5}N_3$.

Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3 = NH_2.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH_2$. *B.* Die bei der Einwirkung von NH_3 auf $C_2H_4.Br_2$ gebildeten Basen vom Siedep.: 200—250° werden in Platindoppelsalze übergeführt. Zuerst krystallisirt das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, in der Mutterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (HOFMANN, *J.* 1861, 514). — Stark alkalische Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208°. Mit Wasser und Alkohol mischbar. In Aether fast unlöslich. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. Die Salze sind leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entstehen salzsaures Diäthylendiamin und NH_4Cl. — $2[(C_2H_4)_2N_3H_5.3HCl].3PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln; kann nicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diäthylendiäthyltriamin $C_8H_{21}N_3 = (C_2H_4)_2N_3H_3(C_2H_5)_2$. *B.* Findet sich in den höher siedenden Antheilen der Einwirkung von Aethylamin auf $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 518). — $C_8H_{21}N_3.3HCl$. Blätter, sehr leicht löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol oder Aether. — Das neutrale Hydrojodid wird nur aus saurer Lösung erhalten. Aus einer mit HJ neutralisirten Lösung der Base krystallisirt $C_8H_{21}N_3.2HJ$. — Das Nitrat bildet große rektanguläre Tafeln.

Diäthylentriäthyltriamin $C_{10}H_{25}N_3 = NH(C_2H_5).C_2H_4.N(C_2H_5).C_2H_4.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin und $C_2H_4.Br_2$, neben $C_2H_4.N_2H_2(C_2H_5)_2$, $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_2$ und $(C_2H_4)_3.N_3(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1861, 517). — Die beiden Triaminbasen sieden bei 220—250°. Das Platindoppelsalz des Diäthylentriäthyltriamins ist in Wasser schwer löslich, jenes des Triäthylentriäthyltriamins sehr leicht löslich. — $(C_{10}H_{25}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$.

Triäthylentriamin $C_6H_{15}N_3 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C_2H_4\\NH.C_2H_4\end{matrix}\right\rangle NH$. Dem Diäthylentriamin sehr ähnlich (HOFMANN, *J.* 1861, 514). — Siedep.: 216°. — $(C_6H_{15}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Lange, goldgelbe Nadeln, in H_2O ziemlich löslich. — $C_6H_{15}N_3.3HBr$. — Aus schwach saurer Lösung krystallisirt $C_6H_{15}N_3.2HBr$.

Triäthylentriäthyltriamin $C_{12}H_{27}N_3 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5).C_2H_4\\N(C_2H_5).C_2H_4\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 517). — Stark kaustisches Oel. — $(C_{12}H_{27}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$.

Tetrāthylentriamin $C_8H_{17}N_3 = (C_2H_4)_4N_3H$. *B.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, *B.* 3, 762). — Bildet drei Reihen von Salzen mit 1, 2 oder 3 Mol. (einer einbasischen Säure). — Die Hydrobromide sind amorph, in H_2O, Alkohol oder Aether so gut wie unlöslich; ebenso die freie Base.

B. Basen $C_nH_{2n+3}N_3$.

1. Guanidin (Carbamidin) $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$. *V.* In etiolirten Wickenkeimlingen (SCHULZE, *B.* 25, 658). — *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Guanin (STRECKER, *A.* 118, 159). $C_5H_5N_5O + H_2O + O_3 = CH_5N_3 + CO_2 + C_3H_2N_2O_3$

(Parabansäure). Aus Biuret und Salzsäuregas bei 160—170° (FINCKH, *A.* 124, 332). $C_2H_5N_3O_2 = CH_5N_3 + CO_2$. Aus Chlorpikrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 1, 145). $C(NO_2)Cl_3 + 7NH_3 = CH_5N_3 + 3NH_4Cl + NH_4.NO_2$. Aus Orthokohlensäureäther und wässerigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *A.* 139, 111). $C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = CH_5N_3 + 4C_2H_6O$. Aus $COCl_2$ und Ammoniak, neben Harnstoff, Melanurensäure und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58). Beim Erhitzen von Salmiak mit alkoholischem Cyanamid auf 100° (ERLENMEYER, *A.* 146, 259). $NH_4Cl + CN.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCl$. Aus Jodcyan und alkoholischem Ammoniak bei 100° (BANNOW, *B.* 4, 161; vgl. OSSIKOWSKI, *Bl.* 18, 161). Aus Knallquecksilber und NH_3, neben Harnstoff (STEINER, siehe Knallquecksilber). Beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—200° entsteht Rhodanguanidin (DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 15). $2NH_4.CNS = CH_5N_3.CNHS + H_2S$. Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Oxydation von Eiweifs durch $KMnO_4$ (F. LOSSEN, *A.* 201, 369). Bei der Elektrolyse von konc. wässerigem Ammoniak unter Anwendung von Gaskohle-Elektroden (MILLOT, *Bl.* 46, 244). — *D.* Trockenes Rhodanammonium wird in einer Retorte mit Thermometer 20 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus und reinigt das auskrystallisirende Rhodansalz durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. 100 Thle. desselben in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit 58 Thln. reinem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung stark eingeengt und der Rückstand mit 200 Thln. Weingeist gekocht. Es bleibt kohlensaures Guanidin zurück, das man aus Wasser umkrystallisirt (VOLHARD).

Stark kaustische, krystallinische Masse. Zerfliefslich. Lösungs- und Neutralisationswärme: MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 88. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 367. Zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in NH_3 und Harnstoff. $CH_5N_3 + H_2O = NH_3 + CH_4N_2O$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376); beim Kochen mit konc. Säuren oder Alkalien treten nur NH_3 und CO_2 auf. Beim Erhitzen von Guanidincarbonat auf 180—190° entstehen CO_2, NH_3, Melamin $C_3H_6N_6$ und etwas Melam $C_6H_9N_{11}$ (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 91). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 185° entstehen Diguanid und wenig Ammelin. Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins entstehen Guanamine. Beim Kochen von Guanidincarbonat mit Acetessigsäureester entsteht Methylguanicil $C_5H_7N_3O$. Guanidin verbindet sich mit Cyanamid zu Diguanid. Beim Zusammenschmelzen von Guanincarbonat mit Harnstoff oder Urethan wird Guanidcarbamid (Dicyandiamidin) gebildet (Nachweis von Guanidin). Auch beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 160° entsteht Dicyandiamidin. Aus Guanidincarbonat und Harnstoff entstehen aufserdem, je nach den Mengenverhältnissen, Ammelin, Ammelid und Biuretdicyanamid. NaBrO spaltet $^2/_3$ des Stickstoffs im Guanidin ab. Rauch. Salpetersäure erzeugt Nitroguanidin. — Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 870. — Guanidin und Acetaldehyd: SCHIFF, *B.* 11, 834.

Salze: STRECKER, *A.* 118, 160; DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 5. — Darstellung von Guanidinsalzen aus Guanidinrhodanid: JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497. — $CH_5N_3.HCl$. Krystallisirt regulär (D.); leicht löslich in Alkohol und Aetheralkohol. — $CH_5N_3.HCl.2HgCl_2$ (BYK, *J. pr.* [2] 20, 333). — $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$. Tiefgelbe, lange Nadeln; wenig löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (HOFMANN, *B.* 1, 146). — $(CH_5N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol (S.). — $CH_5N_3.HBr.Br_2$. — $CH_5N_3.HJ.J_2$ (KAMENSKY, *B.* 11, 619 und 1600). — Nitrit $CH_5N_3.HNO_2$. *B.* Aus Guanidinsulfat und $NaNO_2$ (LOSSEN, MIERAU, *A.* 265, 169). Man verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Lange, glänzende Prismen. Schmelzp.: 76—78,5°. Zersetzt sich bei 120°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $CH_5N_3.HNO_3$. Grofse Blätter. Schmelzp.: 214°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,9° 10,75 Thle. (THIELE, *A.* 270, 26). Mol.-Verbrennungswärme = 208,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 86). — $CH_5N_3.AgNO_3$. Nadeln (HOFMANN). — Das Sulfat krystallisirt regulär (BODEWIG, *J.* 1876, 763); es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$. Quadratoktaëder oder tetragonale Säulen (BODEWIG); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; spec. Gew. = 1,238—1,251 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Molekularbrechungsvermögen = 75,53 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357). — Metaphosphat $CH_5N_3.HPO_3$. Niederschlag, aus sehr feinen Nadeln bestehend (POHL, *H.* 13, 296). — Rhodanid $CH_5N_3.CNSH$. Entsteht auch aus Cyanamid und Rhodanammonium bei 100° (VOLHARD). Grofse Blätter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 118°. Eine direkte Entziehung von Schwefel aus Rhodanguanidin gelingt nicht. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 73 Thle.; bei 15° 134,9 Thle. Salz (ENGEL, *Bl.* 44, 424). Schmilzt man dieses Salz mit Blei, so entsteht Cyanmelamidin. — Dioxalat $CH_5N_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (S.). — Cyanurat $(CH_5N_3)_3.(CNHO)_3$ (bei 100°). Seideglänzende Nadeln (BAMBERGER, *B.* 20, 71).

Bestimmung des Guanidins: Als Pikrat (s. d.) (EMICH, *M.* 12, 25).

Chlorguanidin CH_4ClN_3. *B.* Guanidincarbonat wird in wenig überschüssigem Eisessig gelöst und Chlorkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rothfärbung eintritt (KAMENSKI, *B.* 11. 1602). — Blassgelbes Krystallpulver. Verpufft im Kapillarrohr bei etwa 150°. Löslich in Wasser und in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Bromguanidin CH_4BrN_3. *B.* Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* 11, 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heifsem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Unlöslich in Ligroïn. Verpufft im Kapillarrohr bei etwa 110°, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmählich an der Luft. — Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat zusammen, so fällt ein schweres, braunrothes Oel nieder, das, von der Flüssigkeit getrennt, zu grofsen, dunkelrothen Prismen $CH_5N_3.HBr.Br_2$ erstarrt.

Nitrosoguanidin $CH_4N_4O = NH_2.C(NH).NH.NO$ (?). *D.* Man giefst Schwefelsäure (10 ccm Vitriolöl und 50 ccm Wasser) in ein Gemisch aus 30 g Nitroguanidin, 500 ccm H_2O und 100 g Zinkstaub (THIELE, *A.* 273, 133). Man saugt nach 5—10 Minuten ab, behandelt den Rückstand wiederholt mit heifsem Wasser und lässt das Filtrat sammt den wässrigen Auszügen einige Stunden bei 0° stehen. Um beigemengtes Nitroguanidin zu entfernen, löst man das auskrystallisirte Nitrosoguanidin bei 0° in verd. HCl und filtrirt sofort in überschüssige, mit NH_4Cl versetzte, abgekühlte Sodalösung. — Gelbes Pulver. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 160—165°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien. Leicht löslich in verd. Säuren, wird aber dadurch, beim Kochen, völlig in HNO_2 und Guanidin zerlegt. Eisenoxydulsalze bewirken, in der alkalischen Lösung, eine Purpurfärbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Cyanamid. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung zu Nitroguanidin oxydirt. Hydrazinhydrat erzeugt erst Hydrazodicarbonimidin $C_2H_8N_6$ und dann Aminoguanidin.

Salze: THIELE. — $Ni(CH_3N_4O)_2$. Ziegelrother Niederschlag, erhalten durch Erwärmen von Nitrosoguanidin mit $NiSO_4$ und Natriumacetat. — $Cu(CH_3N_4O)$. Rothbrauner Niederschlag, aus Nitrosoguanidin und ammoniakalischer Silberlösung. — $Ag.CH_3N_4O$. Flockiger Niederschlag. — $CH_4N_4O.HCl$. Pulver, erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ein Gemisch aus Nitrosoguanidin und absol. Aether.

Nitroguanidin $CH_4N_4O_2 = N(NO_2).C(NH_2)_2 = NH:C(NH_2).NH.NO_2$ (?). *B.* Man vertheilt Guanidinnitrat in rother, rauchender Salpetersäure, leitet Stickoxyd ein und fällt, nach 24 Stunden, mit Wasser (JOUSSELIN, *J.* 1877, 352; *Bl.* 34, 496; PELLIZZARI, *G.* 21 [2] 406). — *D.* Man trägt 300 g rohes Guanidinrhodanid in 300 ccm koncentrirtester Schwefelsäure ein, giefst zu der etwas abgekühlten Lösung 250 ccm rauch. Schwefelsäure (mit 10% SO_3), lässt völlig abkühlen und giefst rasch, unter Rühren, 200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu. Sowie sich Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, giefst man in 4 l Wasser (THIELE, *A.* 270, 16). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 230°, unter Verlust von NH_3. Mol. Verbrennungswärme = 210,3 Cal. (MATIGNON, *B.* 25 [2] 839). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge; beim Kochen damit werden CO_2, N_2O und NH_3 gebildet. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Nitrosoguanidin und dann Aminoguanidin. Beim Behandeln mit salzsaurem $SnCl_2$ entstehen NH_3 und Guanidin. — Verhalten zu Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 871.

$Ag.CH_3N_4O_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen eines Gemisches aus Nitroguanidin, (1 Mol.) $AgNO_3$ und Baryt (THIELE). Unlöslich in Wasser, krystallisirt aus heifsem Ammoniumnitrat in mikroskopischen Nadeln. — $CH_4N_4O_2.HCl$. Tafeln oder Prismen. — $CH_4N_4O_2.HNO_3$. Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 147° (TH.).

Methylguanidin (Methyluramin) $C_2H_7N_3 = NH:C(NH_2).NH(CH_3)$. *B.* Beim Kochen einer Kreatinlösung mit HgO oder mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure (DESSAIGNES, *A.* 92, 407; 97, 340). Aus Kreatinin und $KMnO_4$ (NEUBAUER, *A.* 119, 46). Aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid, in alkoholischer Lösung, bei 100° (ERLENMEYER, *B.* 3, 896). Aus Methylcyanamid, NH_4Cl und Alkohol (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). Beim Faulen von Pferdefleisch (BRIEGER, *Ptomaïne* III, 34). — *D.* Man erhitzt gleiche Moleküle salzsaures Methylamin und Cyanamid, in alkoholischer Lösung, auf 60—70°. Aus der filtrirten Lösung wird durch $PtCl_4$ Methylamin entfernt, die Lösung über H_2SO_4 verdunstet und aus dem Rückstande, durch starken Alkohol, Methylguanidin extrahirt (TATARINOW, *J.* 1879, 333). — Stark alkalische, zerfliefsliche Krystallmasse. Entwickelt, beim Erhitzen mit Kali, NH_3 und Methylamin. Giftig. — $(C_2H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 351). 100 Thle. Wasser von 18—19° lösen 14,3 Thle. Salz (TATARINOW). — $C_2H_7N_3.HCl.AuCl_3$. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER). Schmelzp.: 198° (BRIEGER). Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol. Sehr zersetzbar (TATARINOW). — Oxalat $(C_2H_7N_3)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Dimethylguanidin $C_3H_9N_3 = NH:C(NH_2).N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid bei 105—110° (TATARINOW, *J.* 1879, 401; ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — $C_3H_9N_3.HCl.AuCl_3$. Trimetrische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). — $(C_3H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich.

Diäthylguanidin $C_5H_{13}N_3 = NH:C(NH.C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Methyldiäthylthioharnstoff mit Ammoniak (NOAH, *B.* 23, 2196). Man verjagt das gleichzeitig gebildete Merkaptan durch Erhitzen im Wasserbade. — Hellgelbes Oel. Löslich in Alkohol und Aether. Zieht begierig CO_2 an.

Triäthylguanidin $C_7H_{17}N_3 = N(C_2H_5):C(NH.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer, mit Aethylamin versetzten, alkoholischen Lösung von Diäthylthioncarbamid mit HgO (HOFMANN, *B.* 2, 601). $CS(NH.C_2H_5)_2 + NH_2.C_2H_5 + HgO = CH_2(C_2H_5)_3N_3 + HgS + H_2O$. Dieselbe Base (oder eine isomere?) entsteht beim Erhitzen von Cyanursäureäthyläther mit Natriumäthylat (HOFMANN, *J.* 1861, 516). $(CNOC_2H_5)_3 + 4NaOH = C_7H_{17}N_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O$. Entsteht auch aus Chlorpikrin und Aethylamin (?). — Stark alkalische Flüssigkeit; zieht CO_2 an. — $(C_7H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallplatten; leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Das Triäthylguanidin aus Cyanuräther zerfällt, bei der Destillation, in Diäthylharnstoff und Aethylamin. $CH_2(C_2H_5)_3N_3 + H_2O = CO(NH.C_2H_5)_2 + C_2H_5.NH_2$.

Methylguanicil $C_5H_7N_3O = NH:C\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3)\\NH\ .\ CO\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130—150° von Guanidincarbonat mit etwas überschüssigem Acetessigsäureester (CURATOLO, *G.* 20, 585). $CH_5N_3 + C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_5H_7N_3O + C_2H_5.OH + H_2O$. Man wäscht das Produkt mit Alkohol und krystallisirt es aus Wasser um. — Nadeln. Bräunt sich bei 260—270° und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 292—294°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wenig löslich in kaltem Wasser leicht in Alkalien. — $Na.C_5H_6N_3O$. Schuppen (aus Alkohol). — $(C_5H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$ Hellrothe Rhomboëder. Unlöslich in Aetheralkohol. — Formiat $C_5H_7N_3O.CH_2O_2$. Nadeln.

Trimethylguanicil $C_7H_{11}N_3O = NH:C\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).C(CH_3)\\N(CH_3).\ .\ CO\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Methylguanicil, CH_3J und Holzgeist bei 130° (CURATOLO, *G.* 20, 591). — Nadeln. Schmelzp.: 320°. — $C_7H_{11}N_3O.HJ$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 219—220°.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$. *B.* Beim Schmelzen von Rhodanguanidin mit Bleioxyd oder besser mit fein vertheiltem Blei (erhalten durch Glühen von PbO im Wasserstoffstrome) (BYK, *J. pr.* [2] 20, 340). $6(CH_5N_3.CNSH) + 5Pb + O = C_7H_{15}N_{13}O + 4PbS + Pb(CNS)_2 + 3CNH + 6NH_3$. — *D.* Man trägt fein vertheiltes Blei in geschmolzenes Rhodanguanidin ein, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt vom Rhodanblei ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um. — Krystallpulver. Zersetzt sich bei etwa 250°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr wenig in Alkohol. Giebt, beim Behandeln mit Chamäleonlösung, HCN und Melamin. $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CHN + H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während, beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, Blausäure und Ammelin $C_3H_5N_5O$ auftreten. Mit $AgNO_3$ giebt Cyanmelamidin einen Niederschlag von Ammelinsilber $C_3H_5N_5O.Ag(OH)$, während Ammelinnitrat gelöst bleibt.

Oxyguanidin CH_5N_3O. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 132). $CN.NH_2 + NH_3O.HCl = CH_5N_3O.HCl$. — $(CH_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Rubinrothe Prismen, sehr zersetzbar. Stößt an feuchter Luft NO_2 aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

2. Tetrylintriamin $C_4H_{11}N_3$. *B.* Aus Cyanoform mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373). — Flüssig, beginnt bei 150° zu sieden. — $(C_4H_{11}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Kleine Krystalle.

C. Base $C_nH_{2n+1}N_3$.

Base $C_{10}H_{21}N_3 = N\left\langle\begin{matrix}C.N(C_2H_5)_2\\CH.N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von salzsaurem Formamidoäther mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin. Es scheidet sich zunächst salzsaures Diäthylamin ab, und in der alkoholischen Lösung bleibt das

ölige Hydrochlorid der Base $C_{10}H_{21}N_3$ (PINNER, *B.* 16, 1650). Das Salz entsteht offenbar aus vorher gebildetem, salzsaurem α-Diäthylformamidin (PINNER, *B.* 17, 180). $CH(NH)O.C_2H_5.HCl + NH(C_2H_5)_2 = CH(NH).N(C_2H_5)_2.HCl + C_2H_6O$ und $2CH(NH).N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{21}N_3 + NH_3$. — $(C_{10}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, spiefsige, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

D. Basen $C_nH_{2n-1}N_3$.

1. Succinimidin $C_4H_7N_3 = \frac{CH_2.C(NH)}{CH_2.C(NH)}\!\!>\!NH = \frac{CH:C(NH_2)}{CH_2.C(NH_2)}\!\!>\!N$ (?).

B. Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von salzsaurem Succinamidin in Wasser (PINNER, *B.* 16, 362, 1657). $NH:C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2):NH.2HCl = NH_4Cl + C_4H_7N_3.HCl$. — Beim Stehen von salzsaurem Succinimidin mit Acetessigsäureäthylester entstehen Krystalle $C_8H_{11}N_3O_2$ (PINNER, *B.* 18, 2848). — $Ag.C_4H_6N_3$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen des salzsauren Salzes mit ammoniakalischer Silberlösung. In Wasser leichter löslich als in verdünntem Ammoniak. — $C_4H_7N_3.HCl$. Krystallisirt (aus Wasser) in langen, glänzenden Blättern. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Liefert mit $PtCl_4$ sofort Platinsalmiak, unter Abscheidung von Bernsteinsäure. — $C_4H_7N_3.NHO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4). Gelbe Blättchen (GRABOWSKI, *A.* 265, 169).

Dimethylsuccinimidin $C_6H_{11}N_3 = \frac{CH_2.C(N.CH_3)}{CH_2.C(N.CH_3)}\!\!>\!NH = \frac{CH:C(NH.CH_3)}{CH_2.C(NH.CH_3)}\!\!>\!N$ (?). *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 14tägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäthyläther mit einer alkoholischen Methylaminlösung (PINNER, *B.* 16, 1658). $NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH.2HCl + 2NH_2(CH_3) = C_6H_{11}N_3.HCl + NH_4Cl + 2C_2H_6O$.

$C_6H_{11}N_3.HCl$. Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 247—248° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Teträthylsuccinimidin $C_{12}H_{23}N_3 = \frac{CH:C[N(C_2H_5)_2]}{CH_2.C.N(C_2H_5)_2}\!\!>\!N$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther mit Diäthylamin (PINNER, *B.* 23, 2930). — $(C_{12}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, glänzende, flache Prismen. Schmelzp.: 202°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Tetrapropylsuccinimidin $C_{16}H_{31}N_3 = \frac{CH:C[N(C_3H_7)_2]}{CH_2.C.N(C_3H_7)_2}\!\!>\!N$. *B.* Aus salzsaurem Succinimidoäther und Propylamin (PINNER, *B.* 23, 2931). — $(C_{16}H_{31}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Spiesse (aus Wasser). Schmelzp.: 174°. — $C_{16}H_{31}N_3.2HNO_3$. Grofse Prismen. Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in Wasser, schwer in HNO_3.

2. Glutarimidin $C_5H_9N_3$.

Tetramethylglutarimidin $C_9H_{17}N_3 = C_3H_5\!\!<\!\!\frac{C[N(CH_3)_2]}{C[N(CH_3)_2]}\!\!>\!N$. *B.* Bei 8tägigem Stehen von salzsaurem Glutarimidoisobutyläther mit alkoholischem Dimethylamin (PINNER, *B.* 23, 2946). — $(C_9H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelrothe Würfel. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Diäthylglutarimidin $C_9H_{17}N_3 = C_5H_7N(N.C_2H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem Glutarimidoisobutyläther und Aethylamin (PINNER). — $(C_9H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 179°.

Teträthylglutarimidin $C_{13}H_{25}N_3 = C_3H_5\!\!<\!\!\frac{C[N(C_2H_5)_2]}{C[N(C_2H_5)_2]}\!\!>\!N$. *B.* Analog dem Tetramethylglutarimidin (PINNER, *B.* 23, 2946). — $(C_{13}H_{25}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°.

Tetrapropylglutarimidin $C_{17}H_{33}N_3 = C_3H_5\!\!<\!\!\frac{C[N(C_3H_7)_2]}{C[N(C_3H_7)_2]}\!\!>\!N$ (PINNER, *B.* 23, 2946). — $(C_{17}H_{33}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178°. — $C_{17}H_{33}N_3.HBr.Br_2$. Lange, röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 86°. Sehr schwer löslich in Wasser.

XXXVI. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+6}N_4$.

Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4 = NH_2.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und Aethylendiamin oder — weniger rein — aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, *J.* 1861, 519), besser bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von (5 Thln.) Aethylendiaminhydrat mit (2 Thln.) Aethylenchlorid und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* 23, 3712). — Zähflüssig. Erstarrt bei —18° krystallinisch und schmilzt bei +12°. Siedep.: 266—267°; spec. Gew. = 0,9817 bei 15°. Löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze lösen sich meist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Das Hydrochlorid zerfällt, bei der Destillation, in NH_4Cl und $N_2H_2(C_2H_4)_2.2HCl$. — $C_6H_{18}N_4.4HCl$ (bei 100°). — $C_6H_{18}N_4.4HCl.2PtCl_4$ (bei 100°). Dünne, schwer lösliche Blättchen. — $C_6H_{18}N_4.4HCl.4AuCl_3$. Schimmernde Blättchen. — $C_6H_{18}N_4.4HCl.8AuCl_3$. Unlöslich in Wasser. — $C_6H_{18}N_4.3HBr$. — $C_6H_{18}N_4.4HBr + H_2O$. Hemimorphe, trimetrische (FOCK, *B.* 23, 3714) Prismen (aus verd. Alkohol).

Triäthylenoktäthyltetramin. *B.* Das Bromid $C_{22}H_{54}N_4Br_4 = (C_2H_4)_3N_4H_2(C_2H_5)_8.Br_4$ entsteht, neben $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.2HBr$, aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 520). — Aus dem Bromid wird, durch Ag_2O, die nicht flüchtige, freie Base erhalten. — $C_{22}H_{54}N_4Cl_4.2PtCl_4$. Krystallinische Blättchen, in Wasser fast unlöslich. — $C_{22}H_{54}N_4J_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Behandelt man die freie Base mit C_2H_5J, so resultirt

Triäthylennonäthyltetrammoniumjodid $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_9H.J_4$.

Pentaäthylenteträthyltetrammoniumbromid $C_{18}H_{42}N_4Br_4 = (C_2H_4)_5N_4H_2(C_2H_5)_4.Br_4$ entsteht, neben anderen Basen, aus Aethylenbromid und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 521). — Die freie Base ist eine stark alkalische, nicht flüchtige Flüssigkeit. Die Salze krystallisiren schwer und sind äufserst löslich. — $C_{18}H_{42}N_4Cl_4.2PtCl_4$. Gelber, schwerlöslicher Niederschlag. — Die Base giebt mit Aethyljodid: $(C_2H_4)_5.N_4H(C_2H_5)_5J_4$ und $(C_2H_4)_5.N_4(C_2H_5)_6.J_4$.

Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromid $C_{20}H_{44}N_4Br_4 = (C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_4.Br_4$. Bildet sich bisweilen aus Aethylenbromid und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus $(C_2H_4).N_2H_2(C_2H_5)_2$ oder $(C_2H_4)_2N_2(C_2H_5)_2$ und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 522).

B. Basen $C_nH_{2n+4}N_4$.

I. Aminoguanidin $CH_6N_4 = NH_2.NH.C(:NH).NH_2$. *B.* Man giefst, unter ständigem Eiskühlen, 124 g Eisessig (verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser) in einen Brei aus 208 g Nitroguanidin, 700 g Zinkstaub und Eiswasser und lässt dann das Gemisch freiwillig 40° annehmen (THIELE, *A.* 270, 23). Man erhält das Gemisch bei 40—45°, bis eine Probe mit $FeSO_4$ + Natronlauge keine Rothfärbung mehr zeigt, filtrirt dann, versetzt das Filtrat mit genügend HCl, um alle Essigsäure zu vertreiben, und dampft ein. Den Rückstand verdampft man mit Alkohol und kocht ihn endlich mit Alkohol aus, wodurch salzsaures Aminoguanidin in Lösung geht. — Krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl oder Natronlauge, unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid $NH_2.CO.NH.NH_2$, in NH_3, CO_2 und Hydrazin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Azodicarbonamidin $NH:C(NH_2).N:N.C(NH_2):NH$. Beim Behandeln mit $NaNO_2$ und Salpetersäure entsteht Diazoguanidinnitrat, während mit $NaNO_2$ und Essigsäure ein Körper $C_2H_8N_{10}O$ gebildet wird. — $CH_6N_4.HCl$. Grofse Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 163°. Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $(CH_6N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 145—146° unter Zersetzung. — $CH_6N_4.HNO_3$. Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 144°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,9° 12,01 Thle. — $(CH_6N_4)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 207—208°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CH_6N_4.H_2SO_4$. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 161°. — Pikrat $CH_6N_4.C_6H_3N_3O_7$. Niederschlag; gelbe Nädelchen (aus heifsem Wasser).

$Cu(CH_5N_4)_2 + 2HNO_3$. Violetter, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus (2 Mol.) Aminoguanidinnitrat, (1 Mol.) $Cu(NO_3)_2$ und Natriumacetat. Löst sich in NH_3 unter Gasentwickelung und Fällung von Cu_2O. — $Cu(CH_5N_4)_2 + H_2SO_4$. Violetter, krystallinischer Niederschlag.

Acetaminoguanidin $C_3H_8N_4O = CH_5N_4.C_2H_3O$. *B.* Bei 6stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 6 g Aminoguanidinnitrat mit 7,5 ccm H_2O, 3,5 ccm Eisessig und 2 Tropfen Salpetersäure, scheidet sich das Nitrat $C_3H_8N_4O.HNO_3 + H_2O$ in Krystallen aus (THIELE, *A.* 270, 29). Dasselbe löst sich leicht in Wasser, wird bei 60° wasserfrei und schmilzt dann bei 142—143°, unter Gasentwickelung. Es verliert bei 100° dann noch 1 Mol. H_2O. Mit Natriumpikrat liefert es das in gelben Nädelchen krystallisirende Pikrat $C_3H_8N_4O.C_6H_3N_3O_7$.

2. Basen $C_4H_{12}N_4$. 1. ***Tetramethylentetramin.*** **Teträthylderivat** $C_{12}H_{28}N_4 = CH_2\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5).CH_2.N(C_2H_5)\\N(C_2H_5).CH_2.N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Aus Methylenjodid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1252). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. — $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4.2HCl.PtCl_4$. In H_2O schwer löslich.

2. ***Piperazyldihydrazin*** $NH_2.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.NH_2$. *B.* Durch Reduktion von $NO.N\left\langle\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\rangle N.NO$ mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3245). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 100°. Siedep.: 228°. Reducirt FEHLING'sche Lösung, beim Kochen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — $C_4H_{12}N_4.2HCl$. Nadeln. Unlöslich in konc. Salzsäure.

3. ***Tetramethyltetrazon*** (RENOUF, *B.* 13, 2173).

3. Base $C_{17}H_{38}N_4$. *B.* Bei der Fäulniss von Fleisch (GAUTIER, *Bl.* 48, 12).

C. Basen $C_nH_{2n+2}N_4$.

1. Oxamidin (Oxalendiamidin) $C_2H_6N_4 = NH:C(NH_2).C(NH_2):NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen von salzsaurem Oximidoäther mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 1656). $NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH.2HCl + 3NH_3 = C_2H_6N_4.HCl + NH_4Cl + 2C_2H_6O$.

$C_2H_6N_4.HCl + H_2O$. Große Blätter. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Sehr leicht zersetzbar, namentlich in Lösungen.

Base $C_6H_{10}N_4$ siehe Oxamid.

2. Succinamidin $C_4H_{10}N_4 = NH:C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2):NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 362). $NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5).NH.2HCl + 2NH_3 = C_4H_{10}N_4.2HCl + 2C_2H_5.OH$.

Das salzsaure Salz $C_4H_{10}N_4.2HCl$ bildet mikroskopische Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, dabei in NH_4Cl und salzsaures Succinimidin $C_4H_7N_3.HCl$ zerfallend.

3. Glutarimidin $C_5H_{12}N_4 = CH_2[CH_2.C(NH).NH_2]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Glutarimidoäther mit alkoholischem NH_3 entsteht eine Verbindung $C_5H_{12}N_4.2HCl + C_5H_9N_3.HCl$, die in Blättern krystallisirt und durch Wasser zerlegt wird (PINNER, *B.* 23, 2943). Aus der eingedunsteten Mutterlauge dieser Verbindung scheidet sich salzsaures Glutarimidin $C_5H_{12}N_4.2HCl + 2H_2O$ in großen Krystallen aus. Durch Erhitzen desselben mit Natriumacetat + Essigsäureanhydrid entsteht Glutarimidodiacetat $C_5H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$. — $C_5H_{12}N_4.2HCl.PtCl_4$. Flache, gelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214°. Leicht löslich in heißem Wasser.

D. Basen $C_nH_{2n}N_4$.

1. Tetrazin $C_2H_4N_4 = N\left\langle\begin{matrix}CH.NH\\NH:CH\end{matrix}\right\rangle N$. **Diphenyltetrazin** $C_{14}H_{12}N_4$ s. d.

2. Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 = (CH_2)_6N_4$. *B.* Aus Trioxymethylen und NH_3 (BUTLEROW, *A.* 115, 322). $2C_3H_6O_3 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$. Aus CH_2Cl_2 und alkoholischem NH_3 bei 125° (HÖLAND, *A.* 240, 225). — *D.* Man leitet Formaldehyddampf in konc. wässeriges NH_3, verdunstet die stets schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung

zum Syrup und nimmt diesen in heifsem absol. Alkohol auf (WOHL, *B.* 19, 1842). — Rhomboëder (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$, etwas weniger in CS_2. Löslich in 7 Thln. heifsen und in 14 Thln. kalten Alkohols. Nicht unzersetzt flüchtig, sublimirt aber, im Vakuum, fast unzersetzt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in NH_3, Formaldehyd und etwas Methylamin (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 16). Auch beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Eisessig, entstehen Formaldehyd, NH_3 und Methylamin. Wenig salpetrige Säure erzeugt den Körper $C_5H_{10}N_6O_2$; überschüssige salpetrige Säure liefert das Trimethylentrinitrosamin $C_3H_6N_6O_3$. Leitet man SO_2 in eine Lösung von Hexamethylentetramin in siedendem Benzol, so resultirt das Additionsprodukt $C_6H_{12}N_4.SO_2$; wendet man aber eine Lösung in siedendem Weingeist, Isopropylalkohol oder Isobutylalkohol an, so entsteht der Körper $C_5H_{11}N_3SO_3$. Mit siedendem Holzgeist erhält man die Verbindung $C_6H_{22}N_4S_2O_{10}$. Beim Behandeln mit H_2S, in der Wärme, resultirt Thioformaldehyd $(CH_2S)_X$. Nimmt direkt 2 und 4 Atome Brom und Jod auf. Mit Methyljodid entsteht bei 170—200° $N(CH_3)_4J$ (TOLLENS, *B.* 17, 656). Mit Chloressigsäureester entsteht die Verbindung $C_{14}H_{25}N_8ClO$. Beim Erhitzen mit Acetessigsäureester (und $ZnCl_2$) auf 100° entstehen Hydrolutidindicarbonsäureester $C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2$ und Lutidindicarbonsäureester $C_9H_7NO_4(C_2H_5)_2$. Verbindet sich direkt mit Benzoylchlorid. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Methylenanilin $CH_2:N.C_6H_5$ (HARTUNG). Verbindet sich mit Phenolen. — $C_6H_{12}N_4.HCl$ (bei 100°). Lange, prismatische Nadeln (BUTLEROW). Schmelzp.: 188—189° (WOHL). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich bei 100° (TOLLENS). — $C_6H_{12}N_4.2HNO_3$. Krystalle (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 273). — $2C_6H_{12}N_4.3AgNO_3$. Niederschlag. Löst sich in kochendem Wasser unter Bildung eines Silberspiegels (PRATESI, *G.* 13, 437). — $C_6H_{12}N_4.H_3PO_4$. Nadeln (M., T.). — **Tartrat** $C_6H_{12}N_4.C_4H_6O_6$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (M., T.). — $(C_6H_{12}N_4)_4.3[Hg(OH)NO_3] + 10H_2O$. Niederschlag (M., T.). — $C_6H_{12}N_4.AuCl_3$ (bei 100°).

Dibromid $C_6H_{12}N_4Br_2$. *B.* Beim Liegen von Hexamethylentetramintetrabromid an der Luft (HORTON, *B.* 21, 2000; vgl. LEGLER, *B.* 18, 3350). — Schwefelgelb. Unlöslich.

Tetrabromid $C_6H_{12}N_4Br_4$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und Brom (HORTON, *B.* 21, 2000). — Krystallinisches, ziegelrothes Pulver. Verliert, beim Stehen an der Luft, 2 At. Brom.

Dijodid $C_6H_{12}N_4J_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Hexamethylentetraminlösung (1 Mol.) mit alkoholischer Jodlösung (1 Mol. Jod) (HORTON). — Grüngelb. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tetrajodid $C_6H_{12}N_4J_4$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Hexamethylenaminlösung (1 Mol.) mit alkoholischer Jodlösung (2 Mol.) oder mit einer Lösung von (1 Mol.) Jod in Jodkalium (HORTON). — Mahagonibraune mikroskopische Plättchen (aus Aceton). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und CS_2. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Verbindung $C_6H_{12}N_4.SO_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine heifse Lösung von getrocknetem Hexamethylentetramin in Benzol (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 10). — Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. Verliert bei 60° SO_2.

Verbindung $C_5H_{11}N_3SO_3$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine heifse Lösung von trockenem Hexamethylentetramin in absol. Alkohol (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 7). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Kalilauge scheidet sofort NH_3 aus. Beim Erwärmen mit verd. HCl entweicht Formaldehyd. Vitriolöl spaltet SO_2 ab.

Derselbe (?) Körper entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine heifse Lösung von Hexamethylentetramin in Isopropylalkohol oder Isobutylalkohol (HARTUNG).

Verbindung $C_6H_{22}N_4S_2O_{10}$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine heifse Lösung von Hexamethylentetramin in heifsem Holzgeist (HARTUNG). — Gleicht der Verbindung $C_5H_{11}N_3SO_3$.

Jodmethylat $C_6H_{12}N_4.CH_3J$. *B.* Man erwärmt Hexamethylentetramin mit (etwas über 1 Mol.) CH_3J und etwas absol. Alkohol 10 Minuten lang, im Rohr, auf 100° (WOHL, *B.* 19, 1843). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zersetzt sich, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, unter Abspaltung von NH_3. — $(C_6H_{12}N_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Schmilzt gegen 205°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Jodäthylat $C_6H_{12}N_4.C_2H_5J$. Nadeln. Schmelzp.: 133° (WOHL).

Methylenjodid $(C_6H_{12}N_4)_2.CH_2J_2$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (WOHL, *B.* 19, 1845). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Trimethylentrinitrosoamin $C_3H_6N_6O_3$. *B.* Bei raschem Versetzen von 1 Thl. Hexamethylentetramin in 40 Thln. Wasser und verd. HCl (1,5 Thle. HCl enthaltend) mit der koncentrirten, wässerigen Lösung von 2.5 Thln. $NaNO_2$ (MAYER, *B.* 21, 2983). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag nach $^1/_4$ Stunde ab. — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Aceton, schwer in warmem Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Säuren, in Formaldehyd und Stickstoff. $C_3H_6N_6O_3 = 3CH_2O + N_6$.

Dinitrosopentamethylentetramin $C_5H_{10}N_6O_2$. *B.* Man löst Hexamethylentetramin in $NaNO_2$ und tropft verd. HNO_3 ein, bis ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist (GRIESS, HARROW, *B.* 21, 2737; F. MAYER, *B.* 21, 2888). — Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 207° (G., H.); 202—203° (M.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, weniger in $CHCl_3$, fast gar nicht in Aether. Löslich in über 100 Thln. siedendem Alkohol, leichter in heifsem Aceton (MAYER). Wird, durch Aufkochen mit verd. HCl, zerlegt in NH_3, Formaldehyd und Stickstoff. $C_5H_{10}N_6O_2 + 3H_2O = 5CH_2O + 2NH_3 + N_4$. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge nicht verändert.

Verbindung $C_{14}H_{25}ClN_8O$. *B.* Beim Erhitzen von trocknem Hexamethylentetramin mit viel Chloressigsäureester auf 110—140° (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 3). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zersetzt sich schon bei 50°. Beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd entstehen AgCl, NH_3 und Formaldehyd. — $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl$. Entsteht beim Kochen einer Lösung von Chloressigsäureester in absol. Alkohol mit Hexamethylentetramin. — Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. — $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Rother, amorpher Niederschlag.

E. Base $C_nH_{2n-6}N_4$.

Glykosin $C_6H_6N_4$. *B.* Aus Glyoxal und NH_3 (DEBUS, *A.* 107, 199). $3C_2H_2O_2 + 4NH_3 = C_6H_6N_4 + 6H_2O$. Das ausgefällte Glykosin wird in HCl gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und mit NH_3 gefällt. Entsteht auch bei 3—4tägigem Stehen von Trichlormilchsäure mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak (PINNER, *B.* 17, 2000). Man verdampft das Produkt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und kocht ihn dann mit verdünnter Oxalsäurelösung. Das gebildete Oxalat wird durch NH_3 zerlegt. — Krystallpulver. Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Löst sich leicht in Säuren und auch in kochender Natronlauge. Giebt mit Benzylchlorid ein Dibenzylderivat. — $(C_6H_6N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellederfarbener Niederschlag (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 556). — $C_6H_6N_4.4HCl.2PtCl_4$. Tiefgelbe Krystalle (J., CL.). — $C_6H_6N_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser (DEBUS). — $C_6H_6N_4.AgNO_3$ (WYSS, *B.* 10, 1375). — Oxalat $C_6H_6N_4.2C_2H_2O_4$. Kleine Warzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (PINNER).

XXXVII. Aminoalkohole.

Beim Behandeln von monohalogensubstituirten Alkoholen mit Ammoniak oder Alkoholbasen resultiren Aminoalkohole: $CH_2Cl.CH_2.OH + NH(CH_3)_2 = HCl.N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.OH$. Benutzt man eine tertiäre Base, so entsteht das Chlorid des Aminoalkohols:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + N(CH_3)_3 = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH.$$

Mit Ammoniak können mehrere Aminoalkohole entstehen (ähnlich wie bei der Einwirkung von NH_3 auf Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ u. s. w.):

$$CH_2Cl.CH_2.OH + NH_3 = HCl.NH_2.CH_2.CH_2.OH.$$
$$2CH_2Cl.CH_2.OH + NH_3 = HCl.NH(CH_2.CH_2.OH)_2 + HCl.$$

Aminoalkohole entstehen ferner durch direkte Addition von NH_3 oder Alkoholbasen an Alkylenoxyde $C_nH_{2n}.O$.

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>O + N(CH_3)_3 + H_2O = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH.$$

Auch hier können mit NH_3 mehrere Verbindungen entstehen:

$$NH_3 + C_2H_4.O = NH_2.CH_2.CH_2.OH.$$
$$NH_3 + 2C_2H_4.O = NH(CH_2.CH_2.OH)_2 \text{ u. s. w.}$$

Durch Behandeln von halogensubstituirten Alkoholbasen mit Silberoxyd resultiren Aminoalkohole.

Endlich entstehen diese Körper auch durch Addition von Wasser an ungesättigte Alkoholbasen $C_nH_{2n-1}.NH_2$. Es gelingt dies, ganz wie die Bildung von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, durch 2—3 tägiges Erwärmen jener Basen mit (3 Thln.) Vitriolöl auf 130—140° und darauffolgendes Destilliren mit viel Wasser.

$$CH_2:CH.CH_2.NH.C_2H_5 + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2.NH.C_2H_5.$$

Die Aminoalkohole verbinden sich natürlich leicht mit Säuren, weil sie das basische Amin (NH_2) enthalten. Um den Wasserstoff im Hydroxyl durch Säureradikale zu vertreten, behandelt man die Aminoalkohole mit Säurechloriden.

$$NH_2.CH_2.CH_2.OH + C_2H_3O.Cl = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O + HCl.$$

Mit HJ liefern die Aminoalkohole Jodide jodirter Basen.

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH + 2HJ = J.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2J + 2H_2O.$$

Die primären Aminoalkohole gehen, bei der Oxydation, in die entsprechende Säure über.

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH + O_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

In allen im Folgenden beschriebenen Aminoalkoholen befindet sich die Aminogruppe nicht an dem hydroxylhaltigen Kohlenstoffatome. Verbindungen dieser Art sind bekannt; es sind dies die Additionsprodukte von Ammoniak an Aldehyde. Dieselben sind bei den Aldehyden beschrieben. $CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH(NH_2).OH$.

A. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Trimethylmethoxyliumhydrat $C_4H_{13}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.OH$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von $CH_2J.N(CH_3)_3J$ mit überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — $[OH.CH_2.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Grofse Oktaëder.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

2-(β)-Aminoäthylalkohol (Aethoxylamin, Oxyäthylamin) $C_2H_7NO = NH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf 2-Chloräthylalkohol $CH_2Cl.CH_2.OH$ entstehen NH_4Cl, $C_2H_5O.NH_2$ und $(C_2H_5O)_2.NH$ (WÜRTZ, *A.* 121, 228). Bleibt Aethylenoxyd mit konc. NH_3 einige Zeit stehen, so bilden sich dieselben zwei Basen und noch die tertiäre $(C_2H_5O)_3N$. Man dampft in diesem Falle das Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisirt mit HCl und behandelt die Chloride mit absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt man, mit $PtCl_4$ und wenig Aether, zunächst das Doppelsalz der sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das Platinsalz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ). Bei dreistündigem Erhitzen auf 200—220° von 10 g β-Bromäthylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.CH_2Br$ mit 14 ccm H_2SO_4 und 28 ccm H_2O (GABRIEL, *B.* 21, 569). Das Nitrat entsteht beim Abdampfen von Vinylamin mit Salpetersäure (GABRIEL, *B.* 21, 2668) oder bei anhaltendem Kochen von (1 Mol.) β-Bromäthylaminhydrobromid $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$ mit (2 Mol.) $AgNO_3$ (G.).

$C_2H_7NO.HCl$. Krystalle, schmelzen unter 100°. — $(C_2H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen. — $C_2H_7NO.HBr$. Spitze Nadeln (G.). Schmilzt unter 100°. — $C_2H_7NO.HNO_3$. Flache hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 52—55° (GABRIEL, *B.* 21, 2668). — Pikrat $C_2H_7NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Sechsseitige Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159,5° (GABRIEL).

Aminoäthylschwefelsäure $C_2H_7NSO_4 = NH_2.CH_2.CH_2O.SO_3H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer einprocentigen Lösung von (1 Mol.) $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$ mit Ag_2SO_4 (1 Mol.) (GABRIEL, *B.* 21, 2666). Aus Vinylamin und Schwefelsäure (G., *B.* 21, 1056). — Monokline (FOCK, *B.* 21, 2667), glänzende Tafeln (aus Wasser). Indifferent.

β-Methylaminoäthylalkohol (Oxäthylmethylamin) $C_3H_9NO = NH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus β-Chloräthylalkohol und wässerigem Methylamin bei 110° (KNORR, *B.* 22, 2088). — Flüssig. Siedep.: 130—140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_3H_9NO.HCl.AuCl_3$. Prismen. Schmelzp.: 110—120°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylaminoäthylalkohol (**Dimethyläthoxylamin**, **Dimethyläthylalkin**) $C_4H_{11}NO = N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Dimethylamin und $CH_2Cl.CH_2.OH$ (LADENBURG, *B.* 14, 2408). Das Acetylderivat entsteht beim Erhitzen auf 160—190° von Methylmorphimethin mit Essigsäureanhydrid (KNORR, *B.* 22, 114). — Flüssig. Siedep.: 130—134° (L.); 128—130° (KN.). — $(C_4H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. — $C_4H_{11}NO.HCl.AuCl_3$. Seideglänzende Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 197° (KNORR, *B.* 22, 2092).

Acetylderivat $C_6H_{13}NO_2 = C_4H_{10}NO.C_2H_3O$ (KNORR, *B.* 22, 1115). — $C_6H_{13}NO_2$. $HCl.AuCl_3$. Blättchen.

Trimethyläthoxyliumhydrat (**Sinkalin**, **Cholin**, **Bilineurin**) $C_5H_{15}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH$. *V.* Im Fliegenschwamm (Agaricus Muscarius L.), neben Muscarin (HARNACK, *J.* 1876, 803) und in anderen Schwämmen (in Boletus luridus, Amonita pantherina, BÖHM, *J. Th.* 1885, 110). In kleiner Menge in etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen (E. SCHULZE, *H.* 11, 365). In den Samen von Vicia sativa (SCHULZE, *H.* 15, 143). Im Baumwollensamen (BÖHM, *J. pr.* [2] 30, 37). In ein bis zwei Tage alten Leichen (BRIEGER, *B.* 17, 2741). Im Hopfen und daher auch im Bier (GRIESS, HARROW, *B.* 18, 717). In der Häringslake (BOCKLISCH, *B.* 18, 1923). Im Samen von Trigonella foenum graecum (JAHNS, *B.* 18, 2520). — *B.* Rhodansinapin (in den weifsen Senfsamen enthalten) zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 22; CLAUS, KEESÉ, *Z.* 1868, 46). $C_{16}H_{23}NO_5$ (Sinapin) $+ 2H_2O = C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5$. Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER, *A.* 123, 353; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protagon, LIEBREICH, *A.* 134, 29; *B.* 2, 12) oder Eidotter (Lecithin, DIAKONOW, *J.* 1868, 730) mit Baryt. Salzsaures Cholin bildet sich aus Trimethylamin und $CH_2Cl.CH_2.OH$ bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 116). Aethylenoxyd verbindet sich mit koncentrirtem wässerigen Trimethylamin, bei gewöhnlicher Temperatur, zu Cholin (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 201). Bei tagelangem Kochen von Trimethylbromäthyliumbromid $CH_2Br.CH_2N(CH_3)_3Br$ mit Silbernitratlösung (BODE, *A.* 267, 272). — *D.* Aus Eidotter. Man schüttelt Eidotter mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol bei 40—45°. Der ätherische und alkoholische Auszug werden abdestillirt und beide Rückstände eine Stunde lang mit Baryt gekocht. Man fällt den gelösten Baryt mit CO_2, dampft ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit $PtCl_4$ (DIAKONOW, *J.* 1867, 776). Nebenprodukte dieser Darstellung: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 247. Man kocht 8 Tage lang $Br.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2Br$ (dargestellt aus Aethylenbromid und überschüssigem, alkoholischem Trimethylamin) mit 2 Mol. $AgNO_3$ und (der 20 fachen Menge) Wasser (BODE). — Stark alkalisch reagirender Syrup. Eine koncentrirte Cholinlösung zerfällt beim Kochen in Glykol und Trimethylamin. Beim Erhitzen von salzsaurem Cholin mit konc. HJ und Phosphor auf 120—150° entsteht die jodirte Base $(C_2H_4J)N(CH_3)_3.J$. Durch Oxydation geht Cholin in Betaïn (Oxyneurin) über. Beim Behandeln mit konc. HNO_3 entsteht Muscarin (isomer mit Betaïn), mit verdünnter HNO_3 erhält man ein Nitroprodukt, dessen Platinsalz $(C_4H_{10}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ ist (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). Bei der Fäulniss von Cholin durch Kloakenschlamm entstehen CO_2, CH_4 und NH_3 (HASEBROCK, *H.* 12, 148). Bei der Fäulniss durch Heu entsteht eine kleine Menge Neurin (SCHMIDT). — Nicht giftig (Unterschied von Neurin). Die Salze sind meist zerfliefslich. — $(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Tafeln (RINNE, *B.* 18, 2520). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt beim Abkühlen der warm gesättigten Lösung in orangefarbenen Prismen, beim Verdunsten an der Luft in rothbraunen Tafeln (HUNDESHAGEN). Scheidet sich aus einer warm gesättigten, 15% Alkohol enthaltenden, Lösung mit $1H_2O$ (JAHNS, *B.* 23, 2973) in Oktaëdern ab. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 232—241° (SCHMIDT). — $C_5H_{14}NO.Cl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und in kochendem Alkohol (GRIESS, HARROW) ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 244—245° (JAHNS).

Milchsäurederivat $C_3H_4O_2(C_5H_{13}NOCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. *B.* Durch Abdampfen von milchsaurem Cholin mit $PtCl_4$ (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Lange Säulen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Acetylcholinchlorid $C_7H_{16}NO_2Cl = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus salzsaurem Cholin und Acetylchlorid (BAEYER, *A.* 142, 325). — $C_7H_{16}NO_2.Cl.AuCl_3$. Körner oder warzenförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwerer löslich wie das Cholindoppelsalz.

Trimethylchloräthoxyliumchlorid $C_5H_{13}Cl_2NO = (CH_3)_3N(C_2H_3Cl.OH).Cl$. *B.* Aus Trimethylvinyliumchlorid $CH_2:CH.N(CH_3)_3Cl$ und HClO (BODE, *A.* 267, 259). — Wird von Sn + HCl zu Trimethylchloräthyliumchlorid $C_2H_4Cl.N(CH_3)_3Cl$ reducirt. — $(C_5H_{13}Cl_2NO)_2$. $PtCl_4$. Lange, orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 205—207°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Diäthylaminoäthylalkohol (Diäthyläthoxylamin) $C_6H_{15}NO = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diäthylamin und $CH_2Cl.CH_2(OH)$ (LADENBURG, *B.* 14, 1878). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161°. Mit Wasser mischbar. Liefert, beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150°, glänzende Blättchen des Jodids $C_6H_{15}NJ_2$ (?) (LADENBURG, *B.* 15, 1147). Dieses Jodid wird von Silberoxyd in die Base $C_{10}H_{24}N_2$ (Teträthyläthylendiamin?) übergeführt. Beim Erhitzen von Diäthyläthoxylamin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht eine Base $C_6H_{13}N$, deren (aus Wasser) in goldgelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz bei 138—140° schmilzt (L.).

Triäthyläthoxyliumchlorid $C_8H_{20}NOCl = Cl.N(C_2H_5)_3.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Triäthylamin bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 88). — Prismen, leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{20}NO.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter.

Iminoäthylalkohol (Diäthoxylamin) $C_4H_{11}NO_2 = NH(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aethylenoxyd oder $CH_2Cl.CH_2.OH$ (WÜRTZ, *A.* 121, 227). — $(C_4H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln.

Methyliminoäthylalkohol (Methyldiäthoxylamin) $C_5H_{13}NO_2 = N(CH_3)(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von $CH_2Cl.CH_2OH$ mit überschüssiger Methylaminlösung auf 100° (MORLEY, *B.* 13, 222). Aus β-Methylaminoäthylalkohol und Methylamin bei 120° (KNORR, *B.* 22, 2088). — Zähes Oel. Siedep.: 250—255°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 160° entsteht Methylmorpholin $N(CH_3)\langle{}^{C_2H_4}_{C_2H_4}\rangle O$.

$C_5H_{13}NO_2.HCl$. Syrup. — $(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Prismen.

Methylmorpholin $C_5H_{11}NO = CH_3.N\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle O$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 160° von Methyliminoäthylalkohol mit rauch. HCl (KNORR, *B.* 22, 2090). — Flüssig. Siedep.: 117°. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Destillirt unzersetzt über Natrium. — $C_5H_{11}NO.HCl$. Lange Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 205°. — $(C_5H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 199°. Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Nädelchen oder Prismen. Schmelzp.: 183°.

Jodmethylat $C_6H_{14}NOJ = J(CH_3)_2N(C_2H_4)_2O$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol) (KNORR, *B.* 22, 2091). — Die freie Base, aus dem Jodmethylat und Ag_2O bereitet, zerfällt, in der Wärme, in Aldehyd und Dimethylaminoalkohol. — $C_5H_{11}NO.CH_3Cl.AuCl_3$.

Dimethyliminoäthylalkohol (Dimethyldiäthoxylamin) $C_6H_{17}NO_3 = OH.N(CH_3)_2(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *B.* 13, 223). Aus $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Dimethylaminoalkohol (KNORR, *B.* 22, 2089). — Die freie Base, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt, in der Hitze, in Aldehyd und Dimethylaminoalkohol.

$C_6H_{16}NO_2.Cl$. Dicker Syrup. — $(C_6H_{16}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Kleine gelbe Krystalle. Schmelzp.: 217—218° (KN.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_6H_{16}NO_2.Cl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 233° (KN.).

Azoäthylalkohol (Triäthoxylamin) $C_6H_{15}NO_3 = N(CH_2.CH_2.OH)_3$. *B.* Aus Aethylenoxyd und NH_3 (WÜRTZ, *A.* 121, 227). — Dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup. Erhitzt man Triäthoxylamin mit $CH_2Cl.CH_2.OH$, so entsteht **Teträthoxylamin** $(C_2H_5O)_4N(OH)$, ein Syrup, dessen Platinsalz $[(C_2H_5O)_4NCl]_2.PtCl_4$ in dunkelgoldgelben Blättchen krystallisirt.

Triäthoxylamin vereinigt sich direkt mit Aethylenoxyd, besonders rasch beim Erwärmen. Es bilden sich Basen von immer schwächerem, positivem Charakter. Ihre salzsauren Salze sind zäh, in Alkohol löslich, ihre Platindoppelsalze trocknen zu rothen, gummiartigen Massen ein. WÜRTZ erhielt Salze von der Formel $(5C_2H_4.O.NH_3.HCl)_2.PtCl_4$ und $(7C_2H_4O.NH_3.HCl)_2PtCl_4$, offenbar Basen von Polyäthylenalkoholen.

Diallylaminoäthylalkohol (Aethoxyldiallylamin, Diallyläthylalkin) $C_8H_{15}NO = (C_3H_5)_2N.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diallylamin und $CH_2Cl.CH_2(OH)$ (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Flüssig. Siedep.: 197°. Schwer löslich in Wasser. Starke Base; das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

Diaminoäther $[CH_3.CH(NH_2)]_2O$ siehe S. 297.

Aminoäthylmerkaptanmethylenäther (Formaldehydaminoäthylmerkaptal) $C_5H_{14}N_2S_2 = (NH_2.CH_2.CH_2.S)_2.CH_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 180° von 4 g Formaldehydphtalimidoäthylmerkaptal mit 40 g HCl (spec. Gew. = 1,19) (MICHELS, *B.* 25, 3055). — $C_5H_{14}N_2S_2.2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°.

Thioäthylamin $C_4H_{12}N_2S = (NH_2.CH_2.CH_2)_2S$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei dreistündigem Erhitzen auf 190° von 5 g Diphtalimidoäthylsulfid $(C_8H_4O_2.N.C_2H_4)_2S$ oder

Diphtalimidoäthylsulfoxyd (Gabriel, *B.* 24, 3100) mit 20 ccm HCl (spec. Gew. = 1,17) (Gabriel, *B.* 24, 1114). — Stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Siedep.: 231—233°. Mit Wasser mischbar. — $C_4H_{12}N_2S.2HCl$. Krusten oder Nadeln. Schmelzp.: 131°. Aeufserst löslich in Wasser. — $C_4H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — Pikrat $C_4H_{12}N_2S.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmilzt, unter Schäumen, gegen 213°.

Diaminoäthylsulfoxyd $C_4H_{12}N_2SO = SO(C_2H_4.NH_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Taurin, Thioäthylamin, Phtalsäure und NH_3, beim Kochen von (18 g) Diphtalimidoäthylsulfoxyd $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4)_2SO$ mit (250 ccm) Salzsäure (von 20%) (Gabriel, *B.* 24, 1115, 3101). — $C_4H_{12}N_2SO.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_{12}N_2SO.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend. Schmilzt, unter Schäumen, gegen 200°.

Diaminoäthylsulfon $C_4H_{12}N_2SO_2 = (NH_2.CH_2.CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von Aethylsulfondiphtalaminsäure $SO_2(C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Salzsäure (Gabriel, *B.* 24, 3103). — Oel. — $C_4H_{12}N_2SO_2.2HCl$. Glänzende Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 223°. Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_{12}N_2SO_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe, sechsseitige Tafeln. — Pikrat $C_4H_{12}N_2SO_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Lange Nadeln. Schmilzt bei ca. 185°.

Diaminoäthyldisulfid $C_4H_{12}N_2S_2 = (NH_2.CH_2.CH_2.S—)_2$. *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen von 9 g des entsprechenden Phtalylderivates $(C_8H_4O_2.N.C_2H_4.S)_2$ mit 36 ccm rauch. HCl auf 200° (Coblentz, Gabriel, *B.* 24, 1123, 2132). — $C_4H_{12}N_2S_2.2HCl$. Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol. Schmelzp.: 203°. Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, aus dem PCl_5 Methylthiazolin C_4H_7NS zerlegt. — Pikrat $C_4H_{12}N_2S_2.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—200°.

Aminomerkaptan, 1,2-Aminoäthanthiol $C_2H_7NS = NH_2.CH_2.CH_2.SH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 7 stündigem Kochen von (1 g) Merkaptophtalimid $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.SH$ mit (10 ccm) koncentrirter Salzsäure (Gabriel, *B.* 22, 1138; 24, 1112). — $C_2H_7NS.HCl$. Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Methylthiazolin $C_4H_7NS = \begin{matrix}CH_2.S\\ |\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$. *B.* Man erwärmt das Acetylderivat des Diaminoäthyldisulfids $CH_2(NH_2.CH_2.CH_2.S—)_2$ mit PCl_5 (Gabriel, *B.* 24, 1117). Man destillirt das Produkt mit überschüssigem Natron und fällt die zunächst übergehenden Antheile mit festem Kali. — Flüssig. Siedep.: 144,5—145°. Mit Wasser mischbar. Wird von Bromwasser zu Taurin oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Aminomerkaptanessigsäure. — Pikrat $C_4H_7NS.C_6H_3N_3O_7$. Lange, flache, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169 bis 170°. Schwer löslich.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

1. Derivate des Normalpropylalkohols.

3-(γ)-Aminopropylalkohol (γ-Oxypropylamin) $C_3H_9NO = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$. *B.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 200° von (10 g) γ-Brompropylphtalimid $CH_2Br.CH_2.CH_2.N.C_8H_4O_2$ mit (14 ccm) Vitriolöl und (28 ccm) Wasser (Gabriel, Weiner, *B.* 21, 2672). — $(C_3H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. — $C_3H_9NO.HCl\ AuCl_3$. Rhombische (Fock, *B.* 21, 2673) Tafeln.

γ-Homocholin $C_6H_{17}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von γ-Monojodpropyltrimethylammoniumjodid mit Silbernitrat (Partheil, *A.* 268, 175). — $(C_6H_{16}ON.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{16}ON.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 162°.

Eine isomere Verbindung entsteht aus 3-Chlorpropylalkohol $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$ und Trimethylamin (Partheil, *A.* 268, 184). — $C_6H_{16}NClO.AuCl_3$. Rothgelbe Täfelchen. Schmelzp.: 180°.

Basen $C_6H_{15}Cl_2NO = (CH_3)_3N(C_3H_5Cl.OH).Cl$. *B.* Beim Behandeln von Allyltrimethyliumchlorid mit unterchloriger Säure entstehen zwei isomere Basen $C_6H_{15}Cl_2NO$, die man, durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Platinchloriddoppelsalze, trennt (Partheil, *A.* 268, 192).

a. ***α-Base.*** — $C_6H_{15}Cl_2NO.AuCl_3$. Pomeranzengelbe Tafeln. Schmelzpunkt: 162°. — $(C_6H_{15}Cl_2NO)_2.PtCl_4$. Pomeranzengelbe Schuppen. Schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich.

Durch Kochen des Chlorids mit feuchtem Ag_2O entsteht eine Base, deren Platinchloriddoppelsalz die Zusammensetzung $[(CH_3)_3NCl.\overbrace{CH.CH}^{—O—}.CH_2]_2.PtCl_4$ besitzt. Dasselbe krystallisirt in gelbrothen Oktaëdern vom Schmelzpunkt 207°.

b. *β-Base.* — $C_6H_{15}ClNO.AuCl_3$. Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{15}ClNO)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Tetraëder. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225—226°. Leicht löslich.

γ-Diäthylaminopropylalkohol (**Diäthyltrimethylenalkin**) $C_7H_{17}NO = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus $OH.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ und Diäthylamin (BEREND, *B.* 17, 512). — Flüssig. Siedep.: 189,5°. Spec. Gew. = 0,9199 bei 4°. Mit Wasser mischbar.

Teträthyldiaminopropylalkohol (**Teträthylallylalkin**) $C_{11}H_{26}N_2O = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].CH_2.OH$. *B.* Aus Allylalkoholchlorid und Diäthylamin (BEREND, *B.* 17, 511). — Flüssig. Nicht unzersetzt destillirbar. — $C_{11}H_{26}N_2O.(HCl.AuCl_3)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Trichloroxypropylamin $C_9H_{18}Cl_3NO_3 = [OH.CH_2.CH(CH_2Cl)—]_3N$. *B.* Man sättigt Epichlorhydrin mit Ammoniakgas, lässt stehen, sättigt wieder mit NH_3 u. s. w. (FAUCONNIER, *B.* 21 [2] 646). — Mikroskopische Oktaëder. Schmelzp.: 92—93°. — $C_9H_{18}Cl_3NO_3.HCl$. Warzen. Schmelzp.: 173°.

3-(γ)-Aminopropylmerkaptan $C_3H_9NS = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 180—200° von (10 g) Propylmerkaptophtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SH$ mit (40 ccm) rauchender Salzsäure (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 89). — $C_3H_9NS.HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 69°.

Dipropylamino-γ-Disulfid $C_6H_{16}N_2S_2 = [—S.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2—3 stündigem Erhitzen auf 200° von Dipropyldisulfid-γ-Diphtalaminsäure $S(CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ mit konc. Salzsäure (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 90). — $C_6H_{16}N_2S_2.2HCl$. Nadeln (aus Alkohol von 96%). Schmelzp.: 218—219°. — Pikrat $C_6H_{12}N_2S_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°.

μ-Merkaptopenthiazolin $C_4H_7NS_2 = CH_2\langle{}^{CH_2.S}_{CH_2.N}\rangle C.SH$. *B.* Man übergießt (6,6 g) γ-Bromäthylaminhydrobromid, unter Kühlung, mit (7.5 ccm) 4fach Norm.-Natron und schüttelt dann mit (3 g) CS_2 (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 91). — Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. Bromwasser oxydirt zu γ-Aminopropansulfonsäure.

1, 3-(γ)-Aminopropansulfonsäure $C_3H_9NSO_3 = SO_3H.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (2,5 g) μ-Merkaptopenthiazolin $C_4H_7NS_2$, gelöst in heißem Wasser, mit 500 bis 600 ccm Bromwasser (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 92). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

3-(γ)-Aminopropylschwefelsäure $C_3H_9NSO_4 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.O.SO_3H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von (4,4 g) γ-Brompropylaminhydrobromid mit einer Lösung von (6,3 g) Ag_2SO_4 in (600 ccm) Wasser (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 90). — Prismen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 221°. Indifferent.

2. Derivate des Isopropylalkohols.

Epichloramin (**3-Chlor-1-Amino-2-Propanol**) $C_3H_8ClNO = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.NH_2$. *B.* Salze des Epichloramins entstehen beim Erwärmen der Verbindung $C_9H_{16}ClNO_3$ (aus Acetessigester, Epichlorhydrin und NH_3) mit verd. Säuren (R. SCHIFF, *G.* 21 [2] 3). $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_3H_8ClNO + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. — Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_3H_8ClNO.HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_3H_8ClNO)_2.C_2H_2O_4$. Schmilzt bei 183—184° unter Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol.

β-Dimethylaminoisopropylalkohol (**Dimethylpropoxylamin**, **Dimethylpropylalkin**) $C_5H_{13}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorisopropylalkohol und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *J.* 1880, 523; LADENBURG, *B.* 14, 2407). — Flüssig. Siedep.: 124,5—126,5° (L.). — $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

β-Trimethylaminoisopropylalkohol (**Isopropylenneurin**) $C_6H_{17}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Das Chlorid $CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.Cl$ entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 g 1-Chlorisopropylalkohol mit 37 g Trimethylaminlösung (von 33%) (MORLEY, *B.* 13, 1805). — Stark alkalischer Syrup. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, in Trimethylamin und Propylenglykol (MORLEY, *Soc.* 41, 389).

$C_6H_{16}NO.Cl$. Aeußerst zerfließliche Krystalle. — $(C_6H_{16}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Federartige Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

β-Trimethylaminochlorisopropylalkoholchlorid (**Sepinchlorid**) $C_6H_{15}Cl_2NO = ClN(CH_3)_3.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Trimethylamin in eine Lösung von $OH.CH(CH_2Cl)_2$ in absol. Aether (NIEMILOWICZ, *M.* 7, 249). Man erhitzt das Gemisch, im Rohr, 48 Stunden lang auf 100°, filtrirt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit absol. Aether, löst sie hierauf in verd. HCl und versetzt mit $PtCl_4$.

Hierbei scheidet sich zunächst das Platinsalz des Sepinchlorids aus; aus der Mutterlauge krystallisirt, bei weiterem Eindampfen, das Platinsalz des s-Hexamethyldiamino-Isopropyl alkoholchlorids (S. 1176). — $(C_6H_{15}ClNO.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Kleine, hellgelbe Schuppen. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{15}ClNOCl.AuCl_3$ (bei 110°). Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 159—162°. Leicht löslich in Wasser.

β-Aethylaminoisopropylalkohol (Aethylpropoxylamin) $C_5H_{13}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Allyläthylamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 533). — Siedet gegen 160°. — $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Aeufserst leicht löslich.

β-Diäthylaminoisopropylalkohol (Diäthylpropoxylamin, Diäthylpropylalkin) $C_7H_{17}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorhydrin $C_3H_6Cl(OH)$ mit wässeriger Diäthylaminlösung auf 100° (LADENBURG, *B.* 14, 2407). — Flüssig. Siedep.: 158—159°. — $(C_7H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

β-Methyldiäthylaminoisopropylalkohol. *B.* Das Jodid $CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_2H_5)_2.CH_3J$ entsteht, unter äufserst heftiger Reaktion, beim Zusammenbringen von β-Diäthylaminoisopropylalkohol mit Methyljodid (LADENBURG, *B.* 15, 1145). — $(C_8H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

β-Propylaminoisopropylalkohol (Propylpropoxylamin) $C_6H_{15}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_3H_7)$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Allylpropylamin mit 3½ Thln. Vitriolöl auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 532). — Nadeln. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 174—178°. Spec. Gew. = 0,9018 bei 18° im flüssigen Zustande. — $(C_6H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Verwitternde Wärzchen (aus Wasser).

β-Dipropylaminoisopropylalkohol (Dipropylpropoxylamin) $C_9H_{21}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_3H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allyldipropylamin mit H_2SO_4 auf 130 bis 140° (L., P.). — $(C_9H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

β-Isoamylaminoisopropylalkohol (Propoxylisoamylamin) $C_8H_{19}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_5H_{11})$. *B.* Beim Erhitzen von Allylisoamylamin mit Vitriolöl auf 130 bis 140° (L., P.). — Erstarrt im Kältegemisch zu asbestähnlichen Nadeln, die einige Grade über 0° schmelzen. Siedet gegen 200°. Unlöslich in Wasser.

Diisoamylaminoisopropylalkohol $C_{13}H_{29}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_5H_{11})_2$. *B.* Bei 30 stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Chlorisopropylkalkohol mit (1,5 Mol.) Diisoamylamin, im Rohr (LOUISE, *A. ch.* [6] 13, 435). Man fügt konc. Alkalilösung hinzu, erhitzt 10 Stunden lang, hebt das gebildete Oel ab und schüttelt es mit (0,1 Mol.) verdünnter, warmer Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 242—244°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung bläut Lackmus. — $(C_{13}H_{29}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

Tetrachloraminoisopropylalkohol (s-Tetrachloracetonammoniak) $C_3H_5Cl_4NO = (CHCl_2)_2.C(OH).NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine Lösung von wasserfreiem s-Tetrachloraceton in Aether (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 338). — Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt bei 110—111° unter Zersetzung. Sublimirt unterhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich ziemlich leicht in Wasser; die Lösung entwickelt, in der Wärme, Tetrachloraceton.

Diaminoisopropylalkohol (Diaminohydrin, Oxytrimethylendiamin, 1,3-Diamino-2-Propanol) $C_3H_{10}N_2O = NH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.NH_2$. *B.* Aus 1,3-Dichlor-2-Propanol und (absolutem) alkoholischem Ammoniak (1—1,5 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) bei 100°, neben Glycidamin C_3H_7NO (CLAUS, *A.* 168, 36). Beim Abdampfen von β-Oxytrimethylendiphtalaminsäure $OH.CH(CH_2.NH.C_8H_4O_2.OH)_2$ mit Salzsäure (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2690). Bei 2 stündigem Erhitzen von β-Oxytrimethylendiphtalimid $OH.CH(CH_2.N.C_8H_4O_2)_2$ mit Salzsäure auf 165° (G.). — Das Hydrochlorid $C_3H_{10}N_2O.2HCl$ krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln. Schmelzp.: 184,5° (kor.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Aether. — $C_3H_{10}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Lange orangefarbene, rhombische (FOCK, *B.* 21, 2691) Nadeln. Zersetzt sich bei 240°. — $C_3H_{10}N_2O.2HBr$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 200° von (5 g) β-Oxytrimethylendiphtalimid mit (15 ccm) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, *B.* 22, 225). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°. — $C_3H_{10}N_2O.4HCN.Fe(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_3H_{10}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

s-Tetramethyldiaminoisopropylalkohol (Tetramethylallylalkin) $C_7H_{18}N_2O = OH.CH[CH_2.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus $OH.CH(CH_2Cl)$ und Dimethylamin, im Rohr, bei 60° (BEREND, *B.* 17, 510). Man übersättigt das Rohprodukt mit Kali und schüttelt 8—10 mal mit $CHCl_3$ aus. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 170—185°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{18}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, silberschimmernde Blättchen. Mäfsig löslich in Wasser.

s-Hexamethyldiaminoisopropylalkoholchlorid $C_9H_{24}N_2OCl_2$ = OH.CH[CH_2.N$(CH_3)_3$.Cl]$_2$. *B.* Entsteht, neben Sepinchlorid (S. 1074), beim Einleiten von Trimethylamin in eine Lösung von OH.CH$(CH_2Cl)_2$ in absol. Aether (NIEMILOWICZ, *M.* 7, 252). — $C_9H_{24}N_2OCl_2.PtCl_4$ (bei 110°). Morgenrothe, dünne Tafeln. Wird durch Wasser etwas zersetzt unter Abspaltung von Sepinchlorid. Unzersetzt löslich in konc. HCl. — $C_9H_{24}N_2OCl_2.2AuCl_3$ (bei 110°). Schwefelgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und in verd. HCl (Unterschied vom Sepingoldsalze).

μβ-**Merkaptomethylthiazolin** $C_4H_7NS_2$ = $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ CH_2.N\end{matrix}$ C.SH. *B.* Man versetzt eine Lösung von (12 g) *β*-Brompropylaminhydrobromid mit (2 Mol.) Natron und schüttelt die gekühlte Lösung mit (4,5 g) CS_2 (HIRSCH, *B.* 23, 967). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Wasser und Alkalien, unlöslich in Säuren.

Methyläther $C_5H_9NS_2$ = $C_4H_6NS_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 216—218° (HIRSCH). Riecht unangenehm.

Aethyläther $C_6H_{11}NS_2$ = $C_4H_6NS_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 228—229° (HIRSCH).

Propyläther $C_7H_{13}NS_2$ = $C_4H_6NS_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 246—248° (HIRSCH).

s-Teträthyldiaminoisopropylalkohol (**Teträthylallylalkin**) $C_{11}H_{26}N_2O$ = OH. CH[CH_2.N$(C_2H_5)_2$]$_2$. *B.* Aus s-Dichlorhydrin und Diäthylamin bei 100° (BEREND, *B.* 17, 511). — Flüssig. Siedep.: 234,5°; spec. Gew. = 0,9002 bei 4°. — $C_{11}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Lange, derbe Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{26}N_2O(HCl.AuCl_3)_2$. Feine Nadeln.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht beim Vermischen gleicher Volume Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Diäthylamin, in der Kälte (REBOUL, *Bl.* 42, 261). — Siedep.: 236—238°. Sehr beständig. Nimmt bei 100° zwei Moleküle Aethyljodid auf.

Glycidamin, 1-Aminopropan-2,3-Oxyd C_3H_7NO = CH_2.—O—.CH.CH_2.NH_2. *B.* Entsteht, neben Diaminohydrin $C_3H_{10}N_2O$ (S. 1175), beim Erhitzen von OH.CH.$(CH_2Cl)_2$ mit 1—1½ procentigem, absolut-alkoholischem Ammoniak (CLAUS, *A.* 168, 40). — $C_3H_7NO.HCl$. Aeufserst hygroskopische Krystalle. — $(C_3H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Diäthylglycidamin (?) $C_7H_{15}NO$ = O$\langle\begin{matrix}CH_2\\ CH.CH_2.N(C_2H_5)_2\end{matrix}$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Diäthylamin (REBOUL, *Bl.* 42, 261). — Dickflüssig. Siedep.: 160°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Triäthylglycidamin. Das Chlorid $C_9H_{20}NOCl$ = $C_3H_5O.N(C_2H_5)_3Cl$ (Triäthyloxallyliumchlorid) entsteht aus Epichlorhydrin und Triäthylamin bei 100° (REBOUL, *J.* 1881, 510). — Die freie Base, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, ist ein dicker, stark basischer Syrup. — Das Chlorid ist ein dicker Syrup. — $(C_9H_{20}NOCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol (von 85%), unlöslich in absolutem Alkohol.

Base CH_2.—O—.CH.CH_2.NH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl s. S. 308.

4. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Aminoisoamylalkohol (**Oxyisoamylamin**) $C_5H_{13}NO$ = $NH_2.C_5H_{10}.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isoamylenglykolchlorhydrin entstehen zwei Basen C_5H_9. NH_2 und $C_5H_{11}O.NH_2$ (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89). Durch alkoholisches Platinchlorid wird zunächst die Valerylbase $C_5H_9.NH_2$ abgeschieden, später krystallisirt das Doppelsalz des Oxyisoamylamins in orangerothen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Beim Erhitzen von Amylenglykolchlorhydrin (aus rohem Fuselölamylen und HClO) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 110—120° entstehen nur Oxyisoamylamin und Dioxyisoamylamin (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 838). — Flüssig. Siedep.: 157 bis 159°; spec. Gew. = 0,9265 bei 14° (R., SCH.). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. P_2O_5 wirkt heftig ein und liefert eine kleine Menge eines Terpens $C_{10}H_{16}$. — $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle (aus Wasser).

Dioxyisoamylamin $C_{10}H_{23}NO_2$ = $NH(C_5H_{10}.OH)_2$. *B.* Siehe Aminoisoamylalkohol (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 839). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 249—251°; spec. Gew. = 0,9500 bei 14°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Platin- und das Goldsalz sind amorph.

5. Derivat der Alkohole $C_6H_{14}O$.

Aminomethylisobutylcarbinol (**Diacetonalkamin**) $C_6H_{15}NO$ = $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2$. CH(OH).CH_3. *B.* Salzsaures Diacetonamin wird in, mit wässerigem Ammoniak verdünntem, Alkohol gelöst und allmählich Natriumamalgam zugesetzt (HEINTZ, *A.* 183, 290).

Man neutralisirt mit HCl, verdunstet im Wasserbade und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet, das salzsaure Salz mit koncentrirter Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Siedep.: 174—175°. Zieht an der Luft CO_2 an; bildet mit Salzsäure Nebel. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — $(C_6H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, monokline (LÜDECKE, *J.* 1882, 499) Krystalle, in heifsem Wasser leicht löslich.

6. Derivat der Nonylalkohole.

Imidononylalkohol s. Triacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ S. 984.

B. Aminoderivate der Glykole $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Trimethyldioxyäthyliumchlorid (Isomuscarinchlorid) $C_5H_{14}ClNO_2$ = OH.CH$_2$.CH(OH).N(CH$_3$)$_3$.Cl.

B. Aus Trimethylchloräthoxyliumchlorid OH.C$_2$H$_3$Cl.N(CH$_3$)$_3$Cl und Silberoxyd, in der Kälte (BODE, *A.* 267, 291). — $(C_5H_{14}ClNO_2)_2.PtCl_4$ (bei 100°) Niederschlag. Schmelzp.: 264°. — $C_5H_{14}ClNO_2.AuCl_3$ (bei 100°). Niederschlag; goldgelbe Nadeln (aus säurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 237°.

2. Derivate des Propylenglykols CH$_3$.CH(OH).CH$_2$OH.

3-(γ)-Dimethylaminopropylenglykol (Dimethylpropylglykolin) $C_5H_{13}NO_2$ = N(CH$_3$)$_2$.CH$_2$.CH(OH).CH$_2$.OH. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von gleichen Mol. CH$_2$Cl.CH(OH).CH$_2$.OH und Dimethylamin (ROTH, *B.* 15, 1153). — Dicker Syrup. Siedep.: 216—217°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Salze sind meist leicht löslich. — $(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Aetheralkohol fällbar.

Trimethylglycerammoniumchlorid $C_6H_{16}NO_2Cl$ = Cl.N(CH$_3$)$_3$.CH$_2$.CH(OH).CH$_2$.OH. *B.* Aus CH$_2$Cl.CH(OH).CH$_2$.OH und Trimethylamin bei 100° (V. MEYER, *B.* 2, 186; HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 99). — Das Chlorid bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die, bei langem Kochen mit Barytwasser, allmählich, unter Bildung von Trimethylamin, zersetzt werden. — $(C_6H_{16}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln (H.). — $C_6H_{16}NO_2.Cl.AuCl_3$. Kleine orangefarbene Krystalle. Ziemlich löslich in absol. Alkohol. Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele.

3-(γ)-Diäthylaminopropylenglykol (Diäthylpropylglykolin) $C_7H_{17}NO_2$ = N(C$_2$H$_5$)$_2$.CH$_2$.CH(OH).CH$_2$.OH. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von CH$_2$Cl.CH(OH).CH$_2$.OH mit Diäthylamin (ROTH, *B.* 15, 1151). — Die freie Base ist ein gelbes, dickes Oel, das im Vakuum unzersetzt bei 233—235° siedet. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_7H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Täfelchen.

XXXVIII. Aminosäuren.

A. Aminosulfonsäuren.

1. Derivate der Sulfaminsäure NH$_2$.SO$_2$.OH.

Dimethylsulfaminsäure $C_2H_7NSO_3$ = N(CH$_3$)$_2$.SO$_2$.OH. *B.* Durch Kochen von Dimethylsulfaminsäurechlorid N(CH$_3$)$_2$.SO$_2$Cl (s. S. 1178) mit Wasser (BEHREND, *A.* 222, 129). Man dampft ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Grofse, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165°. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol, kaum löslich in Aether. Wird beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure sehr langsam zersetzt in H_2SO_4 und Dimethylamin. Starke Säure. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in Alkohol. — Pb.Ā$_2$ + H_2O. Blättchen (aus siedendem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā + H_2O. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und hält dann 1H_2O.

Aethylester $C_4H_{11}NSO_3$ = $C_2H_6NSO_3.C_2H_5$. *D.* Aus dem Chlorid N(CH$_3$)$_2$.SO$_2$Cl und (1 Mol.) Natriumalkoholat (BEHREND). — Gelbes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird von alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, nicht angegriffen.

Chlorid $C_2H_6NClSO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol. salzsaurem Dimethylamin mit $1^1/_2$ Mol. Sulfurylchlorid (BEHREND, *A.* 222, 121). — *D.* Man gießt das Produkt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nach einander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, dann über $CaCl_2$ entwässert und destillirt. — Oel, dessen Dämpfe die Schleimhäute äußerst heftig angreifen. Siedet nicht unzersetzt bei 182—184°. Siedep.: 114° bei 75 mm; 118° bei 90 mm; 130° bei 150 mm. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sinkt in Wasser unter und zerfällt, beim Kochen damit, in HCl, H_2SO_4, $NH(CH_3)_2$ und Dimethylsulfaminsäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn (oder Zn) + HCl entstehen H_2S und Dimethylamin, neben H_2SO_4. Zinkstaub wirkt heftig ein und liefert das Amid $SO_2[N(CH_3)_2]_2$. Liefert, beim Behandeln mit einer Chloroformlösung von Dimethylamin, das Dimethylamid der Dimethylsulfaminsäure.

Amid $C_2H_8N_2SO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.NH_2$. *D.* Man leitet NH_3 in Dimethylsulfaminsäurechlorid und entzieht dem Produkte das gebildete Amid durch Aether (BEHREND, *A.* 222, 126). — Sechsseitige Säulen (aus Aether).

Tetramethylamid $C_4H_{12}N_2SO_2 = SO_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylamin und Sulfurylchlorid in $CHCl_3$, in der Kälte (BEHREND, *A.* 222, 119). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°. Sublimirt äußerst leicht und unzersetzt in langen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, nach der Gleichung: $C_4H_{12}N_2SO_2 + 2HCl = N(CH_3)_2.SO_2Cl + NH(CH_3)_2.HCl$. Höchst koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von Nitrodimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 420).

Aethylsulfaminsäure $C_2H_7NSO_3 = NH(C_2H_5).SO_2.OH$. *B.* Beim Zusammentreten von SO_3 und Aethylamin (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1265). Das Produkt wird mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt. — Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt. Salpetrige Säure bewirkt totale Zerlegung in H_2SO_4 u. s. w.

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Silberglänzende Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 74.2 Thln. Alkohol (von 90%). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 120°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylsulfaminsäure $C_4H_{11}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.SO_2.OH$. *B.* Aus Diäthylamin und SO_3 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1266). Das Produkt wird mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_4H_{10}NClSO_2 = N(C_2H_5)_2.SO_2.Cl$. *B.* Aus SO_2Cl_2 und salzsaurem Diäthylamin (BEHREND, *A.* 222, 134). — Gelbes Oel. Siedep.: 208°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwerer als Wasser.

Dimethylamid $C_6H_{16}N_2SO_2 = N(C_2H_5)_2.SO_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylsulfaminsäurechlorid und Diäthylamin oder aus Diäthylsulfaminsäurechlorid und Dimethylamin, in Gegenwart von $CHCl_3$ (BEHREND, *A.* 222, 125, 136). — Gelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 229°. Verflüchtigt sich mit Wasser unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diäthylamid $C_8H_{20}N_2SO_2 = SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Diäthylsulfaminsäurechlorid und Diäthylamin bei 60° (BEHREND). — Gelbes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 249—251°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrotriäthylsulfaminsäure $C_6H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_3\langle{}^{SO_2}_{O}\rangle$. *B.* Aus Triäthylamin und SO_3 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1267). Scheidet sich, beim Verdünnen des Produktes mit Wasser, aus und wird durch Lösen in Aceton gereinigt. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 91,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether. Reagirt neutral. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Triäthylamin und Schwefelsäure.

2. Taurin (1,2-Aminoäthansulfonsäure) $C_2H_7NSO_3 = NH_2.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. (Isomer mit Isäthionsäureamid.) *V.* An Cholsäure gebunden in der Galle der Ochsen und anderer Thiere; im Lungensafte und der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. — *B.* Beim Erhitzen von β-chloräthansulfonsaurem Silber mit Ammoniak auf 100° (KOLBE, *A.* 122, 33). Beim Behandeln von Vinylamin $CH_2:CH.NH_2$ mit SO_2 (GABRIEL, *B.* 21, 2668). Bei der

Oxydation von μ-Merkapto-Thiazolin $C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{N}>C.SH$ mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 1153). — *D.* Rindsgalle wird einige Stunden lang mit verd. Salzsäure gekocht und die filtrirte Lösung zur Trockene verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Zurückgebliebene aus Wasser um. Zur Reinigung wird das Taurin in Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um. — Große tetragonale Säulen, löslich in 15,5 Thln. Wasser bei 12° (GMELIN, *Gm.* 5, 26). Molek. Verbrennungswärme = 382,9 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 137). Zersetzt sich erst über 240°. 100 Thle. Alkohol von 90% lösen bei 17° 0,004 Thle. Taurin (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Unlöslich in absolutem Alkohol. Kann ohne Zersetzung mit koncentrirten Säuren gekocht werden, nur salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure über (GIBBS, *J.* 1858, 550). — Reagirt neutral, verbindet sich mit Basen.

Verbindungen des Taurins (LANG, *Bl.* 25, 180). Man erhält sie durch Lösen der Basen in Taurin. — $Na.C_2H_6NSO_3$. Sehr zerfließliche Krystallmasse. — $Ca.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2$. Krystallpulver. — $Hg.A_2$. Pulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Durch Eintragen von HgO in Taurinlösung erhielt ENGEL (*B.* 8, 830) das Salz $Hg.\bar{A}_2 + HgO$. — $Pb.\bar{A}_2$. In Wasser äußerst leicht lösliche Nadeln. Zieht CO_2 an. — $2Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Mikroskopische Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Tafeln; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlortaurin $C_2H_6ClNSO_3 = NH_2.C_2H_3Cl.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Dichloräthansulfonsäure $C_2H_3Cl_2.SO_3H$ mit NH_3 auf 100° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Krystalle. Schmelzp.: 191—201°.

Methyltaurin (**Methylaminoäthansulfonsäure**) $C_3H_9NSO_3 = NH(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus β-Chloräthansulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung bei 110 bis 120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 63). Bei der Oxydation von ν-Methyläthylenpseudothioharnstoff mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 1147). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 241 bis 242°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen.

Dimethyltaurin $C_4H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$. *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 20 g β-chloräthansulfonsaurem Dimethylamin mit 5 g wässeriger Dimethylaminlösung (von 33%) auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 416). — Große Tafeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Zersetzt sich bei 270—280°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verbindet sich nicht mit HCl; liefert kein Platinsalz. Verbindet sich mit Cyanamid.

Trimethyltaurin, Taurobetaïn $C_5H_{13}NSO_3 = \overline{N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.SO_3}$. *B.* Man übergießt (1 Mol.) Taurin mit der Lösung von (3 Mol.) KOH in Holzgeist, giebt (5 Mol.) Methyljodid hinzu, lässt 24 Stunden stehen und verdunstet zur Trockene. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Alkohol gefällt und der Niederschlag durch Ag_2O von Jod befreit. Man neutralisirt die erhaltene alkalische Lösung durch HCl, dampft ab und reinigt das Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (BRIEGER, *H.* 7, 36). Bei zehnstündigem Erhitzen von 16 g β-chloräthansulfonsaurem Trimethylamin mit 20 ccm einer wässerigen Lösung von Trimethylamin (von 25%) auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 418). — Feine, rhombische Prismen (aus Wasser). Verändert sich nicht bei 300° (J.); schmilzt bei 240° (BR.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Schmeckt süß. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Trimethylamin und Isäthionsäure (JAMES, *J. pr.* [2] 34, 348). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) wird kein Methyljodid abgeschieden. Verbindet sich mit Säuren; die Salze geben aber bereits an Alkohol Säure ab. Bildet kein Platindoppelsalz. Verbindet sich nicht mit Cyanamid.

Aethyltaurin $C_4H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus β-chloräthansulfonsaurem Aethylamin und Aethylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 414. — Feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 147°.

Diäthyltaurin $C_6H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus β-chloräthansulfonsaurem Diäthylamin und Diäthylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 417). — Feine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Allyltaurin $C_5H_{11}NSO_3 = NH(C_3H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus β-chloräthansulfonsaurem Allylamin und Allylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 415). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—195°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol.

Taurocyamin (**Tauroglykocyamin**) $C_3H_9N_3SO_3 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung un-

genügenden Menge Wassers auf 100° (ENGEL, *B.* 8, 1597) oder auf 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76). $CN.NH_2 + C_2H_7NSO_3 = C_3H_9N_3SO_3$. — Kleine, hexagonale Prismen. Schmelzp.: 224—226° (D.); schmilzt gegen 260° (E.). Krystallisirt aus heifsen Lösungen wasserfrei; bei freiwilligem Verdunsten in Blättchen mit $1H_2O$ (E.). 1 Thl. löst sich in 25,6 Thln. Wasser bei 21° (E.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HgO und Ag_2O. Wird von Kalilauge in CO_2, NH_3 und Taurin zerlegt.

Methyltaurocyamin $C_4H_{11}N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110—120° (DITTRICH). — Monokline Prismen. Bräunt sich bei 285°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyltaurocyamin $C_5H_{13}N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2).N(CH_3)_2.C_2H_4.SO_3 + H_2O$. *B.* Aus Dimethyltaurin und wässeriger Cyanamidlösung bei 100—110° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 419). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Diisäthionimidsäure $C_4H_{11}NS_2O_6 = NH\Big\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2.SO_3H\\CH_2.CH_2.SO_3H\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 117). $2C_2H_7NSO_3 = C_4H_{11}NS_2O_6 + NH_3$. — Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz bildet Schüppchen. Das Baryumsalz krystallisirt leicht.

Aethansulfonimid $C_2H_5NSO_2 = NH.CH_2.CH_2.SO_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von β-Chloräthansulfochlorid $ClCH_2.CH_2.SO_2Cl$ in absol. Aether (JAMES, *J. pr.* [2] 34, 350). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entfernt den beigemengten Salmiak durch Ag_2O. — Gummiartig. Schmilzt bei 45—50°. Schmeckt bitter. Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem; unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Baryt nicht verändert. Wasser wirkt bei 150° nicht ein. Verbindet sich nicht mit HCl. — $Hg(C_2H_4NSO_2)_2$. Amorph.

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$. *V.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere; neben wenig Glykocholsäure in der Galle der Fische, des Schafes, Wolfs, Fuchses, Huhns, der Ziege (STRECKER, *A.* 70, 169; BENSCH, *A.* 65, 194); neben mehr Glykocholsäure in der Galle des Rindes (STRECKER, *A.* 67, 1); ohne Glykocholsäure in der Galle des Hundes (STRECKER, *A.* 70, 178) und von Python Tigris (SCHLOSSBERGER, *A.* 102, 91). — *D.* Aus Rindsgalle. Man fällt Rindsgalle mit nicht überschüssigem Bleizucker, filtrirt das glykocholsaure Blei ab und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und dann durch H_2S zerlegt. — Aus Hundegalle. Hundegalle wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Man fällt aus der Lösung, durch Aether, taurocholsaures Natrium und zerlegt dieses, in wässeriger Lösung, mit Bleiessig und etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit H_2S gefällt und das eingedampfte Filtrat mit viel Aether versetzt. Die syrupartige, niederfallende Taurocholsäure geht nach einiger Zeit theilweise in Nadeln über (PARKE, *J.* 1866, 752). — Feine, seideglänzende Nadeln; zerfliefslich. Die trockene Säure zersetzt sich erst weit über 100°, beim Kochen mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Kochen mit Baryt tritt Spaltung in Taurin und Cholsäure ein. $C_{26}H_{45}NSO_7 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{24}H_{40}O_5$. Ebenso wirkt Salzsäure. Das Natriumsalz ist rechtsdrehend. Wirkt stark antiseptisch (EMICH, *M.* 4, 108). — $Na.C_{26}H_{44}NSO_7$ (bei 120°). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, amorph gefällt. Der Niederschlag geht, beim Stehen unter Aether, in Nadeln über (STRECKER, *A.* 70, 178; SCHLIEPER, *A.* 60, 109). — $K.C_{26}H_{44}NSO_7$. Nadeln (STRECKER). — Die taurocholsauren Alkalien werden durch Bleizucker nicht gefällt. Sie geben mit Bleiessig einen flockigen, bald pflasterartig werdenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird zwar mehr Niederschlag erhalten, doch ist die Fällung auch dann keine vollständige.

„*Krystallisirte Galle*". (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium). Ochsengalle wird im Wasserbade verdampft und zuletzt bei 120° getrocknet, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit wenig Aether versetzt, wodurch der meiste Farbstoff und ein Theil der Gallensalze gefällt wird. Das Filtrat trübt sich auf Zusatz von mehr Aether und scheidet beim Stehen farblose, krystallisirte Galle ab (PLATNER, *J. pr.* 11, 129; STRECKER, *A.* 65, 7). THEYER und SCHLOSSER (*A.* 48, 79) entfärben zunächst die alkoholische Lösung mit Thierkohle. — Werden absoluter Alkohol und wasserfreier Aether angewandt, so ist der Niederschlag amorph. Versetzt man die alkoholische Lösung der Gallensalze mit Aether bis zur stark milchigen Trübung und entfernt Letztere durch Zutropfen von Wasser, so werden sehr bald sternförmig gruppirte Nadeln erhalten (STAEDELER, *J.* 1857, 562).

Pettenkofer'sche Gallenreaktion. Die wässerige Lösung eines gallensauren Salzes wird mit $^2/_3$ Vol. koncentrirter Schwefelsäure vermischt und dann ein Tropfen einer zehnprocentigen Zuckerlösung zugesetzt. Das 70—75° warme Gemisch färbt sich violettroth (PETTENKOFER, *A.* 52, 92). Empfindlicher wird die Reaktion, wenn man einen Tropfen einer $^1/_{20}$procentigen Gallensäurelösung in einer Porzellanschale mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. Wasser) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und unter Umschwenken bei gelinder Wärme verdampft (NEUKOMM, *A.* 116, 33). Statt Vitriolöl wendet man am besten ein bis drei Tropfen Phosphorsäure an (5 Vol. käufliche, syrupdicke Säure, 1 Vol. Wasser) und erwärmt, nach dem Zusatz von Zucker, im Wasserbade (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 24, 45; 27, 424). Die Reaktion wird hervorgerufen durch die Bildung von Furfurol; giefst man zu einem Tropfen einer Lösung von 1 Tropfen Furfurol in 10 ccm Wasser die Mischung von Cholsäure, Schwefelsäure und Wasser, so erfolgt blutrothe Färbung (MYLIUS, *H.* 11, 493). Cholsäure, Glyko- und Taurocholsäure geben die gleiche Färbung. Dieselbe ist aber nicht charakteristisch, da sie auch mit Albuminaten, Oelsäure u. a. Körpern erhalten wird. Zur Bestätigung werden deshalb die Absorptionsstreifen der verdünnten alkoholischen Lösung im Spektralapparat untersucht. Es treten zwei Streifen bei E und F auf (SCHENK, *Fr.* 12, 119; vgl. KOSCHLAKOW und BOGOMOLOW, *Fr.* 7, 514). Verhalten der Gallensäure gegen Schwefelsäure und Alkohol: BOGOMOLOW, *Fr.* 9, 148.

Nachweis der Gallensäuren im Harn: NEUKOMM, *A.* 116, 36; DRAGENDORFF, *Fr.* 9, 102; STRASSBURG, *Fr.* 11, 97; VOGEL, *Fr.* 11, 467; HILGER, *Fr.* 15, 105; CASALI, *Fr.* 18, 128; VITALI, *Fr.* 20, 480; UDRANSZKY, *H.* 12, 373.

Hyotaurocholsäure $C_{27}H_{45}NSO_6$ (?). *V.* In sehr kleiner Menge in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 70, 180). — Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Taurin und Hyocholsäure (?).

Taurochenocholsäure $C_{29}H_{49}NSO_6$. *V.* An Kali und Natron gebunden in der Gänsegalle (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 634; OTTO, *A.* 149, 142; vgl. MARSSON, *J.* 1849, 547). — *D.* Man versetzt Gänsegalle mit viel Alkohol, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt mit wasserhaltigem Aether. Das Gemenge des Kalium- und Natriumsalzes (nebst einer kleinen Menge des Ammoniaksalzes) fällt man mit Bleiessig und Ammoniak und zerlegt den Niederschlag, unter Alkohol, mit Schwefelwasserstoff. — Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Taurin und Chenocholsäure. $C_{29}H_{49}NSO_6 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{27}H_{44}O_4$. Zeigt die Gallenreaktion. Das Natriumsalz wird, in der Kälte, nicht durch Bleizucker gefällt, erzeugt aber mit Bleiessig einen pflasterartigen Niederschlag. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben flockige, in Alkohol und heifsem Wasser lösliche Niederschläge. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, einen irisirenden, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag (OTTO). — $Na.C_{29}H_{48}NSO_6 + H_2O$ (bei 110°). Wird aus der Lösung in Alkohol anfangs pflasterartig gefällt, geht aber beim Stehen in kleine, rhombische Tafeln, über. Verliert bei 140° $1H_2O$ (OTTO).

Parataurochenocholsäure (?). *B.* Wird die alkoholische Lösung der Taurochenocholsäure im Wasserbade verdunstet, so bleiben, beim Auflösen des Rückstandes, unlösliche Krystalle zurück (HEINTZ, WISLICENUS). OTTO erhielt eben solche Krystalle beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Taurochenocholsäure mit Aether und etwas Salzsäure. — Die Krystalle (kleine, sechsseitige Tafeln) sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 198° und geben die Gallensäurereaktion.

Guanogallensäure. *V.* Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *D.* Der kalte, wässerige Auszug des Guano wird bis zur Krystallisation des oxalsauren Ammoniaks verdampft, dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle, giebt Soda hinzu, verdampft, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet den Auszug und fällt, nach dem Lösen in Wasser, mit Chlorbaryum. — Die freie Säure ist amorph, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, zeigt die Gallensäurereaktion und scheidet, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, harzige Körper ab. Schwefelfrei. Inaktiv. Das Baryumsalz (C = 70,9 %; H = 8,2; N = 0,5; Ba = 12,7) ist amorph.

3. β-Methyltaurin, 1-Aminopropan-2-Sulfonsäure $C_3H_9NSO_3 = CH_3.CH(CH_2.NH_2)SO_3H$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 140—150° von (5 g) β-Methyltaurocarbaminsäure $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.NH.CO.NH_2$ mit (20 g) festem Baryumhydroxyd und (20 ccm) Wasser (GABRIEL, *B.* 22, 2987). Beim Sättigen einer Lösung von (4 g) Piperylpseudo-

thiosinamin-Hydrochlorid $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NC_5H_{10}.HCl$ in (200 g) Wasser mit Chlor (AVENARIUS, *B.* 24, 266). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser).

β-N-**Dimethyltaurin** $C_4H_{11}NSO_3 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.NH.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyltaurocarbaminsäure mit Aetzbaryt und Wasser auf 150—160° (GABRIEL, *B.* 22, 2989). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—223°. Aeufserst löslich in Wasser.

4. Diamylsulfaminsäure $C_{10}H_{23}NSO_3 = (C_5H_{11})_2N.SO_2.OH$. *B.* Aus (2 Mol.) Diamylamin, gelöst in $CHCl_3$, und (1 Mol.) SO_3HCl und Behandeln des Produktes mit NH_3 (TRAUBE, *B.* 24, 363). — Krystallinisch. Schmelzp.: 98°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Wird, bei kurzem Kochen mit Wasser oder Säuren, nicht zersetzt.

B. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Die Vertretung des Wasserstoffes im Alkoholradikal der Säuren durch NH_2 gelingt durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak. $CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + HCl$. Am besten wendet man die Ester der Säuren an, weil bei den freien Säuren noch andere Umsetzungen erfolgen: $2CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = NH(CH_2.CO_2H)_2 + 2HCl$ u. s. w.

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Aminosäuren beruht auf der Einwirkung von Salzsäure, bei Siedehitze, auf ein Gemenge von Aldehydammoniak und Blausäure. $CH_3.CHO.NH_3 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(OH).NH_2 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(NH_2).CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + NH_4Cl$. Es werden demnach zunächst Nitrile der Aminosäuren gebildet. Diese Nitrile entstehen auch beim Digeriren der Nitrile der *α*-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ mit (genau 1 Mol.) alkoholischem Ammoniak. $(CH_3)_2.C(OH).CN + NH_3 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN + H_2O$. Behandelt man diese Nitrile mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, so entsteht das Amid der Aminosäure, welches, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in die Säure übergeführt werden kann. $(CH_3)_2.C(NH_2).CN + 2H_2O = (CH_3)_2.C(NH_2).CO.NH_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H + NH_3$. Bildung der Nitrile der Aminosäuren aus Aldehyden $C_nH_{2n}O$ und Cyanammonium: siehe Aldehyde. Nitroso- und Nitrosäuren gehen, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Aminosäuren über.

Ebenso wie die Basen $C_nH_{2n+3}N$ dargestellt werden können durch Reduktion der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde und Ketone $C_nH_{2n}O$, ebenso gelingt es, durch Behandeln der Phenylhydrazinderivate von Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ mit Natriumamalgam und Essigsäure, in der Kälte, Aminosäuren zu bilden. $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_2H_4.CO_2H + H_4 = CH_3.CH(NH_2).C_2H_4.CO_2H + C_6H_5.NH_2$.

Aminosäuren entstehen durch Erwärmen von Imiden der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ mit KBrO und (3 Mol.) Kalilauge (von 10%) auf etwa 50° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 10, 5). $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!NH + KBrO + 3KHO = \begin{matrix}CH_2.CO.NBrK\\CH_2.CO_2K\end{matrix} + 2KHO + H_2O = NH_2.CH_2.CH_2.CO_2K + K_2CO_3 + KBr + H_2O$.

Die Aminosäuren reagiren neutral, verbinden sich aber direkt mit Basen, Säuren und Salzen. Die Disulfite der Aminosäuren verbinden sich mit Aldehyden und aldehydähnlichen Körpern.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure gehen die Aminosäuren in Oxysäuren über. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + NH_4.NO_2$. Versetzt man die, mit trockenem Aether übergossenen, salzsauren Salze der Aminosäureester mit Silbernitrit, so entstehen Nitrite dieser Ester, welche höchst unbeständig sind und beim Aufbewahren, schneller durch Erwärmen auf 150° oder Destillation mit Wasser, in Diazosäureester übergehen. Die freien Aminosäureester geben mit salpetriger Säure, wie es scheint, Diazoamidosäureester.

Die Aminosäuren zerfallen, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Alkoholbasen. $CH_2(NH_2).CO_2H = CO_2 + CH_3.NH_2$. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome wird Wasser entzogen und ein Anhydrimid gebildet. $CH_3.CH(NH_2).CO_2H = H_2O + CH_3.CH\!<\!\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}$.

Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) spaltet die Aminosäuren bei 220° in NH_3 und Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (KWISDA, *M.* 12, 419). $NH_2.CH_2.CO_2H + 3HJ = CH_3.CO_2H + NH_4J + J_2$.

Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersten Kategorie erhält man bei der Einwirkung von Alkoholbasen

auf substituirte Fettsäuren. $CH_2Cl.CO_2H + CH_3.NH_2 = CH_2(NH.CH_3).CO_2H + HCl$. Beim Behandeln der Aminosäuren mit 3 Mol. Alkyljodiden (z. B. Methyljodid) und (3 Mol.) Kali entstehen Salze der trialkylirten Aminosäuren. $C_4H_9.CH(NH_2).CO_2H + 3CH_3J + 3KOH = C_4H_9.CH(CO_2K).N(CH_3)_3J + 2KJ + 3H_2O$. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen freien Trialkylamidosäuren zerfallen, bei der Destillation, unter Abgabe von tertiären Basen und Bildung von Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. $C_4H_9.CH(CO_2H).N(CH_3)_3.OH = N(CH_3)_3 + H_2O + C_5H_9.CO_2H$. Die Einführung eines Säureradikals in die Aminogruppe der Aminosäuren gelingt durch Behandeln der Aminosäuren mit Säurechloriden oder durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak (s. oben).

Reaktionen der Aminosäuren (HOFMEISTER, *A.* 189, 6). Mit wenig Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung; mit $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ eine blaue Färbung; $Hg_2(NO_3)_2$ wird in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen, reducirt. Mit $Hg(NO_3)_2$ entsteht, erst nach dem Zusatz von Soda, ein Niederschlag. Bei Gegenwart von Aetznatron lösen Aminosäuren $^1/_2$ Mol. CuO. Es entstehen leicht lösliche Doppelsalze, in denen der Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch Cu vertreten ist.

Die Bildung von Diazosäureestern giebt ein Mittel ab zum Nachweise der Aminogruppen in den Aminosäuren. Eine geringe Menge (20—30 mg) dieser Säuren wird mit absolutem Alkohol übergossen und dann Salzsäuregas eingeleitet. Man verjagt den Alkohol und verdunstet den Rückstand nochmals mit etwas Alkohol, um alle Salzsäure zu entfernen. Es hinterbleibt das salzsaure Salz des Aminosäureesters als ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher, dicker Syrup, den man in möglichst wenig kaltem Wasser löst, mit viel Aether überschichtet und dann mit einigen Tropfen einer koncentrirten wässerigen Lösung von $NaNO_2$ versetzt. Man schüttelt durch und verdunstet dann die ätherische Lösung, wobei ein eigenthümlich riechendes, gelbes Oel zurück bleibt, das mit konc. HCl heftig Stickstoff entwickelt und einen anders riechenden Körper erzeugt (CURTIUS, *B.* 17, 959).

1. Aminoameisensäure $NH_2.CO_2H$ ist identisch mit Carbaminsäure (s. d.).

2. Aminoessigsäure (Glycin, Glykokoll, Leimsüfs) $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$. *V.* Im Muskelgewebe der Muschel Pecten irradians (CHITTENDEN, *A.* 178, 273). — *B.* Beim Kochen von Leim mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 13, 114). Beim Kochen von Hippursäure (DESSAIGNES, *A.* 58, 322) oder Glykocholsäure (STRECKER, *A.* 65, 130) mit Salzsäure. Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 112). Beim Einleiten von Cyan in kochende Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (EMMERLING, *B.* 6, 1351). $CN.CN + 5HJ + 2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + 4J$. Bei der Reduktion von Cyanameisensäurester mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 184, 13). $CN.CO_2.C_2H_5 + H_4 + H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von HJ auf Harnsäure (STRECKER, *Z.* 1868, 215), Hydantoïnsäure (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105) und auf Nitrosothioglykolsäure (ANDREASCH, *M.* 6, 831). $C_2H_3NSO_3 + H_4 = C_2H_5NO_2 + S + H_2O$. Beim Behandeln von Nitrosothiohydantoïn mit Zinn und Salzsäure oder mit HJ (ANDREASCH, *M.* 6, 827). Beim Behandeln von Glyoxal mit Cyanammonium und dann mit verdünnter H_2SO_4 (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 329; 14, 281). $C_2H_2O_2 + H_2O = H.CO_2H + H.COH$ und $HCOH + CNH + H_2O = C_2H_5NO_2$. — *D.* Aus Hippursäure: CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 153. — Man erhitzt 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. festem Ammoniumcarbonat auf 60—70° und zuletzt auf 130° (NENCKI, *B.* 16, 2828). Man trägt 100 g Chloressigsäure, gelöst in 100 g Wasser, unter Abkühlen, in 1 l Ammoniak mit (20—22%, NH_3) ein und lässt 1 Woche stehen (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 11, 374). In 12,5 l Ammoniak (von 26,5%) tröpfelt man, unter beständigem Rühren, 1 kg Monochloressigsäure, lässt 24 Stunden stehen und destillirt dann das NH_3 ab. Den ammoniakfreien Rückstand kocht man mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ und verdunstet zur Krystallisation. Das Kupfersalz zerlegt man durch H_2S (KRAUT, *A.* 266, 295). — Man kocht zwei Stunden lang, am Kühler, 1 Thl. Glycinphtaloylsäure mit 2 Thln. Salzsäure von (20%), verdünnt mit Wasser, filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Trockene. Aus dem Rückstande wird, durch wenig eiskaltes Wasser, salzsaures Glycin ausgezogen (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* 22, 427).

Monokline Krystalle, löslich in 4,3 Thln. kaltem Wasser (HORSFORD), löslich in 930 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,828) (MULDER). Unlöslich in absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 228° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 232—236° (kor.) mit dunkler Purpurfarbe (CURTIUS). Spec. Gew. = 1,1607 (C.). Mol. Verbrennungswärme = 235 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226; STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Schmeckt süfs. Giebt mit $FeCl_3$ eine tiefrothe Färbung (ENGEL, *Fr.* 15, 344). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen Hippursäure, Hippurglycin und eine Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (siehe Hippursäure). Wird von konc. HJ bei 220° in NH_3 und Essigsäure

zerlegt. Aus salzsaurem Glycinäthylester und $NaNO_2$ entsteht Diazoessigester $CH(N_2).CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrome entsteht etwas Glycinanhydrid C_2H_3NO.

Verhalten und Derivate des Glycins: KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 100.

Salze: HORSFORD, *A.* 60, 1; DESSAIGNES, *A.* 82, 235; KRAUT, *A.* 266, 299. — $Mg(C_2H_4NO_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle (KR.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (KR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$ (KR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Schuppen (KR.). — $Zn(C_2H_4NO_2)_2 + H_2O$. Blätter (D.). Die Lösung des Salzes in kaltem Wasser scheidet bei 65—70° ZnO ab (CURTIUS). — *Verbindung mit glykolsaurem Zink* $C_2H_4NO_2.Zn.C_2H_3O_3 + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser (KRAUT). — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$ (D.). — $Hg.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle (D.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen (H.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaue Nadeln. Krystallisirt, bei Gegenwart von wenig Wasser, in Blättchen (M., S., *M.* 11, 375). 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 173,8 Thln. Wasser (LIUBAWIN). Löst sich in Alkalien. — $Ag.\bar{A}$. *D.* Man übergiefst in einer Schale 38 g frisch gefälltes Ag_2O mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von 100 g Glycin, erhitzt die Lösung einige Zeit nahe zum Sieden, filtrirt siedend heifs und kühlt das Filtrat rasch ab. Man lässt es eine Stunde lang im Dunkeln stehen und giefst dann die Lösung von den Krystallen ab. Die Lösung wird wieder mit dem ungelösten Ag_2O erhitzt u. s. f. Wird auf diese Weise zuletzt nur noch wenig Glycinsilber erhalten, so bringt man in die Lösung wieder 38 g Ag_2O, erhitzt, filtrirt u. s. w. (CURTIUS). — Durch Fällen der Lösung mit Weingeist erhält man $3Ag.C_2H_4NO_2 + C_2H_5NO_2$ (KRAUT, HARTMANN). — $Pd.\bar{A}_2$. Hellgelbliche, lange Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 475). — $HCl.C_2H_5NO_2$. *D.* Man kocht 500 g Hippursäure 12 Stunden lang (am Kühler) mit 2 l koncentrirter, reiner HCl, lässt erkalten, filtrirt die Benzoësäure ab, verdunstet das Filtrat bis auf $^1/_2$ l und schüttelt es mit Aether aus. Die saure Lösung wird dann weiter im Wasserbade eingedickt, die ausgeschiedenen Krystalle abgepresst und mit absolutem Alkohol gewaschen (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 157). — Zerfliefsliche rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 676). Wenig löslich in absolutem Alkohol (H.). — Aus der alkoholischen Lösung fällt, beim Einleiten von NH_3, das Salz $HCl.(C_2H_5NO_2)_2$ nieder (KRAUT, HARTMANN). Dasselbe bildet rhombische Säulen (H.). — $KCl.C_2H_5NO_2$ (H.). — $BaCl_2.2C_2H_5NO_2$. Rhombische Prismen (H.). — $(C_2H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (CAHOURS, *A.* 103, 89). — $HNO_3.C_2H_5NO_2$. Monokline Tafeln oder Nadeln (H.). Schmilzt unter Gasentwickelung gegen 145° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). — $HNO_3.(C_2H_5NO_2)_2$ (D.). — $KNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (BOUSSINGAULT, *A.* 39, 310) — $Cu(NO_3)_2.Cu(C_2H_4NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (BOUSSINGAULT). — $AgNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (H.; BOUSSINGAULT). — $KHSO_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Prismen (H.). — $H_2SO_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Krystalle (H.). — Acetat $C_2H_4O_2.C_2H_5NO_2 + ^1/_2H_2O$. Krystalle (H.). — Oxalat $C_2H_2O_4(C_2H_5NO_2)_2$. Krystalle (H.).

Oenantholglycindisulfit $C_9H_{21}NSO_6 = C_7H_{14}O.C_2H_5NO.H_2SO_3$. *B.* Durch Eintragen von Oenanthol in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Glycinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Syrup, der langsam im Exsiccator erstarrt. Aeufserst löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt.

Glycinguanidincarbonat $C_2H_5NO_2 + (CH_5N_3)_2.CO_3 + H_2O$. *B.* Beim direkten Zusammenbringen der Bestandtheile (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 480). — Rhombische Tafeln.

Glycinanhydrid $C_4H_6N_2O_2 = CH_2\langle{NH.CO \atop CO.NH}\rangle CH_2$. Bei mehrtägigem Stehen der wässerigen Lösung des Glycinäthylesters (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 173). $2NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_3H_6N_2O_2 + 2C_2H_5.OH$. Entsteht auch beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrome (C., G.). — *D.* Man lässt eine wässerige Lösung von salzsaurem Glycinmethyl- oder Aethylester 24 Stunden lang, unter Umschütteln, mit Ag_2O stehen, filtrirt dann und zieht den Niederschlag mit heifsem Wasser aus (CURTIUS, GÖBEL). — Lange Tafeln. Bräunt sich bei 245° und schmilzt, unter Schwärzung, bei 275°. Sublimirt, bei raschem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Weingeist. Reagirt neutral. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_2$. Mikroskopische Nadeln. Kaum löslich in heifsem Wasser. — Salzsaures Glycinanhydrid bildet Nadeln; Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. — $(C_4H_6N_2O_2.HCl)_2 + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangegelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $C_4H_6N_2O_2.H_2SO_4$. Lange, dünne Prismen oder Tafeln, erhalten durch Stehenlassen einer, mit Vitriolöl versetzten, alkoholischen Glycinlösung (HORSFORD, *A.* 60, 21). Löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Glycinmethylester $C_3H_7NO_2 = NH_2.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Man schüttelt 50 g reines Glycinmethylesterhydrochlorid (s. u.) mit 45,5 g Ag_2O und 300 g absol. Aether, trocknet die Lösung über BaO und destillirt im Vakuum (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 165). —

Flüssig. Siedet bei 50 mm unzersetzt bei 54°, bei 760 mm unter Zersetzung gegen 130°. Polymerisirt sich, im zugeschmolzenen Rohr, nach einigen Tagen zu einer festen, weifsen Masse. Zieht aus der Luft CO_2 an. Liefert, bei der Destillation mit wasserfreier Soda, Aethylamin neben viel NH_3. — $HCl.NH_2.CH_2.CO_2.CH_3$. *D.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in ein Gemisch aus $^1/_2$ l absolutem Methylalkohol und 100 g Glycinhydrochlorid, bis Lösung erfolgt (C., G., *J. pr.* [2] 37, 159). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_4H_9NO_2 = NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Glycin, C_2H_5J und absolutem Alkohol bei 115—120° (SCHILLING, *A.* 127, 97). Aus Glycin, Methyljodid und absol. Alkohol bei 115—120°, insofern zunächst eine Umsetzung ($CH_3J + C_2H_5.OH = C_2H_5J + CH_3.OH$) erfolgt (KRAUT, *A.* 177, 267). Aus Glycinsilber und C_2H_5J entsteht kein Aethylglycinester; die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung: $3 Ag.C_2H_4NO_2 + 4C_2H_5J = CH_2[N(C_2H_5)_3J].CO_2.C_2H_5 + 3 AgJ + 2 CH_2(NH_2).CO_2H$ (KRAUT, *A.* 182, 172). — *D.* Man schüttelt 50 g reinen salzsauren Glycinäthylester (bei 100° getrocknet) mit 41,5 g reinem, trockenem Silberoxyd und 300 ccm absolutem, wasserfreiem Aether. Die vom AgCl abfiltrirte Lösung wird über BaO entwässert und abdestillirt und der filtrirte Rückstand, im Vakuum, fraktionnirt (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 166). — Nach Cacao riechendes, flüchtiges Oel. Wird bei —20° nicht fest. Siedet bei 748 mm bei 148—149°; unzersetzt bei 40 mm bei 65°. Bei der Destillation des Esters hinterbleibt ein Körper $C_9H_{13}N_5O_4$, der sich schwer in kaltem Wasser löst und aus heifsem in seideglänzenden Nädelchen krystallisirt (C., G., *J. pr.* [2] 37, 179). Derselbe ist sublimirbar. Zieht an der Luft CO_2 an. Unbeständig; hält sich nur in wasserfreier, ätherischer Lösung einige Zeit. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn u. s. w. Wird durch Alkalien und konc. Mineralsäuren leicht verseift. Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr verwandelt sich der reine Aethylester, nach einigen Tagen, in eine mikrokrystallinische Masse, die bei 160° zu schmelzen anfängt und bei 178°, unter Zersetzung, geschmolzen ist. Dieselbe löst sich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol und reagirt stark alkalisch. Die konc. kochende wässerige Lösung wird durch FEHLING'sche Lösung tief violettroth gefärbt. Durch HCl oder Kochen mit $Cu(OH)_2$ wird die Masse zerlegt in Glycinanhydrid und eine schwer lösliche Gallerte (C., G.). Beim Stehen der wässerigen Lösung des Glycinäthylesters erfolgt Spaltung in Alkohol und Glycinanhydrid. — $HCl.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *D.* Wie beim Methylester (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 144°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2O den freien Aethylester, während beim Kochen mit wässeriger Kalilauge Zerlegung in HCl, Alkohol und Glycin erfolgt. Liefert, bei der Destillation mit trockener Soda, Normalpropylamin und CO_2; bei der Destillation mit Natronkalk aber nur NH_3. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. — $HJ.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Rhombische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Reagirt sauer. Zerfällt mit Ag_2O in AgJ, Glycin und Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HNO_2$. *D.* Man suspendirt fein pulverisirten, getrockneten, salzsauren Glycinäthylester in absol. Aether, schüttelt mit 1 Mol. $AgNO_2$, giefst dann den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Aether und behandelt ihn hierauf mit kaltem, absol. Alkohol. Die alkoholische Lösung wird im Vakuum, über H_2SO_4, verdunstet (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 399). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 40°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt äufserst leicht in Diazoessigsäureester und Wasser.

Dichlorglycinäthylester $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ s. Oxaminsäure.

Glycinisoamylester $C_7H_{15}NO_2 = NH_2.CH_2.CO_2.C_5H_{11}$. — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. *B.* Aus Isoamylalkohol, salzsaurem Glycin und HCl-Gas (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). — Syrup. Giebt mit $NaNO_2$ Diazoessigsäureisoamylester.

Glycinallylester $C_5H_9NO_2 = NH_2.CH_2.CO_2.C_3H_5$. — $C_5H_9NO_2.HCl$. *B.* Entsteht beim Durchleiten von HCl-Gas durch, in Allylalkohol suspendirtes, salzsaures Glycin (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). — Schmelzp.: 170—180°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Methylglycin (Sarkosin) $C_3H_7NO_2 = NH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *A.* 62, 310) oder Kaffeïn (ROSENGARTEN, STRECKER, *A.* 157, 1) mit Baryt. Aus Chloressigester und koncentrirtem, wässerigem Methylamin bei 120—130° (VOLHARD, *A.* 123, 261). — Rhombische Säulen, äufserst löslich in Wasser, schwer löslich iu Alkohol, von schwach süfslichem Geschmack. Schmilzt bei 210—215° dabei in Sarkosinanhydrid übergehend und zum Theil in CO_2 und Dimethylamin zerfallend (MYLIUS, *B.* 17, 286). Mol. Verbrennungswärme = 401,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, HNO_2, HNO_3 und nur Spuren von Oxalsäure (M.). Beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin entstehen Methylhydantoïn und Sarkosinanhydrid. Geht, innerlich eingenommen, gröfstentheils unverändert in

den Harn über (Baumann, Mering, *B.* 8, 587; Salkowski, *H.* 4, 107); nur $^1/_5$—$^1/_6$ desselben wird in die entsprechende Uraminosäure (resp. deren Anhydrid umgewandelt (Schiffer, *H.* 5, 266). — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue rhombische Krystalle (R., St.). — $C_3H_7NO_2$. HCl. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $ZnCl_2(C_3H_7NO_2)_2$. Löslich in 2660 Thln. kaltem, absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser (Buliginsky, *J.* 1867, 495). — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2$. $PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (Lüdecke, *J.* 1886, 1310). Löslich in Alkohol und Wasser. — $C_3H_7NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (R., St.). — $C_3H_7NO_2.HNO_3$. Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickung gegen 70° (Franchimont, *R.* 2, 339). — $H_2SO_4.(C_3H_7NO_2)_2 + H_2O$. Vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich, löslich in 10—12 Thln. kochendem Weingeist (L.).

Salzsaures Guanidinsarkosin $C_3H_7NO_2.CH_5N_3.HCl$. *B.* Man erhitzt Sarkosin mit salzsaurem Guanidin und krystallisirt die Schmelze aus Alkohol um (Baumann, *B.* 7, 1151). — Krystalltafeln, in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten mit HCl und $PtCl_4$ tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein. Ebenso beim Kochen mit HgO.

Sarkosinanhydrid $C_6H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} CO.N(CH_3).CH_2 \\ CH_2.N(CH_3).CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Methylhydantoïn, beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin (Traube, *B.* 15, 2112). Beim Destilliren von Sarkosin (Mylius, *B.* 17, 287). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°; Siedep.: 350° (M.). Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Wird von Chamäleonlösung zu Oxalsäure und s-Dimethyloxamid $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ oxydirt. Geht, beim Kochen mit Salzsäure oder beim Schmelzen mit Kali, wieder in Sarkosin über. Nimmt direkt Brom auf. — $(C_6H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Grofse, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisirt aus Alkohol mit $2H_2O$ in Würfeln und rechtwinkeligen Prismen (M.). — $(C_6H_{10}N_2O_2)_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Violettspiegelnde Prismen (aus Wasser) (M.).

Nitrososarkosin $C_3H_6N_2O_3 = N(CH_3)(NO).CH_2.CO_2H$. *B.* Salpetrige Säure wird durch eine heifse, wässerige Sarkosinlösung geleitet und diese dann mit Aether ausgeschüttelt (Schultzen, *Z.* 1867, 616). — Dicke Flüssigkeit. — $Ca(C_3H_5N_2O_3)_2 + H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Trimethylglycin (Betaïn, Oxyneurin, Lycin) $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$. *V.* In den Blättern und Stengeln von Lycium barbarum (Marmé, Husemann, *A. Spl.* 2, 383; *Spl.* 3, 245; *J.* 1875, 828). Im Baumwollsamen (Ritthausen, Weger, *J. pr.* [2] 30, 32). Im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) und daher auch in der Rübenmelasse (Scheibler, *B.* 3, 155). Der Saft aus unreifen Rüben hält $^1/_4$%, aus reifen nur $^1/_{10}$% Betaïn. Dasselbe ist nicht frei oder als Salz in der Rübe enthalten, sondern entsteht erst aus einer komplexeren Substanz durch Behandeln mit Salzsäure oder Kochen mit Baryt (Liebreich, *B.* 3, 161). Im Harn (Liebreich). In der Miesmuschel (Mytilus edulis) (Brieger, *Ptomaïne* III, 76). In den Samen von Vicia sativa (Schulze, *H.* 15, 145; 17, 205). — *B.* Bei der Oxydation von Bilineurin $(OH).N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH$ oder aus Trimethylamin und Chloressigsäure (Liebreich, *B.* 2, 12). Aus Glycin, 3 Mol. Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist (Griess, *B.* 8, 1406). Aus Glycinsilber und Methyljodid wird Betaïnmethylester erhalten (Kraut, *A.* 182, 180). $3NH_2.CH_2.CO_2Ag + 4CH_3J = JN(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3 + 2NH_2.CH_2.CO_2H + 3AgJ$. — *D.* Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach acht bis zehn Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit CO_2 gesättigt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Melasse wird erst mit 2 Vol. Wasser verdünnt und dann ebenso behandelt (Scheibler, *B.* 2, 292). Verdünnte Melasse wird zwölf Stunden lang mit Baryt gekocht, die Lösung mit CO_2 gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung koncentrirt und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag wird mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit H_2SO_4 ausgefällt. Beim Abdunsten krystallisirt salzsaures Betaïn (Liebreich, *B.* 3, 161). Die Elutionslauge der Melasse wird mit H_2SO_4 fast neutralisirt, zum dicken Syrup koncentrirt und durch Alkohol und die theoretische Menge H_2SO_4 ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es fällt salzsaures Betaïn heraus (Frühling, Schulz, *B.* 10, 1070). — Betaïn krystallisirt (aus Alkohol) in grofsen Krystallen. Aus der alkoholischen Lösung wird es, durch Aether, in Blättchen gefällt. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Base ist also ein Anhydrid $(CH_3)_3N\left\langle\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle O$. Betaïn zerfliefst an der Luft. Eine bei 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8% Betaïn (Sch., *B.* 2, 293). Chrom-

säure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt Trimethylamin auf. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Monokline (GROTH, *B.* 3, 157) Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.HgCl_2$. Dünne, quadratische Täfelchen; äufserst löslich in Wasser und Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ). — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Federförmige Krystalle (L.). — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). Schmelzp.: 209° (BR.). — $C_5H_{11}NO_2.ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, *B.* 2, 167). — $C_5H_{11}NO_2.HJ.J_2$ (?). Wird durch Fällen, mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff, in braunen Nadeln erhalten (GRIESS). — $C_5H_{11}NO_2.KJ + 2H_2O$. Wird direkt bei der Einwirkung von CH_3J und KOH auf Glycin erhalten (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 351). Grofse, glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Wasserverlust bei 138—139°; die wasserfreie Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 226°. — $4C_5H_{11}NO_2.3HJ + 2BiJ_3$. Orangegelbe, haarförmige Krystalle (KRAUT, *A.* 210, 318). — $(C_5H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$. Zerfliefsliche, rhombische Täfelchen (aus absolutem Alkohol (H., M.).

Methylesterjodid $J.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Glycinsilber und Methyljodid (KRAUT, *A.* 182, 180).

Aethylglycin $C_4H_9NO_2 = NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wässerigen Aethylamin, neben Aethyldiglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 129, 35; 132, 1). — *D.* Man sättigt Aethylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht zwölf Stunden lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockene und kocht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsaures Blei. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch H_2S das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit $Cu(HO)_2$, dampft ein und fällt mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisirt in zerfliefslichen Blättern. Schmilzt über 160° unter Zersetzung. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2 + 4H_2O$. Blaue, schiefrhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HCl$. Rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen 180°. Sublimirt langsam bei 200°. — $C_4H_9NO_2.2HgCl_2$. Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.HgCl_2 + xH_2O$, sehr löslich in Wasser oder Alkohol. — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol.

Diäthylglycin $C_6H_{13}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin (HEINTZ, *A.* 140, 217). — Zerfliefsliche Rhomboëder, in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100°. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, *A.* 145, 222). — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, in Wasser äufserst leicht löslich, schmilzt etwas über 100°.

Aethylester $C_8H_{17}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Aethyljodid (KRAUT, *A.* 182, 176). — Flüssig. Siedep.: 177° (kor.): spec. Gew. = 0,919 bei 15°. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. Geht, mit Aethyljodid, bei 100° in das Jodid des Triäthylglycinäthylesters über. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze, monokline Prismen. — $3(C_8H_{17}NO_2.HJ) + 2BiJ_3$. Rothe, feine Nadeln (KRAUT, *A.* 210, 317).

Triäthylglycin $C_8H_{17}NO_2 = \frac{(C_2H_5)_3N.CH_2}{O\text{-}CO}$. *B.* Aus Triäthylamin und Chloressigsäure (HOFMANN, *J.* 1862, 333). — *D.* Triäthylamin (2 Mol.) und (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester werden 12 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, hierauf der Röhreninhalt erst mit Wasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 ausgefällt. Es bleibt salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch Ag_2O die freie Base dargestellt werden kann (BRÜHL, *A.* 177, 201). — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Siedet unter Zersetzung und Abscheidung von Triäthylamin bei 210—220°. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Prismen (KRAUT, *A.* 182, 175). — $C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$ (H.). — $(C_8H_{17}NO_2)_2.HJ$. In Wasser äufserst löslich. — $C_8H_{17}NO_2HJ$. Hochorangegelbe, haarförmige Krystalle (KRAUT, *A.* 210, 318). — $3(C_8H_{17}NO_2.HJ) + 2BiJ_3$. Hochorangegelbe, tetragonale (?) Tafeln (KRAUT). — $C_8H_{17}NO_2.HNO_3$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Chlorid des **Aethylesters** $ClN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigsäureäthylester (HOFMANN). Es ist eine klebrige Masse, aus deren Lösung $PtCl_4$ das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallisirende Salz $(C_{10}H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$ fällt. Durch H_2S erhält man hieraus das Chlorid $C_{10}H_{22}NCl$ — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich.

Durch Silberoxyd zerfällt es in AgCl, Alkohol und Triäthylglycin. — $C_{10}H_{22}NO_2.ClAuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Das Jodid des Esters $JN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Aethyljodid auf Glycinsilber (KRAUT, *A.* 182, 172). Beim Kochen mit Baryt zerfällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

Propylaminoessigsäure $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_3H_7).CH_2.CO_2H$. Sublimirbare Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 410). — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylglycin (Acetursäure) $C_4H_7NO_3 = (C_2H_3O)HN.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Acetamid und Chloressigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 79). Beim Kochen von, in Aether vertheiltem, Acetylchlorid mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 105), neben anderen Produkten (CURTIUS, *B.* 17, 1665). Wird leichter dargestellt durch vierstündiges Kochen von 40 Thln. Glycin mit 60 Thln. Essigsäureanhydrid und 250 Thln. Benzol (CURTIUS, *B.* 17, 1664). Man verjagt das Benzol und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Lange, speerförmige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 206° (C.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 190. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,7 Thle. Ziemlich löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in Glycin und Essigsäure. Mit KClO entsteht Acetylglykolsäure $C_2H_3O_2.CH_2.CO_2H$. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt und durch Phenol und KClO blau. Entwickelt mit höchst koncentrirter HNO_3, in der Kälte, 1 Mol. N_2O (FRANCHIMONT, *R.* 6, 141).

Salze: CURTIUS, *B.* 17, 1668. — $NH_4.C_4H_6NO_3 + H_2O$. Nadeln oder grofse schmale Tafeln. Verliert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung gallertartig zurück. Ueberschichtet man es dann mit verdünntem Weingeist, so krystallisirt es, nach längerer Zeit, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $Tl.\bar{A} + 2H_2O$ (?). Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Himmelblaue Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Verliert bei 105° $3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln, giebt aber an Wasser alle Säure ab. Bildet kein Platindoppelsalz.

Methylester $C_5H_9NO_3 = C_4H_6NO_3.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CURTIUS, *B.* 17, 1672). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 254° bei 712 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in kochendem Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylester $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (CURTIUS, *B.* 17, 1672). Auch aus der Säure und Alkohol mit HCl, bei 40°. — Lange, rechtwinkelige, trimetrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Der völlig reine Ester siedet unzersetzt bei 260° bei 712 mm. Enthält der Ester Beimengungen, oder wird er längere Zeit auf 240—250° erhitzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Acetamid. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

Guanidinessigsäure (Glykocyamin) $C_3H_7N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Eine wässerige, mit etwas NH_3 versetzte Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt einige Tage stehen (STRECKER, *J.* 1861, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 477). $2C_2H_5NO_2 + (CH_5N_3)_2CO_3 = 2C_3H_7N_3O_2 + (NH_4)_2CO_3$. — Krystalle, löslich in 126 Thln. kaltem Wasser (ST.), in 227 Thln. Wasser von 14,5° (N., S.), löslicher in heifsem; unlöslich in Alkohol. — $C_3H_7N_3O_2.HCl$. Rhomboïdale Prismen. Zerfällt bei 160° in H_2O und salzsaures Glykocyamidin $C_3H_5N_3O.HCl$. — $(C_3H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. — $(C_3H_6N_3O_2)_2Cu$. Hellblauer Niederschlag.

Glykocyamidin $C_3H_5N_3O = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.CH_2}$. *B.* Siehe Glykocyamin (STRECKER). — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit $Pb(OH)_2$ erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Wasser, reagirt alkalisch und bildet mit $ZnCl_2$ eine schwerlösliche, nadelförmige Verbindung. — $C_3H_5N_3O.HCl$. Leicht löslich in H_2O. — $(C_3H_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Methylguanidinessigsäure (Kreatin) $C_4H_9N_3O_2 + H_2O = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CO_2H + H_2O$. *V.* Im Muskelsafte der Säugethiere (CHEVREUL, *Berzel. Jahresb.* 13, 382). Vögel, Amphibien, Fische. (Pferdefleisch hält 0,070%, Hühnerfleisch 0,35% Kreatin) (LIEBIG, *A.* 62, 282; vgl. GREGORY, *A.* 64, 100; SCHLOSSBERGER, *A.* 66, 80; PRICE, *A.* 76, 362.) Im Blut (VOIT). Im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER, *J.* 1857, 543),

sehr wenig im Gehirn des Menschen und nicht in dem des Ochsen (MÜLLER, *A.* 103, 342). Verbreitung des Kreatins (Kreatinins und Harnstoffs) im Organismus der Thiere: VOIT, *J.* 1867, 791. — *B.* Eine gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen NH_3 versetzt und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, *J.* 1868, 686); man erhitzt Sarkosin, Cyanamid und Alkohol auf 100° (VOLHARD, *Z.* 1869, 318). — *D.* 1 Thl. Fleischextrakt wird (in Portionen zu 40 g) in 20 Thln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem Ueberschuss gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und bis auf 1 Thl. abgedampft (MULDER, MOUTHANN, *Z.* 1869, 341). Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit Weingeist von 88% und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Monokline Prismen; verlieren bei 100° das Krystallwasser. Mol.-Verbrennungswärme = 553,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380) und des wasserfreien Kreatins = 560 Cal. (ST., L.). Löslich in 74,4 Thln. Wasser bei 18°, in 9410 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (LIEBIG), unlöslich in Aether. 100 Thle. Alkohol von 95% lösen bei 17° 0,008 Thle. Kreatin (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Die wässerige Lösung reagirt neutral. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ (NEUBAUER, *A.* 137, 294). Beim Erhitzen mit Natronkalk entweichen Ammoniak und Methylamin. Zerfällt, beim Kochen mit HgO und H_2O, in Oxalsäure und Methylguanidin. Entwickelt mit wässeriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) genau $1\frac{1}{2}$ Atom Stickstoff (HEINRICH, in *Sachsse*, Phytochem. Untersuch. Leipzig 1880, S. 107) und mit einer alkalischen Lösung von NaBrO zwei Atome Stickstoff (HÜFNER, *J. pr.* [2] 1, 17). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren geht das Kreatin in Kreatinin über. Ebenso wirkt Chlorzinklösung (DESSAIGNES, *J.* 1857, 544). Auch bei 3—4 tägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, *Fr.* 2, 33).

Reaktionen auf Kreatin mit $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ und KHO: ENGEL, *J.* 1874, 839.

$C_4H_9N_3O_2.ZnCl_2$. Krystalle. Zerfällt, beim Lösen in heifsem Wasser, in Kreatin und $ZnCl_2$ (NEUBAUER, *A.* 137, 300). — $C_4H_9N_3O_2.CdCl_2.2H_2O$. *D.* Kreatin wird in eine koncentrirte, auf 50° erwärmte Lösung von reinem $CdCl_2$ eingetragen (NEUBAUER). — Grofse Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. — $Hg.C_4H_7N_3O_2$. *D.* Aus Kreatin, Kalilauge und $HgCl_2$ bei 0—5°. — Leicht reducirbarer Niederschlag (ENGEL, *B.* 8, 546). — Die Verbindungen des Kreatins mit Säuren werden durch Verdunsten bei 30° erhalten (DESSAIGNES, *A.* 92, 409). — $HNO_3.C_4H_9N_3O_2$. Dicke Prismen. — Die Salze $C_4H_9N_3O_2.HCl$ und $H_2SO_4(C_4H_9N_3O_2)_2$ krystallisiren in Prismen und sind leichter löslich als das Nitrat.

Kreatinin $C_4H_7N_3O = NH:C\begin{cases}NH - CO\\N(CH_3).CH_2\end{cases}$. *V.* Normal im Menschenharn (LIEBIG, *A.* 62, 303, 324; vgl. PETTENKOFER, *A.* 52, 97; HEINTZ, *P.* 62, 602; *A.* 68, 361). In 24 Stunden werden etwa 1,12 g abgeschieden (NEUBAUER, *A.* 119, 39). Im Hundeharn bei magerer Kost (täglich) 0,5 g, bei starker Fleischfütterung 4,9 g (VOIT, *J.* 1867, 792). Im Fleische verschiedener Fische (KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 344). Findet sich in kleiner Menge in den Muskeln, besonders in ermüdeten. Die Muskeln eines ausgeruhten Hundes enthalten, im Mittel, etwa 0,066% Kreatinin; die Muskeln eines bis zur Erschöpfung ermüdeten Hundes, im Mittel, etwa 0,35% Kreatinin (MONARI, *G.* 17, 382). Das Kreatinin entsteht in den ermüdeten Muskeln aus dem Kreatin. — *B.* Aus Kreatin beim Behandeln mit Mineralsäuren. Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Sarkosin auf 140 bis 160° (HORBACZEWSKI, *J. Th.* 1885, 86). — *D.* Aus Harn. 1. Harn wird rasch auf $\frac{1}{10}$ Vol. abgedampft, dann mit $CaCl_2$ und Aetzkalk gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und bei gelinder Wärme verdunstet, zur Abscheidung des Kochsalzes. Die Mutterlauge versetzt man mit $\frac{1}{30}$ Vol. sehr koncentrirter, säurefreier Chlorzinklösung, filtrirt nach 3—4 Wochen und digerirt den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit $Pb(HO)_2$. Das Filtrat wird verdunstet und das Kreatinin vom gebildeten Kreatin, durch Auskochen mit Alkohol, getrennt (NEUBAUER). — 2. Der auf $\frac{1}{4}$ Vol. verdampfte Harn wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch Soda oder H_2S entbleit und die vom Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure (resp. Soda) neutralisirt und mit koncentrirter Sublimatlösung gefällt. Den Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und verdampft. Das auskrystallisirende salzsaure Kreatinin wird aus starkem Alkohol umkrystallisirt (MALY, *A.* 159, 279). — Aus Kreatin. Man verdampft die Lösung von 1 Thle. Kreatin in 1 Thle. Vitriolöl und 3 Thln. H_2O auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit H_2O und $BaCO_3$ (LIEBIG).

Monokline Säulen, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 16°, viel leichter in heifsem. Löslich in 102 Thln. absolutem Alkohol bei 16° (LIEBIG). 100 Thle. Alkohol von 95% lösen bei 17° 0,022 Thle. (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Reagirt kaum alkalisch (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133; 12, 211). Geht, bei längerem Stehen mit NH_3 (DESSAIGNES, *J.* 1857, 543) oder

Kalkmilch (LIEBIG, *A.* 108, 355), in Kreatin über. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100°, in Ammoniak und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ (NEUBAUER, *A.* 137, 289). Verhält sich gegen HgO wie Kreatin. Wird von Chamäleonlösung zu Oxalsäure und Methylguanidin oxydirt. Liefert mit salpetriger Säure Nitrosokreatinin. Verbindet sich mit Säuren und Salzen.

Reaktionen auf Kreatinin. 1. Eine verdünnte wässerige Kreatininlösung wird mit Soda übersättigt, Seignettesalz und wenig Kupfervitriol zugegeben und auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich weifse Flocken von Kreatininkupferoxydul ab. Reducirende Substanzen (Glykose) befördern die Abscheidung des Niederschlages (MASCHKE, *Fr.* 17, 134). Bei 90—100° reducirt 1 Mol. Kreatinin etwa $^3/_4$ Mol. CuO aus FEHLING'scher Lösung; dabei bleibt das gebildete Kupferoxydul meist in Lösung (WORM-MÜLLER, *J. Th.* 1881, 76). Reines Kreatinin löst kein CuO, in Gegenwart von Alkali (W.-M.). — 2. Beim Versetzen einer Kreatininlösung mit sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und dann mit wenig verdünnter Natronlauge tritt eine rubinrothe Färbung ein (empfindlich) (WEYL, *B.* 11, 2175). Die Lösung wird bald gelb; säuert man sie dann mit Essigsäure an und erhitzt, so wird sie grünlich und zuletzt dauernd blau (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Hydantoïn giebt dieselbe Reaktion (GUARESCHI, *J. Th.* 1887, 79). Versetzt man eine Kreatininlösung mit etwas wässeriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verd. Kalilauge, so färbt sich die Lösung, schon in der Kälte, sofort roth (JAFFÉ, *H.* 10, 399).

Quantitative Bestimmung im Harn: NEUBAUER, *A.* 119, 35; SALKOWSKI, *H.* 10, 119; 13, 272; 14, 471.

JOHNSON (*J. Th.* 1890, 68) isolirte aus Harn drei isomere Formen des Kreatinins.

Salze: LIEBIG, *A.* 62, 308; NEUBAUER, *A.* 119, 42; 120, 262. — $C_4H_7N_3O.HCl$. Säulen, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (HEINTZ, *J.* 1847/48, 883). Feine Nadeln oder monokline Säulen. Löslich in 53,8 Thln. Wasser bei 15° und in 27,74 Thln. bei 100° (LOEBE, *J.* 1861, 788); löslich in 5743 Thln. Alkohol von 87% und in 9217 Thln. Alkohol von 90% bei 15—20° (NEUBAUER). Löst sich leicht in Salzsäure. Aus dieser Lösung krystallisirt $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.ZnCl_2$ — grofse Krystalle. In Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Natriumacetat fällt aus ihrer Lösung wieder $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.CdCl_2$. Säulen, etwas löslicher als die Zinkverbindung (N.). — $4(C_4H_7N_3O.HCl.HgO) + 3HgCl_2 + 2H_2O$ (JOHNSON, *J.* 1887, 663; 1888, 739). — $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Säulen; leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (L.). Hält $2H_2O$ (JOHNSON). — $C_4H_7N_3O.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol (HOPPE, siehe dessen physiol.-pathol Analyse. 4. Aufl., 179). — $C_4H_7N_3O.HJ$. Grofse Krystalle; ungemein löslich in Wasser und Alkohol (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.HgO.Hg(NO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag aus koncentrirter Kreatininlösung und koncentrirtem $Hg(NO_3)_2$. Leicht löslich in heifsem Wasser. Daraus in Nadeln krystallisirend (N.). — $C_4H_7N_3O.AgNO_3$. Kugel- und warzenförmige Nadelaggregate (N.). — $(C_4H_7N_3O_2).H_2SO_4$. Krystallisirt aus Weingeist in quadratischen Tafeln (L.).

Nitrosokreatinin (?) $C_4H_8N_4O_2$ $\left(\text{oder } C_4H_6N_4O_2 = N(NO):C\begin{smallmatrix}\diagup NH\text{——}CH_2 \\ \diagdown N(CH_3)-\dot{C}O\end{smallmatrix}\right)$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Sättigen einer koncentrirten wässerigen Kreatininlösung mit salpetriger Säure (DESSAIGNES, *A.* 97, 341; MÄRCKER, *A.* 133, 305). Durch NH_3 wird, aus dem Produkte der Einwirkung, die α-Base gefällt. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen die β-Base, welche man aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

α-Nitrosokreatinin. Krystallpulver; in kaltem Wasser sehr schwer löslich und noch weniger in kaltem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Aus der geschmolzenen Masse zieht HCl eine einsäurige Base $C_7H_{12}N_{10}O_2$ (?) aus. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, in NH_4Cl, Oxalsäure und Methylparabansäure. $C_4H_8N_4O_2 + H_2O = 2NH_3 + C_4H_4N_2O_3$. Mit Brom entsteht ein indifferenter Körper $C_4H_7BrN_4O_2$ (?), der in Nadeln krystallisirt und leicht löslich in Wasser ist. Durch Erhitzen von α-Nitrosokreatinin mit C_2H_5J auf 160° und Behandeln des krystallisirten Produktes mit Ag_2O wurden einmal äufserst leicht lösliche Nadeln einer Base $C_4H_9NO_4$ erhalten, die bei 152° schmolzen (M.). — $C_4H_8N_4O_2.HCl$. Säulen oder Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — $(C_4H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, ziemlich lösliche Krystalle (D.); konnte von M. nicht erhalten werden. — $C_4H_8N_4O_2.HNO_3$. Grofse rhombische Tafeln, in Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz; fast unlöslich in Alkohol oder Aether.

β-Nitrosokreatinin. Kugelförmige Warzen, in Wasser und nicht zu starkem Weingeist leicht löslich. Schmilzt unzersetzt bei 195°. — $C_4H_8N_4O_2.HCl$. Blättchen, in kaltem

Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. — $(C_4H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Täfelchen, in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether.

Aethylkreatinin $C_6H_{11}N_3O = N(C_2H_5):C\left\langle\begin{matrix}NH.CO \\ N(CH_3).CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* 4 g C_2H_5J, 5,5 g Kreatinin und 5 g absoluter Alkohol werden einige Stunden auf 100° erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle $C_6H_{11}N_3O.HJ$ werden mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether gewaschen. Gelöst bleibt Jodwasserstoffkreatinin (NEUBAUER, *A.* 119, 50; 120, 257). — Das freie Aethylkreatinin $C_6H_{13}N_3O_2 + {}^1/_2H_2O$, aus dem Hydrojodid und Ag_2O bereitet, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln, welche bei 100° ${}^1/_2H_2O$ verlieren. Löst sich äufserst leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol und C_2H_5J, wieder in das Hydrojodid $C_6H_{12}N_3OJ$ über. — $C_6H_{12}N_3O.Cl$. Nadeln; ungemein löslich in Alkohol und H_2O, nicht in Aether. — $(C_6H_{12}N_3O.Cl)_2.PtCl_4$. Säulen; in Wasser sehr leicht löslich. — $C_6H_{12}N_3O.J$. Lange Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Aethylaminoacetocyamidin $C_5H_9N_3O = NH:C\left\langle\begin{matrix}NH——CO \\ N(C_2H_5).CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Aethylaminoessigsäure und Cyanamid (DUVILLIER, *Bl.* 47, 401). — Flache Tafeln. Löst sich bei 25° in 11,5 Thln. Wasser, schwerer in Alkohol.

Glykolylmethylguanidin $C_4H_{11}N_3O_3 = (NH_2)_2.C:N(CH_3)\left\langle\begin{matrix}OH \\ CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120° (HUPPERT, *B.* 4, 879). Man kocht das Produkt mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S. — Rhombische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. — Verbindet sich mit gasförmigem HCl zu $C_4H_{11}N_3O_3.HCl$. Diese Verbindung verliert, beim Erhitzen im HCl-Strome auf 100°, ${}^1/_2H_2O$. — $(C_4H_{11}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. — $C_4H_{11}N_3O_3.Ag_2O$ (?). Schwer löslich.

Diglykolamidsäure $C_4H_7NO_4 = NH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, neben Triglykolamidsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 257). — *D.* Chloressigsäure wird in 12—15 Thln. Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und 10—12 Stunden lang gekocht. Der meiste Salmiak wird durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit koncentrirter Salzsäure versetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das Filtrat mit NH_3 schwach übersättigt und mit $ZnCO_3$ bis zur Austreibung allen Ammoniaks gekocht. Der Niederschlag ist diglykolamidsaures Zink: er wird durch H_2S zerlegt. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen, noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin und $ZnCl_2$ in Lösung (HEINTZ, *A.* 145, 49). Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure auf 190—200° erhitzt (HEINTZ, *A.* 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol oder Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark sauer.

Salze: HEINTZ, *A.* 124, 297. — $NH_4.C_4H_6NO_4$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_4H_5NO_4$. Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äufserst schwer löslich. — $Pb.C_4H_5NO_4$. Feine Nadeln (HEINTZ, *A.* 156, 54). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 2H_2O$. Tiefblaue, kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Verbindungen mit Säuren: HEINTZ, *A.* 136, 213. — $HCl.C_4H_7NO_4$. Rechtwinklige Tafeln, sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $HNO_3.C_4H_7NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $H_2SO_4.(C_4H_7NO_4)_2$. Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in $H_2SO_4.C_4H_7NO_4$ und freie Diglykolamidsäure. — $C_4H_6AgNO_4.AgNO_3 + 4H_2O$. Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, *A.* 156, 51).

Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (HEINTZ, *A.* 138, 300). — $Ca.C_4H_4N_2O_5 + H_2O$ (bei 180°) Mikroskopische Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_4H_4N_2O_5$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heifsen Lösung krystallisirt das Salz $Ba.C_4H_4N_2O_5 + {}^1/_2H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_5$. Prismen, in heifsem Wasser schwer löslich.

Aethyldiglykolamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)N.(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin (s. d.) (HEINTZ, *A.* 132, 1). — *D.* (s. S. 1187). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $Cu(HO)_2$ gesättigt und das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol. — $Cu.C_6H_9NO_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Diäthylester $C_{10}H_{19}NO_4 = C_6H_9NO_4.(C_2H_5)_2$. *B.* Aus diglykolamidsaurem Silber und C_2H_5J, theils frei, theils als Jodür (HEINTZ, *A.* 145, 229). Letzteres wird durch Ag_2O zerlegt. — Oel; Siedep.: 200—220°; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

Triglykolamidsäure $C_6H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 269). — *D.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 1191), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (LÜDDECKE, *A.* 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren (HEINTZ, *A.* 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $NH(CH_3)_2$ u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salzsäure bei 190—200° in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

Salze: LÜDDECKE. — $(NH_4)_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. *B.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der koncentrirten Lösung mit Alkohol (H.). — Zolllange Nadeln. — $K_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. — $Ba.C_6H_7NO_6 + H_2O$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3(C_6H_6NO_6)_2 + 4H_2O$. Entsteht aus dem zweibasischen Salze durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich; geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $Pb.C_6H_7NO_6 + 2H_2O$. Klinorhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $Pb_3.(C_6H_6NO_6)_2$. Blättchen. — $Ag_3.C_6H_6NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Triäthylester $C_{12}H_{21}NO_6 = C_6H_6NO_6(C_2H_5)_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HEINTZ, *A.* 140, 264). — Dickes Oel; siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Glykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *V.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere, besonders in der Rindsgalle (neben Taurocholsäure). In der Menschengalle (SCHOTTEN, *H.* 10, 175). — *D.* Man übergiefst frische Rindsgalle in einem engen Cylinder mit etwas Aether und giebt, auf je 20 ccm Galle, je 1 ccm koncentrirte reine Salzsäure hinzu. Ist nach einigen Tagen die Masse krystallinisch geworden, so filtrirt man sie ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Im Filtrat und dem Waschwasser ist die Taurocholsäure enthalten (HÜFNER, *J. pr.* [2] 10, 267; 19, 312; 25, 97). Man versetzt frische Galle mit einigen Tropfen HCl, rührt gut um und filtrirt rasch durch Sand. Zum Filtrat fügt man auf 100 Vol. Galle 5 Vol. konc. HCl und 30 Vol. Aether, lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann und wäscht die Krystalle mit salzsäure- und ätherhaltigem Wasser (MARSHALL, *H.* 11, 234). Nach EMICH (*M.* 3, 326) verdunstet man die Galle zur Trockne, zieht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und nimmt den Rückstand in der 10—15 fachen Menge Wasser auf. Man fügt Benzol hinzu und dann auf je 1 l Galle 40 ccm koncentrirte Salzsäure und schüttelt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Ochsengalle wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist (von 90%) extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt. Man filtrirt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung. Nach einigen Stunden wird die ausgeschiedene Glykocholsäure abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und dann wieder in viel Kalkwasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit verdünnte rSchwefelsäure bis zu bleibender Trübung (GORUP, *A.* 157, 286). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 132—134° (EMICH). Wasser löst bei 20° 0,033; bei 60° 0,102; bei 80° 0,235; bei 100° 0,85% Glykocholsäure (EMICH). Aeufserst leicht löslich in Alkohol. Es löst bei 20° Alkohol von 1% 0,035; von 2% 0,049; von 10% 0,1; von 20% 0,275; von 30% 1,674; von 50% 27,53% Glykocholsäure. Bei 20° lösen 1000 Thle.: Aether 0,93 Thle.; Benzol 0,09; $CHCl_3$ 0,11 Thle. Säure (EMICH). Bei 20° lösen 1000 Thle. einprocentiger (wässeriger) Taurocholsäurelösung 0,56 Thle., fünfprocentige Taurocholsäurelösung 3,7 Thle. und zehnprocentige Taurocholsäurelösung 6,9 Thle. Glykocholsäure. Geht durch Erhitzen oberhalb 140° in Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$ über. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung koncentrirter Salzsäure auf Glykocholsäure. Durch Kochen mit Kali oder Baryt tritt Spaltung in Glycin und Cholsäure ein (STRECKER, *A.* 67, 9) $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$. Salpetrige Säure erzeugt Chologlykolsäure. Beim Erhitzen mit

alkoholischem NH_3 auf 160° entsteht Cholsäureamid (Pellizzari, G. 18, 327). Die Säure und ihre löslichen Salze sind rechtsdrehend (Hoppe, *Fr.* 2, 261). Die glykocholsauren Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Die Salze der Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol (Strecker). Die freie, in Wasser oder Alkohol vertheilte Säure lässt sich mit Natron (und Corallin) titriren (Emich). — Glykocholsäure wirkt antiseptisch, doch schwächer als Taurocholsäure (Emich, *M.* 4, 108).

$Na.C_{26}H_{42}NO_6$ (bei 100°). Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch wasserhaltigen (Staedeler, *J.* 1857, 562) Aether in Nadeln gefällt („krystallisirte Galle"). Aus wässeriger Lösung scheidet es sich stets amorph aus. 1000 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 15° 39 Thle. Salz. — $Ba(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 100°). Amorph. 1000 Thle. Wasser von 15° lösen 162 Thle. Salz. In absolutem Alkohol ist es viel weniger löslich. Es wird von Kohlensäure nicht zerlegt. — $Pb(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 130°). Cholsaure Alkalien (aber nicht die freie Säure) werden durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Aethylester $C_{28}H_{47}NO_6 = C_{26}H_{42}NO_6.C_2H_5$. *B.* Durch zweitägiges Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von Glykocholsäure im Rohr (Springer, *Am.* 1, 182). — Dunkelbraun. Spec. Gew. = 0,901.

Paraglykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *B.* Die aus dem Natriumsalz durch Schwefelsäure gefällte Glykocholsäure löst sich meist nicht vollständig in siedendem Wasser. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Auflösen in Alkohol oder Alkalien geht sie in Glykocholsäure über (Strecker, *A.* 65, 12). Schmelzp.: 183—184° (Emich, *M.* 3, 341). Schmeckt sehr bitter.

Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$. *B.* Beim Behandeln der Glykocholsäure mit koncentrirter Salzsäure (Strecker, *A.* 67, 26). Beim Erhitzen der Glykocholsäure oberhalb 140° (Str.). — Fällt harzartig nieder, kann aber aus Alkohol in Nadeln erhalten werden (Strecker, *A.* 70, 166). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Glycin und Cholsäure, resp. Dyslysin. — $Na.C_{26}H_{40}NO_5$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol (Mulder, *J.* 1847/48, 907).

Glykodyslysin $C_{26}H_{39}NO_4$. *B.* Bei 12—24stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Glycin und Cholsäure auf 190—200°, auch beim Erhitzen von Glykocholsäure auf 190—200° (?) (Lang, *Bl.* 25, 182). — Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. Indifferent. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Glycin abgeschieden.

Hyoglykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_5$. *V.* Die Schweinegalle enthält die Natriumsalze der $\alpha\beta$-Hyoglykocholsäure und wenig β-Hyotaurocholsäure (Jolin, *H.* 12, 512; vgl. Gundelach, Strecker, *A.* 62, 205). — *D.* Schweinegalle wird mit dem doppelten Vol. Alkohol versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und dann mit gesättigter Glaubersalzlösung gefällt. Den abfiltrirten Niederschlag löst man in heifsem Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird abfiltrirt, in Wasser gelöst und nochmals durch Na_2SO_4 gefällt. Das erhaltene α-hyoglykocholsaure Natrium krystallisirt man erst aus kochendem Alkohol (von 96%) und dann aus absol. Alkohol um, löst es hier auf in Wasser, fällt mit $BaCl_2$, krystallisirt das Baryumsalz aus heifsem Alkohol (von 40%) um und zerlegt es schliefslich durch Soda.

Das β-hyoglykocholsaure Natrium findet sich im (wässerigen) Filtrate von der Fällung des α-Salzes (durch Na_2SO_4). Dieses Filtrat wird eingedampft, das ausgeschiedene Salz in Wasser gelöst und aus der Lösung, durch Na_2SO_4, noch α-Salz gefällt. Man dampft dann wieder ein, krystallisirt das ausgeschiedene β-Salz aus Alkohol um, löst es dann in Alkohol (von 96%) und fällt aus der Lösung, durch allmählichen Zusatz von Aether, erst Farbstoffe und dann das β-Salz. Dieses wird in Wasser gelöst, mit $BaCl_2$ gefällt, das Baryumsalz aus heifsem Alkohol (spec. Gew. = 0,95) umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt.

α-Säure. Die Alkalisalze lösen sich viel schwerer in Wasser und werden von konc. Salzlösungen viel leichter und vollständiger gefällt als die Alkalisalze der β-Säure (Jolin, *H.* 13, 215).

Salze: Jolin, *H.* 13, 209. — $Na.C_{27}H_{42}NO_5 + H_2SO_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schwach rechtsdrehend in alkoholischer Lösung; die wässerige Lösung ist inaktiv. 1 Thl. Salz löst sich in 9—16 Thln. Wasser, die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter. Verliert bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser) oder amorphes Pulver (aus absol. Alkohol). — $Mg.\bar{A}_2$ (bei 100°).

Körniger Niederschlag, etwas löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

β-Säure. Wurde nicht völlig rein erhalten. Harzartige Tropfen. Etwas löslich in Wasser. Löst sich sehr leicht in Alkohol und wird daraus durch Aether gefällt.. Für die alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = +8,2^0$. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. Schmilzt oberhalb 100° zu einer glasartigen Masse. Zerfällt, durch Baryt, in β-Hyocholsäure, Glycin und Taurin.

Salze: JOLIN, *H.* 12, 548. — $Na.\bar{A}$. Amorph. Die wässerige Lösung ist inaktiv; für die alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = +3,66^0$. — $K.\bar{A}$. Amorph. — $Mg.A_2 + 7H_2O$. Niederschlag, der bald syrupartig und hierauf flockig wird. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gleicht dem Ba-Salze. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Käsiger Niederschlag, der bald syrupös wird. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Unlöslicher Niederschlag; schmilzt beim Erhitzen mit Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag. Löslich in Alkohol.

Säuren $C_2H_6N_2O_2$. a. ***Diaminoessigsäure*** $(NH_2)_2.CH.CO_2H$. *B.* Findet sich unter den Spaltungsprodukten des Caseïns durch HCl (DRECHSEL, *Privatmitth.*). Flache Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_2H_6N_2O_2.HCl$. Täfelchen. Unlöslich in Alkohol.

b. ***Hydrazinessigsäure (Glykolsäurehydrazid)*** $NH_2.NH.CO.CH_2.OH$. *B.* Entsteht, neben Benzoylhydrazin, beim Versetzen von (1 Mol.) Benzoylglykolsäureäthylester mit (2 Mol.) Hydrazin (CURTIUS, *B.* 23, 3029). Man filtrirt von zunächst ausgeschiedenem Benzoylhydrazin ab. — Grofse, glasglänzende Tafeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme; reducirt ammoniakalische Silberlösung, unter Spiegelbildung, in der Kälte. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in Glykolsäure und Hydrazin. Reagirt neutral. Schmeckt süfs.

3. Aminopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

1. ***2-(α-)Aminopropionsäure (Alanin)*** $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29). Aus α-Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220). Aus α-Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). Bei 18stündigem Kochen von Fibroïn mit verdünnter Schwefelsäure (WEYL, *B.* 21, 1530). — *D.* Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, durch wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (STR.). Molekulare Verbrennungswärme = 389,0 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226); = 387,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Reagirt neutral, schmeckt stark süfs. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, oder besonders mit konc. Phosphorsäure auf 220°, in CO_2, NH_3 und Acetaldehyd; daneben entstehen wenig CO_2 und Aethylamin (DRECHSEL, *B.* 25, 3503). Aus Alanin und Oxaläther entstehen α- und β-Oxaldiaminopropionsäureester $C_2O_2(NH.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)_2$ s. u.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2 + Pb(HO)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_3H_6NO_2$. Gelbliche Nädelchen, leicht löslich in Wasser, — $HCl.(C_3H_7NO_2)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerfliefslich. — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerfliefsliche, lange Nadeln.

Methylester $C_4H_9NO_2 = C_3H_6NO_2.CH_3$. — $C_4H_9NO_2.HCl$. Dünne Prismen. Schmelzp.: 157° (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 560).

Aethylester $C_5H_{11}NO_2 = C_3H_6NO_2.C_2H_5$. — Das Hydrochlorid $C_5H_{11}NO_2.HCl$ bildet büschelförmige Krystalle, die bei 64—68° schmelzen (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 487).

Laktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH\langle{}^{NH}_{CO}\rangle$. *B.* Alanin wird im Salzsäuregas auf 180 bis 200° erwärmt (PREU, *A.* 134, 372). Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das Laktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275°; sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

α-Methylaminopropionsäure $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *B.* Aus (15 Thln.) α-Chlorpropionsäureester und (30 Thln.) gesättigtem Methylamin bei 120—130° (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 244). Das Produkt wird destillirt und der Rückstand mit Baryt gekocht. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süfs. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Zerfliefsliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honiggelbe, trikline Prismen. In kaltem H_2O nicht sehr löslich. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Monokline Prismen; Schmelzp.: 126°.

α-Dimethylaminopropionsäure $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH[N(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Aus α-Brompropionsäure und Dimethylamin (DUVILLER, *Bl.* [3] 7, 99). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 7H_2O$. Blaue, monokline Krystalle. Löst sich bei 14° in 54 Thln. Wasser; bei 12° in 14 Thln. Alkohol. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Grofse, orangerothe, monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 83,63 Thle. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Homobetaïn $C_6H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Alanin mit (3 Mol.) CH_3J (und Holzgeist) und stetem Zusatz von konc. Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (WEISS, *Privatmitthl.*). Das Chlorid des α-Trimethylaminpropionsäureesters $CH_3.CH[N(CH_3)_3Cl].CO_2.C_2H_5$ entsteht aus α-Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (BRÜHL, *B.* 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie α-Trimethylaminopropionsäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O$, welche sehr zerfliefsliche, neutral reagirende Krystalle bildet. — $(C_6H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe, monokline (HÖFINGHOFF, *Privatmitthl.*) Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_6H_{14}NO_2.Cl.AuCl_3$. Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.HJ$. Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

α-Aethylaminopropionsäure $C_5H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.CH(NH.C_2H_5).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus α-Brompropionsäure und 3 Mol. Aethylamin (in konc. wässeriger Lösung) (DUVILLIER, *A. ch.* [6] 7, 428). — Monokline Krystalle. Bei 25° lösen 100 Thle. Wasser 52,6 Thle. und 100 Thle. Alkohol 1,9 Thle. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue, kleine Prismen. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in H_2O, Alkohol und Aether.

α-Diäthylaminopropionsäure $C_7H_{15}NO_2 = CH_3.CH[N(C_2H_5)_2].CO_2H$. *B.* Aus α-Brompropionsäure und Diäthylamin (DUVILLIER, *Soc.* 56, 1139); aus Alanin, C_2H_5J und alkoholischem Kali (D., *Bl.* [3] 3, 505). — Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2 + H_2O$. Tiefviolettrothe Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Triäthylaminopropionsäure. Das Bromid $Br.N(C_2H_5)_3.CH(CH_3).CO_2H$ entsteht in kleiner Menge aus α-Brompropionsäureester und Triäthylamin bei 100° (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 142). — $(C_9H_{20}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Monokline, gelbe Nadeln und Tafeln.

Oxaldiaminopropionsäurediäthylester $C_{12}H_{20}N_2O_6 = C_2O_2[NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von Alanin mit Oxaläther und 5—10% Alkohol (SCHIFF, *B.* 18, 490; vgl. *B.* 17, 403, 1033). Daneben entsteht eine amorphe Säure, welche beim Behandeln mit Alkohol und HCl ebenfalls die beiden Ester $C_{12}H_{20}N_2O_6$ liefert. Die beiden Ester werden durch fraktionnirtes Krystallisiren erst aus Aether und dann aus Alkohol getrennt.

α-***Modifikation.*** Entsteht in kleinerer Menge als die β-Modifikation. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—154°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als die β-Modifikation. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und Alanin zerlegt.

β-***Modifikation.*** Blätter. Schmelzp.: 125—127°. Verhält sich gegen HCl wie die α-Modifikation.

α-Guanidinpropionsäure (Alakreatin) $C_4H_9N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Koncentrirte wässerige Lösungen von Cyanamid und überschüssigem Alanin, mit wenig NH_3 versetzt, werden sich selbst überlassen (BAUMANN, *A.* 167, 83; vgl. SALKOWSKI, *B.* 6, 535). — Kleine prismatische Krystalle. Löslich in 12 Thln. H_2O bei 15°; kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht bei 180° in Alakreatinin über. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Alanin. Quecksilberoxyd oxydirt zu Guanidin (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Alakreatinin $C_4H_7N_3O + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Alakreatin auf 180° oder besser durch Kochen desselben mit verdünnter H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* 6, 1371). — Krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, aus Alkohol in kleinen rhomboëdrischen Krystallen,

die wasserfrei sind. In Wasser viel leichter löslich als Alakreatin; ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$. Schüppchen; löslich in 23 Thln. Wasser bei 20°; fast gar nicht in kaltem Alkohol.

Homokreatin $C_5H_{11}N_3O_2 = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus α-Methylaminopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 253). — Monokline, rhombische Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich.

Didenlaktamidsäure (α-Iminopropionsäure) $C_6H_{11}NO_4 = NH[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldehydammoniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde (HEINTZ, *A.* 160, 35; 165, 44). Das Produkt wurde mit $Pb(OH)_2$ gekocht, das Filtrat entbleit, koncentrirt und das meiste Alanin durch Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlaktamidsaures Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. — $NH_4.C_6H_{10}NO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Täfelchen. — $Zn.C_6H_9NO_4$. Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $Cd.C_6H_9NO_4 + H_2O$. — $Pb.C_6H_9NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $Cu.C_6H_9NO_4 + 3H_2O$. Blaue Körner, in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. — $(C_6H_{11}NO_4)_2.HCl$. Kleine Nadeln.

Nitrosodidenlaktamidsäure $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO)[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Aus Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8N_2O_5 + 3H_2O$. Krystalle.

Beim Kochen von α-Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure erhielten ERLENMEYER, PASSAVANT (*A.* 200, 130) eine Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4$ als Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete. Die Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerfliefsliches Kalksalz $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$ (bei 100°). E., P. geben der Säure die Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2H \\ \dot{N}H_2.O \\ CH_3.\dot{C}H.\dot{C}O. \end{array}$$

Vielleicht ist das Salz: $Ca(C_6H_8NO_3)_2 + 2H_2O$ und die Dilaktamidsäure ein Anhydrid der α-Iminopropionsäure.

Nitrilopropionsäure $C_9H_{15}NO_6 = N[CH(CH_3).CO_2H]_3$. Das Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ (S. 920) kann als das Nitril $N[CH(CH_3).CN]_3$ dieser Säure betrachtet werden (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 134).

2. ***Sarkosinsäure*** $C_3H_7NO_2$ (isomer mit Alanin). *V.* Im rohen Schellack (HERTZ, *J.* 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 195°. Reagirt sauer. Giebt mit salpetriger Säure Milchsäure. Das Silbersalz krystallisirt, das Ba- und Ca-Salz nicht.

3. ***3-(β)-Aminopropionsäure (β-Alanin)*** $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Dilaktamidsäure (HEINTZ, *A.* 156, 36). Aus Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8, 1597). Der Aethylester entsteht bei 10 stündigem Erhitzen auf 110—115° von 15 g Akrylsäureester mit 55 ccm alkoholischem NH_3 (von 15%) (WENDER, *G.* 19, 438). Phenylureïdopropionsäure $NH(C_6H_5).CO.NH.C_2H_4.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von Succinylphenylbromamid $NHBr.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_5$ mit Kalilauge (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 9, 54). Bei 2 stündigem Erwärmen von Succinimid mit KBrO und (6 Mol.) Kalilauge (von 10%) auf 50—60° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 10, 5). Aus β-Nitrosopropionsäure mit Natriumamalgam (PECHMANN, *A.* 264, 288). — *D.* 1 Thl. β-Jodpropionsäure und 20 Thle. koncentrirtes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. Dann wird mit PbO eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch H_2S entbleit und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man ab, löst sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, *B.* 9, 1903). — Prismen, in Wasser sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 196° (H., D.). Schmilzt nicht bei 220° (KWISDA, *M.* 12, 422). Zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süfs. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 6H_2O$. Dunkelblaue, rhombische Prismen.

β-Homobetaïn $C_6H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° einer 33 procentigen Lösung von überschüssigem Trimethylamin mit β-Jodpropionsäure (WEISS, *Privatmitth.*). — $(C_6H_{14}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Monokline (HÖFINGHOFF), orangerothe Prismen. — $C_6H_{14}NO_2.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

β-Guanidinpropionsäure $C_4H_9N_3O_2$ = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CO_2H. *B.* Aus β-Aminopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (MULDER, *B.* 8, 1266). — Krystalle. Zerfällt erst bei 205—210° in Guanidin und Propionsäure (?). — $C_4H_9N_3O_2$.HCl + H_2O. Sehr hygroskopische Nadeln, die sich oberhalb 140° zersetzen (MULDER, *B.* 9, 1905).

β-Dilaktamidsäure (**β-Iminopropionsäure**) $C_6H_{11}NO_4$ = NH(CH_2.CH_2.CO_2H)$_2$. *B.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Aminopropionsäure (HEINTZ, *A.* 156, 40). — Konnte von MULDER (*B.* 9, 1904) nicht erhalten werden. — *D.* Das Produkt der Einwirkung von NH_3 auf β-$C_3H_5JO_2$ wird mit PbO gekocht, die Lösung entbleit und mit Ag_2O neutralisirt. Das gefällte β-dilaktamidsaure Silber zerlegt man durch H_2S. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. — Pb($C_6H_{10}NO_4$)$_2$. Sehr kleine, dünne Täfelchen. — Ag_2.$C_6H_9NO_4$. Fast unlöslicher Niederschlag. — Ag.$C_6H_{10}NO_4$ + $AgNO_3$ = Ag_2.$C_6H_9NO_4$.HNO_3 + $1^1/_2$ H_2O. Krystalle, löslich in Wasser.

α-Hydrazipropionsäure $\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>$C.($CH_3$).$CO_2$H s. S. 587.

4. Aminobuttersäuren $C_4H_9NO_2$.

1. *2-(α)-Aminobuttersäure* CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H. *B.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, *A. Spl.* 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73). — Blättchen; löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol (SCH.). Schmeckt süfs.

Salze: SCHNEIDER. — ($C_4H_8NO_2$)$_2$Pb + Pb(OH)$_2$, in Wasser schwer löslich. — Das Kupfersalz bildet blassblaue Blättchen; es löst sich sehr schwer in heifsem Wasser (HEINTZ, *A.* 198, 65). — Ag.$C_4H_8NO_2$. Kleine Säulen. — HCl.$C_4H_9NO_2$. Spiefsige Krystalle. — HNO_3.$C_4H_9NO_2$. Nadeln.

Methylaminobuttersäure $C_5H_{11}NO_2$ = CH_3.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H. *B.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit koncentrirtem, wässerigem Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 188). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Cu($C_5H_{10}NO_2$)$_2$ + 2H_2O. Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol. — $C_5H_{11}NO_2$.HCl. Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt und entwickelt HCl bei 150°. — ($C_5H_{11}NO_2$.HCl)$_2$.$PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, äufserst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei 0° mit 5H_2O. — $C_5H_{11}NO_2$.HCl.$AuCl_3$ + H_2O. Grofse gelbe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_5H_{11}NO_2$.HNO_3. Syrup.

Trimethylaminobuttersäure $C_7H_{17}NO_3$ = OH.N(CH_3)$_3$.CH(C_2H_5).CO_2H. *B.* Aus α-Brombuttersäure und Trimethylamin bei 100° (DUVILLIER, *J.* 1887, 1651). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Geht bei 120° in das Anhydrid $C_7H_{15}NO_2$ über. Das Anhydrid löst sich äufserst leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol; es schmeckt bitter. — ($C_7H_{15}NO_2$.HCl)$_2$.$PtCl_4$ + H_2O. Orangefarbene Prismen. Kaum löslich in Alkohol.

Aethylaminobuttersäure $C_6H_{13}NO_2$ = CH_3.CH_2.CH(NH.C_2H_5).CO_2H. *B.* Aus α-Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleicht der Methylaminobuttersäure, ist nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese. — Cu($C_6H_{12}NO_2$)$_2$ + 2H_2O. Dunkelblaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{13}NO_2$.HCl. Undeutliche, sehr zerfliefsliche Krystalle. — ($C_6H_{13}NO_2$.HCl)$_2$.$PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{13}NO_2$.HCl.$AuCl_3$. — ($C_6H_{13}NO_2$)$_2$.H_2SO_4. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser.

α-Oxybutyrocyamin $C_5H_{11}N_3O_2$ = CH_3.CH_2.CH(CO_2H).NH.C(NH).NH_2. *B.* Aus α-Aminobuttersäure, Cyanamid und etwas Ammoniak (DUVILLIER, *J.* 1880, 420). — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure über in

α-Oxybutyrocyamidin $C_5H_9N_3O$ + H_2O = CH_3.CH_2.CH$<\begin{matrix}NH.C(NH)\\CO.NH\end{matrix}$ + H_2O. Krystalle, die bei 105° wasserfrei werden (D.). Ziemlich löslich in Alkohol.

α-Butyrkreatinin (**Methylamino-α-Butyrocyamidin**) $C_6H_{11}N_3O$ = C_2H_5.CH$<\begin{matrix}N(CH_3)\\CO.NH\end{matrix}>$C:NH. *B.* Aus α-Methylaminobuttersäure, Cyanamid und etwas NH_3 (DUVILLIER, *Bl.* 39, 539). — Krystalle, löslich in NH_3.

Aethylamino-α-Butyrocyamidin $C_7H_{13}N_3O$ = CH_3.CH_2.CH$<\begin{matrix}N(C_2H_5).C:NH\\CO\text{——}NH\end{matrix}$. *B.* Bei längerer Einwirkung von Cyanamid auf α-Aethylaminobuttersäure (DUVILLIER, *Bl.* 42, 265). — Durchsichtige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylaminobuttersäure $C_8H_{17}NO_2 = CH_3.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].CO_2H$. *B.* Aus α-Brombuttersäure und Diäthylamin, in koncentrirten wässerigen Lösungen (DUVILLIER, *Bl.* 43, 615). Aus α-Aminobuttersäure, C_2H_5J und alkoholischem Kali (DUVILLIER, *Bl.* [3] 3, 504). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 135°. Zerfliefslich. Löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. — $Cu(C_8H_{16}NO_2)_2$. Tiefviolette Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***3-(β)-Aminobuttersäure*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei zweitägigem Digeriren von 1 Vol. β-Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. koncentrirtem alkoholischen Ammoniak bei 70—80° entsteht β-Amidobuttersäureamid, das, beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat, in NH_3 und β-aminobuttersaures Blei zerfällt (BALBIANO, *B.* 13, 312). — β-Aminobuttersäure krystallisirt in äufserst zerfliefslichen Blättchen.

3. ***β-Aminobuttersäure*** (?). *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100 bis 105° von Crotonsäure mit koncentrirtem NH_3 (ENGEL, *Bl.* 50, 102). — Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse Krystalle.

Säure $CH_3.CHBr(NH.CO_2H).CBr_2.CO_2H$ siehe S. 1206.

4. ***4-(γ)-Aminobuttersäure (Piperidinsäure)*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Piperylurethan $C_5H_{10}N.CO_2.C_2H_5$ in abgekühlte, rauchende Salpetersäure entsteht ein Säureester $C_4H_8O_2.N.CO_2.C_2H_5$ (?). Durch Erhitzen mit konc. Salzsäure oberhalb 100° zerfällt dieser Ester in C_2H_5Cl, CO_2 und γ-Aminobuttersäure (SCHOTTEN, *B.* 16, 644). Bei dreistündigem Erhitzen auf 170—180° von (8 g) β-Phtaliminoäthylmalonsäurediäthylester mit (40 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (W. ASCHAN, 24, 2450). — *D.* Man erhitzt (100 g) Phtalyl-γ-Aminobuttersäurenitril $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ mit (100 ccm) Vitriolöl 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, fügt darauf (200 ccm) Wasser hinzu und kocht die Lösung drei Stunden lang am Kühler. Man filtrirt die erkaltete Lösung nach 12 Stunden und kocht das erkaltete Filtrat mit $BaCO_3$. Das Filtrat vom $BaSO_4$ dampft man ein und krystallisirt den Rückstand aus Holzgeist + Aether um (GABRIEL, *B.* 23, 1772). — Blättchen (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt bei 183—184°, unter Zerfall in Pyrrolidon und H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_4H_9NO_2.HCl$ (bei 100°) .Derbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grofse, glänzende Prismen (SCH.).

Anhydrid (Pyrrolidon) $C_4H_7NO = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CO \end{matrix} \rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Aminobuttersäure über ihren Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 22, 3338). — Krystallmasse. Schmelzp.: 245°. Krystallisirt auch mit 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 35°. Sehr leicht löslich in Wasser. Giftig.

5. ***α-Aminoisobuttersäure, 2-Aminomethylpropansäure*** $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf 150—160° (URECH, *A.* 164, 268). Entsteht in kleiner Menge, neben viel β-Aminoisovaleriansäure, beim Kochen von Diacetonaminsulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2O, 100 g H_2SO_4) (HEINTZ, *A.* 198, 46); aus salzsaurem Diacetonamin und wässeriger Blausäure bei 120°, neben Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 343). Das Nitril entsteht beim Erwärmen von Blausäureaceton $(CH_3)_2.C(OH).CN$ (S. 979) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf (50—60°) (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1971). Beim Erhitzen von α-Bromisobuttersäure mit NH_3 entstehen Aminoisobuttersäure, ebenso viel α-Oxybuttersäure und etwas Methakrylsäure (?) (DUVILLIER, CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 102). — *D.* Man behandelt das Nitril erst mit koncentrirter Salzsäure in der Kälte und dann mit verdünnter Salzsäure in der Wärme (TIEMANN, FRIEDLÄNDER). Man oxydirt Diacetonamin mit Chromsäure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisirt den Rückstand mit Baryt und kocht ihn dann mit K_2CO_3. Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleiben aminoisobuttersaures Kalium und K_2SO_4 ungelöst, während Aminodimethylpropionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man, durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung), das Kupfersalz dar (A. 198, 46). — Ziemlich grofse, süfsschmeckende, monokline Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Sublimirt gegen 220°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO_2 und Isopropylamin (?).

Salze: TIEMANN, FRIEDLÄNDER. — $Mg.\bar{A}_2$. Zerfliefsliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2$. Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (HEINTZ). — $Ag.C_4H_8NO_2$. Nadeln. — $HCl.C_4H_9NO_2 + 2H_2O$. Kurze Prismen (URECH). Krystallisirt auch wasserfrei (T., FR.). — $C_4H_9NO_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Spiefse (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3283).

5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$.

1. **2-(α)-*Aminovaleriansäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Butyraldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure (Lipp, *A.* 211, 359). Beim Erhitzen von α-Bromvaleriansäure mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 130° (Juslin, *Bl.* 37, 4). Findet sich unter den Zersetzungsprodukten des Eiweifses durch Baryt(?) (Schützenberger, *A. ch.* [5] 16, 289). Das Benzoylderivat $NH(C_7H_5O).C_4H_8.CO_2H$ dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin durch $KMnO_4$ (Baum, *B.* 19, 506). — *D.* Man versetzt 30 g krystallisirten Butyraldehydammoniaks, allmählich und unter Abkühlung, mit 45 g 30procentiger Blausäure und fügt dann das gleiche Volumen koncentrirte Salzsäure hinzu. Man kocht $^1/_2$ Stunde lang, verdunstet im Wasserbade, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und zerlegt das in Lösung gegangene Salz mit Ag_2O (Lipp). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol von 92%). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (von 92%), unlöslich in Aether. Schmeckt süfs.

Salze: Lipp. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Blaue, mikroskopische Blättchen. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser; in heifsem nicht viel mehr als in kaltem. Unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Stark glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliefst rasch an der Luft. Verliert bei 100° langsam 2 Mol. HCl. — $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$. Flache Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether.

α-Methylaminovaleriansäure $C_6H_{13}NO_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H + H_2O$. *B.* Man erwärmt äquivalente Mengen Butyraldehyd und HCN (in koncentrirter, wässeriger Lösung), giebt dann die wässerige Lösung von (1 Mol.) Methylamin hinzu und erwärmt abermals. Das gebildete Nitril wird durch HCl verseift (Menozzi, Belloni, *G.* 17, 116). — Glänzende Nadeln. Zersetzt sich von 110° an. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmeckt süfs. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Prismen. — $HCl.C_6H_{13}NO_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. — $HNO_3.C_6H_{13}NO_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $H_2SO_4.(C_6H_{13}NO_2)_2$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dieselbe (?) ***Aminovaleriansäure*** findet sich in den etiolirten Keimlingen von Lupinus luteus (Schulze, Barbieri, *J pr.* [2] 27, 353) und von Vicia sativa (Schulze, *H.* 17, 212). Das Kupfersalz dieser Säure findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Kupfersalzes der Phenylaminopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$ (s. d. Säure). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — Das Kupfersalz ist blau, krystallinisch, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Kleine Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **4-(γ)-*Aminovaleriansäure*** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Man trägt (in Portionen von 10—20 g) 200 g Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Na) in die Lösung von 20 g Phenylhydrazinlävulinsäure in 200 g Alkohol (von 96%) ein. Die Lösung ist durch Eisessig stets sauer zu halten und darf sich nicht über 15° erhitzen (Tafel, *B.* 19, 2415). $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO_2H + 4H = C_5H_{11}NO_2 + C_6H_5.NH_2$. Man kocht 5-Methylpyrrolidon C_5H_9NO mit einer Lösung von ($2^1/_2$ Thln.) Barythydrat in (10 Thln.) Wasser und zersetzt das gebildete Salz durch Einleiten von CO_2 (Tafel, *B.* 22, 1861). — Krystalldrusen. Schmelzp.: 193°. Zerfällt bei der Destillation in H_2O und das Anhydrid. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Wird durch Kochen mit koncentrirter Natronlauge oder koncentrirter Salzsäure nicht zersetzt. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Spiefse (aus Alkohol und Aether). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die sich gegen 200° zersetzen.

Aethylester $C_7H_{15}NO_2 = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus γ-Aminovaleriansäure, Alkohol und Salzsäuregas (Tafel, *B.* 22, 1862). — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. Atlasglänzende Blätter (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **5-(δ)-*Aminovaleriansäure*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Benzoyl-δ-Aminovaleriansäure $NH(C_7H_5O).C_4H_8.CO_2H$ (s. Benzoësäure) zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, in Benzoësäure und δ-Aminovaleriansäure (Schotten, *B.* 17, 2546; 21, 2240). Beim Erhitzen von γ-Phtaliminopropylmalonsäurediäthylester $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2.$

$C_2H_5)_2$ mit Salzsäure auf 180—190° (GABRIEL, *B.* 23, 1769). Entsteht bei der Fäulniss von Fleisch und Fibrin (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 16, 1192). — *D.* Man kocht (21 g) Malonsäurediäthylester mit (3 g) Natrium, gelöst in (30 g) Alkohol, und (30 g) γ-Brompropylphtalimid vier Stunden lang am Kühler, gießt darauf in Wasser und destillirt im Dampfstrom. Den nicht flüchtigen Antheil behandelt man mit Aether und erhitzt das in den Aether Uebergegangene mit (ca. 5 Thln.) Salzsäure auf 170° (GABRIEL, ASCHAN, *B.* 24, 1365). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 157—158°, dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallend. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Natron, in CO_2, Butylamin, NH_3 u. s. w. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Kupferacetat. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Rhombische Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht giftig. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Große dunkelgelbe, monokline (?) Krystalle (E. u. H. S.). Schmelzp.: 86—87° (G., A.).

Anhydrid (Oxypiperidin, Piperidon) C_5H_9NO. *B.* Beim Erhitzen von δ-Aminovaleriansäure; bei der Destillation von Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure (SCHOTTEN, *B.* 21, 2241). — Krystallinisch. Schmelzp.: 39—40°; Siedep.: 256°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in verd. Säuren. Unlöslich in koncentrirter Natronlauge; geht durch Kochen mit konc. Natronlauge (oder konc. HCl) in δ-Aminovaleriansäure über. — Giftig.

Acetylderivat $C_7H_{11}NO_2 = C_5H_8NO.C_2H_3O$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids C_5H_9NO mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, *B.* 21, 2242). — Flüssig. Siedep.: 238°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

4. ***α-Aminoisovaleriansäure, 3-Amino-2-Methylbutansäure(4)*** $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO_2H$. *V.* In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, *A.* 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur isomer mit der synthetisch dargestellten Aminosäure) — *B.* Beim Erhitzen von α-Bromisovaleriansäure (oder Bromisobutylameisensäure — SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 105) mit konc. NH_3 im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 200); aus α-Chlorisovaleriansäure und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 326). Bei einstündigem Kochen von 6 g des entsprechenden Nitrils mit 2 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (LIPP, *A.* 205, 18). — Blättchen, aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Salze: FITTIG, CLARK. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Schuppen, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Kugelige Krystallaggregate, in heißem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. — $HCl.C_5H_{11}NO_2$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_5H_{11}NO_2$. Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylaminoisovaleriansäure $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Bromisovaleriansäure mit wässeriger Methylaminlösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 21, 434). — Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimirt theilweise unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe, kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Trimethylaminovaleriansäure $(CH_3)_2.CH.CH[N(CH_3)_3.OH].CO_2H$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Dimethylakrylsäure und viel $N(CH_3)_4Br$, aus α-Bromisovaleriansäure und Trimethylamin bei 90° (DUVILLIER, *Bl.* [3] 3, 507). Wird leichter erhalten durch 10—18stündiges Erhitzen auf 100—110° von 1 Thl. aminoisovaleriansaurem Zink mit 4 Thln. CH_3J und 1 Thl. ZnO (D., *B.* 23 [2] 640). — $(C_8H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe, schiefe Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{18}NO_2Cl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Aethylaminoisovaleriansäure $C_7H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Mikroskopische Nadeln. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$ (bei 120°). Violette Krystallmasse. — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. Undeutliche Krystalle.

Isoxyvalerocyamin $C_6H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).NH.C(NH).NH_2$. *B.* Aus α-Aminoisovaleriansäure, Cyanamid und NH_3 (DUVILLIER). — Kleine Würfeln; wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. Giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren

Isoxyvalerocyamidin $C_6H_{11}N_3O + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3)_2.CH.CH\left\langle\begin{matrix}NH.C(NH)\\CO.NH\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 150° das Krystallwasser (DUVILLIER).

Isovalerkreatinin $C_7N_{13}N_3O = (CH_3)_2.CH.CH\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle C:NH$. *B.* Aus Methylaminoisovaleriansäure, Cyanamid und NH_3 (Duvillier, *Bl.* 39, 539). — Löslich in Alkohol.

5. *β-**Aminoisovaleriansäure, 2-Amino-2-Methylbutansäure (4)*** $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(NH_2).CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Aminoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuremischung (Heintz, *A.* 198, 51). Beim Behandeln von β-Nitrosovaleriansäure mit Sn und HCl (Bredt, *B.* 15, 2320). — *D.* Siehe α-Aminoisobuttersäure. Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch H_2S. — Glasglänzende Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 217°. Beginnt bei 180° zu sublimiren. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_5H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Schmilzt gegen 120° und liefert beim Erhitzen Salmiak. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Körnige Krystalle. — $2Ag.C_5H_{10}NO_2 + AgNO_3 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ und einigen Tropfen NH_3. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem.

Iminodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4 = NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H\\C(CH_3)_2.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Bildet, neben wenig Aminodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der Einwirkung von Chromsäurelösung auf Triacetonamin (Heintz, *A.* 198, 69). — *D.* Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetonamin, 35,2 g $K_2Cr_2O_7$, 20 ccm H_2SO_4 und 200 ccm H_2O, kocht die Flüssigkeit mit K_2CO_3, übersättigt das Filtrat schwach mit H_2SO_4 und lässt das meiste K_2SO_4 auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und fällt alles gelöste Kali durch Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) aus. Endlich wird der Alkohol verjagt, die gelöste Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau ausgefällt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Kleine Krystallkörner, reagirt und schmeckt sauer. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Aminoisobuttersäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in Alkohol äufserst wenig löslich. — $C_9H_{17}NO_4.HCl$. Reichlich löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$. — $K.C_9H_{16}NO_4 + 2H_2O$. — $Zn(C_9H_{16}NO_4)_2 + 6H_2O$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle, kaum löslich in Wasser. — $Cu.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Sehr kleine, fast schwarzblaue Krystalle, in Wasser schwer löslich. — $Ag.C_9H_{16}NO_4$. — $Ag.C_9H_{16}NO_4 + AgNO_3 + H_2O$. Feine Körner.

6. ***Diaminovaleriansäure*** siehe Ornithursäure.

6. Aminocapronsäuren $C_6H_{13}NO_2$.

1. *2-(α)-**Aminonormalcapronsäure (aktives Leucin)*** $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$. *V.* Sehr verbreitet im thierischen Organismus (Frerichs, Städeler, *J.* 1856, 702): normal in der Milz, dem Pankreas, den Lymph- und Speicheldrüsen, der Schild- und Thymusdrüse (Radziejewsky, *Z.* 1866, 416), im Eiter (Bödeker, *J.* 1856, 713), im Gehirn (W. Müller, *A.* 103, 145). In Krankheiten kommt das Leucin zuweilen in gröfserer Menge vor, in der Leber (Frerichs, Städeler, *J.* 1854, 675; bei Typhus: Städeler, *J.* 1856, 708, bei Leukämie: E. Salkowski, *J. Th.* 1880, 457, in der Leber und im Harn bei Variola und Typhus (Valentiner, *J.* 1854, 675) und bei Phosphorvergiftung (Sotnitschewski, *H.* 3, 391). In niederen Thieren (Schmetterlingsraupen: Schwarzenbach, *J.* 1857, 538; Spinnen, Flusskrebs u. s. w.). Im Fliegenschwamm (H. Ludwig, *J.* 1862, 516), im Saft der Wickenkeime (Gorup, *B.* 7, 146) und von Chenopodium album (Reinsch, *J.* 1863, 614; 1867, 531). In den Kürbiskeimlingen (Schulze, Barbieri, *J. pr.* [2] 20, 385). In der Rübenmelasse (Lippmann, *B.* 17, 2837). — *B.* Bei der Fäulniss von Albuminaten oder Leimsubstanzen (Bopp, *A.* 69, 20), beim Kochen von Albuminaten (Bopp), Horn (Hinterberger, *A.* 71, 75) oder Leimsubstanzen (Zollikofer, *A.* 82, 174; Köller, Leyer, *A.* 83, 332) mit Schwefelsäure oder Schmelzen dieser Substanzen mit Aetzkali. Aus α-Bromcapronsäure und NH_3 (Hüfner, *J. pr.* [2] 1, 6). Das Leucin wird, in seinem Vorkommen und Bildungsweisen, meist von Tyrosin begleitet. — *D.* Zwei Pfund Hornspäne werden 24 Stunden lang mit fünf Pfund H_2SO_4 und 13 Pfund H_2O, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht. Die noch heifse Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und das Filtrat bis auf zwölf Pfund abgedampft. Den noch in Lösung befindlichen Kalk fällt man mit Oxalsäure und koncentrirt das Filtrat. Das ausgeschiedene Leucin wird in viel heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tyrosin aus (Schwanert, *A.* 102, 222). —

Zur Reinigung wird das Leucin in mäfsig verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von PbO in Kalilauge gekocht. Man filtrirt vom PbS ab, neutralisirt mit H_2SO_4, verdampft zur Trockene und kocht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus (GORUP, *A.* 118, 230). Oder: man krystallisirt das rohe Leucin aus ammoniakalischem Alkohol um (HUPPERT). — Man kocht 1 Thl. bei 100° getrocknetes Nackenband des Ochsen drei Stunden lang mit 2 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O. Ausbeute: 36—45%; Horn giebt nur 10% Leucin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596). — Blättchen, löslich in 48,8 Thln. Wasser bei 12° (HÜFNER), in 46 Thln. bei 18° (SCHULZE, *H.* 9, 254), in 1040 Thln. kaltem Alkohol (96%), in 800 Thln. heifsem Alkohol (98%) (ZOLLIKOFER), in 658 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,828; MULDER). 100 Thle. Alkohol von 95% lösen bei 17° 0,06 Thle. Leucin (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Spec. Gew. = 1,293 bei 18° (ENGEL, VILMAIN, *B.* 8, 1368). Molek. Verbrennungswärme = 854.9 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226); = 855,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Linksdrehend (in wässeriger Lösung) (LEWKOWITSCH, *B.* 17, 1439; vgl. MAUTHNER, *H.* 7, 223). Ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend (für die Lösung in 20procentiger Salzsäure und 0,71 g Leucin in 15 ccm enthaltend ist $[\alpha]_D = +17,3°$) (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 140). Wird durch dreitägiges Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° (aber nicht durch Wasser allein bei 170—180°) inaktiv und in Wasser weit schwerer löslich als aktives Leucin; in Berührung mit dem Pilz Penicillium glaucum wandelt sich das inaktive Leucin in ein aktives um, das in salzsaurer Lösung nach links dreht, und zwar genau so viel, wie das gewöhnliche nach rechts. Dieses aktive Leucin zeigt die gleiche Löslichkeit in Wasser und überhaupt ein gleiches Verhalten wie das gewöhnliche (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 135). Leicht löslich in Salzsäure. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bei starkem Erhitzen schmilzt Leucin bei 170° unter Zersetzung und entwickelt NH_3, CO_2 und Amylamin (SCHWANERT). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Valeriansäure, H und NH_3 (LIEBIG, *A.* 57, 128). Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 werden CO_2 und Valeronitril $C_4H_9.CN$ gebildet; bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser erhält man Butyraldehyd und NH_3 (LIEBIG, *A.* 70, 313); mit Chamäleonlösung: Valeriansäure, Oxalsäure und NH_3 (NEUBAUER, *A.* 106, 59). Chlor, in mit Wasser angerührtes Leucin geleitet, bildet Valeronitril, Chlorvaleronitril C_5H_8ClN und CO_2. Wird Chlor in eine kalische Lösung von Leucin geleitet, so entsteht Leucinsäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° wird Leucin in NH_3 und Capronsäure gespalten (HÜFNER, *Z.* 1868, 391).

Reaktion auf Leucin. Leucin liefert mit Salpetersäure, auf dem Platinblech verdampft, einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen damit einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (SCHERER, *J.* 1857, 541).

$Hg(C_6H_{12}NO_2)_2$. *D.* Durch Auflösen von HgO in wässeriger Leucinlösung (GÖSSMANN, *A.* 91, 134). — Körnige Massen und Lamellen. In einer kalten, gesättigten Leucinlösung bewirkt $Hg(NO_3)_2$ eine Fällung (STÄDELER, *A.* 116, 65). — $Pb(C_6H_{12}NO_2)_2 + H_2O$. Blättchen (STRECKER, *A.* 72, 90). — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$. Blassblaue Krystallschüppchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehend. Löslich in 3045 Thln. kaltem und in 1460 Thln. siedendem Wasser (HOFMEISTER, *A.* 189, 16). — $HCl(C_6H_{13}NO_2)_2$. Blättchen. Wurde beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Leucin erhalten (SCHWANERT). — $HCl.C_6H_{13}NO_2$ (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 365). — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (LIPPMANN). — $HNO_3.C_6H_{13}NO_2$. Nadeln; in Wasser äufserst löslich (LAURENT, GERHARDT; HÜFNER).

Anhydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$. *B.* Entsteht, neben Benzoylaminocapronsäureanhydrid $(C_6H_{11}[C_7H_5O]NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100° (DESTREM, *Bl.* 30, 561). Es unterscheidet sich von diesem Nebenprodukt durch seine Unlöslichkeit in Alkohol. — Amorphes Pulver. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

Methylaminocapronsäure $C_7H_{15}NO_2 = CH_3.(CH_2)_3.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *D.* Aus α-Bromcapronsäure und Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 29, 166). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser), perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich oberhalb 110°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether. Löst sich bei 11° in 9,8 Thln. Wasser und bei 13° in 43,7 Thln. Alkohol (von 94%). Schmeckt bitter. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und beim Kochen einen gelblichbraunen Niederschlag. — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. — $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Blättchen. Löslich in 100—125 Thln. kalten Wassers; löslich in Alkohol.

Trimethylleucin $C_9H_{21}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.C_5H_{10}.CO_2H$. *B.* Das Salz $C_9H_{19}NO_2KJ = JN(CH_3)_3.C_5H_{10}.CO_2K$ entsteht beim Behandeln von Leucin mit (3 Mol.) Methyljodid und (3 Mol.) Kalilauge (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 353). Man verdunstet die Lösung zur

Trockene und nimmt den Rückstand in absoluten Alkohol auf. — Das freie Trimethylleucin, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, reagirt stark alkalisch und zerfällt bei 120—130° in Trimethylamin, eine Säure $C_6H_{10}O_2$ und wenig Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$. — $(C_9H_{20}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle, leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Wird bei 100° wasserfrei. — $C_9H_{20}NO_2.Cl + AuCl_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{20}NO_2.J$. *D.* Das Salz $C_9H_{19}NO_2KJ$ wird mit einer Lösung von Jod in HJ gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Kleine Prismen. Schmilzt bei 191° unter Entwickelung von Trimethylamin. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $C_9H_{19}NO_2KJ$. Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol. Entwickelt oberhalb 250° Trimethylamin.

α-Aethylaminocapronsäure $C_8H_{17}NO_2 = CH_3.(CH_2)_3.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Bromcapronsäure und Aethylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 29, 172). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, bei starkem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 15° in 9,3 Thln. Wasser und bei 13° in 63,5 Thln. Alkohol (von 94%). Viel leichter löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. — $Cu.\bar{A}_2$. Krystallkrusten. Löslich in 100—125 Thln. Wasser, nicht viel mehr in heifsem. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Diäthylaminocapronsäure $C_{10}H_{21}NO_2 = CH_3.C_3H_6.CH[N.(C_2H_5)_2].CO_2H$. *B.* Aus α-Bromcapronsäure und (3 Mol.) Diäthylamin, in konc. wässeriger Lösung (DUVILLIER, *Bl.* [3] 6, 90). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Cu(C_{10}H_{20}NO_2)_2$. Violettschwarze Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{10}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

α-Aminocaprocyamin $C_7H_{15}N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH(CO_2H).C_4H_9$. *B.* Bei mehrmonatlichem Stehen von 1 Thl. Leucin mit 6 Thln. Cyanamid und einigen Tropfen NH_3 (DUVILLIER, *J.* 1887, 664). — Glänzende Blätter. 1 Thl. löst sich bei 16° in 89 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol.

α-Aminocaprocyamidin $C_7H_{13}N_3O = NH:C(NH).NH.CH.CO.C_4H_9$ (NH und CO durch Strich verbunden). *B.* Beim Kochen von α-Aminocaprocyamin mit verd. H_2SO_4 (DUVILLIER). — Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich bei 22° in 18 Thln. Alkohol.

Methylamino-α-Caprocyamidin $C_8H_{15}N_3O = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}N(CH_3).C:NH \\ CO——NH\end{cases}$. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol (DUVILLIER, *Bl.* 40, 307).

Das Leucin aus α-Bromcapronsäure und NH_3 (HÜFNER, *Z.* 1868, 616) ist inaktiv (SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* 17, 528). 1 Thl. löst sich bei 22° in 83 Thln. Wasser. Durch den Pilz Penicillium glaucum entsteht daraus ein ***aktives Leucin*** (SCH., L.). 1 Thl. desselben löst sich bei 18—19° in 60,3—63 Thln. Wasser, seine salzsaure Lösung ist linksdrehend.

Links-Leucin. *B.* Bei der Einwirkung des Pilzes Penicillium glaucum auf inaktives Leucin (s. u.) (SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* 17, 518). — Löst sich bei 13° in 41 Thln. Wasser. Die salzsaure Lösung ist linksdrehend.

2. δ-***Aminocapronsäureanhydrid*** $C_6H_{11}NO = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_3.\dot{C}H.NH.\dot{C}O\end{matrix}$ siehe Oxypipekolin.

3. α-***Aminoisobutylessigsäure (inaktives Leucin, 4-Amino-2-Methylpentansäure)(5)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Isovaleraldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* 94, 243). Bei 12stündigem Erhitzen von Isobutylhydantoïn mit Barytwasser auf 100° (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 696). Beim Erhitzen von Conglutin mit Barytwasser oder mit HCl (SCHULZE, *H.* 9, 111; SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 135; SCHULZE, LIKIERKIK, *H.* 17, 516). — *D.* Reines Isovaleraldehydammoniak (2 Thle.) und 1 Thl. wässerige Blausäure bleiben über Nacht stehen, dann wird überschüssige Salzsäure zugegeben und anhaltend gekocht (HÜFNER, *J. pr.* [2] 1, 10). — Verdampft bei 210—220°, ohne zu schmelzen. Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen erhitzt, bei 270° (P., SP.). 1 Thl. löst sich bei 13° in 105 Thln. Wasser. Blättchen. Optisch-inaktiv (MAUTHNER, *H.* 7, 223). Wird durch den Pilz Penicillium glaucum in linksdrehendes Leucin umgewandelt. — Das Kupfersalz und die Salpetersäureverbindung ähneln den entsprechenden Verbindungen des Leucins (HÜFNER).

Leucinimid $C_6H_{11}NO$. *B.* Entsteht, neben Leucin und Tyrosin, beim Kochen von Albuminaten mit verdünnter H_2SO_4 (LIMPRICHT, HESSE, *A.* 116, 201; ERLENMEYER, *A.* 119, 17) oder bei der Einwirkung von wässerigem Brom auf Albuminate (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 328). — Mikroskopische, rhombische Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem. Löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Aether. Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in charakteristisch wolliger Form. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung (THUDICHUM, *J.* 1870, 800).

Ein mit obigem offenbar isomeres Leucinimid erhielt KOHLER (*A.* 134, 369) beim Erhitzen von α-Aminoisobutylessigsäure im Salzsäurestrome auf 220—230°. Es entsteht auch, neben Benzoylleucin, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° (DESTREM, *Bl.* 30, 481). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, in Flocken sublimiren. In H_2O, NH_3, Kalilauge und verdünnten Säuren, auch beim Kochen, so gut wie unlöslich. Reichlich löslich in kochendem Alkohol.

4. ***Aminodiäthylessigsäure, 3-Aminopentan-3-Methylsäure*** $(C_2H_5)_2.C(NH_2).CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Blausäurediäthylketon $(C_2H_5)_2.C(OH).CN$ mit (1 Mol.) Ammoniak (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1973). Um aus dem Nitril die Säure zu gewinnen, behandelt man das Nitril erst mit starker Salzsäure in der Kälte und dann mit verdünnter Salzsäure in der Hitze. — Derbe Tafeln und Prismen (aus Wasser). Sublimirt, bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Kupfersalz bildet violette Blättchen. — Ag.Ā (bei 100°). Glänzende Blättchen. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Prismen.

5. ***α-Methylhomopiperidinsäure, 5-Amino-2-Methylpentansäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Man erhitzt (10 g) γ-Phtalimidopropylmethylmalonsäurediäthylester $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$ (erhalten durch vierstündiges Kochen von 40 g γ-Brompropylphtalimid mit einer heifsen Lösung von 28 g Methylmalonsäurediäthylester und 3,7 g Natrium in 40 ccm absoluten Alkohol) mit 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) vier Stunden lang auf 170—175° (W. ASCHAN, *B.* 24, 2444). — Kleine Prismen oder Blättchen (aus Alkohol von 90%). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Schäumen, bei 168°, dabei in β-Methylpiperidon und H_2O zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Aether. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, glänzende Blätter. Zersetzt sich, unter Schäumen, bei 190°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid (**β-Methylpiperidon**) $C_6H_{11}NO = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CO \\ CH_2 —— CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methylhomopiperidinsäure auf 185° (W. ASCHAN, *B.* 24, 2445). — Kleine, Würfel (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53,5–55°. Siedep.: 249—250°. Riecht coniinähnlich. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

7. Säuren $C_7H_{15}NO_2$.

1. ***α-Aminoönanthsäure*** $C_5H_{11}.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Bromönanthsäure und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HELMS, *B.* 8, 1168). — Sechsseitige Tafeln oder ovale Blättchen. In kaltem Wasser schwer löslich, nicht in absol. Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$. Dunkelblau, amorph, in H_2O, NH_3 und Alkohol fast unlöslich. — $HCl.C_7H_{15}NO_2$. Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

2. ***α-Aethylhomopiperidinsäure, 6-Aminohexan-3-Methylsäure*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 160° von (8 g) γ-Phtalimidopropyläthylmalonsäurediäthylester mit (40 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (ASCHAN, *B.* 23, 3693). — Krystalle. Schmilzt, unter Schäumen, bei 200—200,5°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Anhydrid (**β-Aethylpiperidon**) $C_7H_{13}NO = CH\left\langle\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO \\ CH_2 —— CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von α-Aethylhomopiperidinsäure auf 220° oder besser bei der Destillation der Säure im Vakuum (ASCHAN). — Dünne, glänzende Blättchen (aus warmem Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Siedep.: 140—142° bei 42 mm. Schwer löslich in kaltem Ligroïn. Das Nitrosoderivat liefert, beim Erwärmen, α-Aethyl-δ-Oxyvaleriansäureanhydrid.

8. Säuren $C_8H_{17}NO_2$.

1. ***α-Aminocaprylsäure*** $C_6H_{13}.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Oenantholammoniak, HCN und HCl (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 344). — *D.* Oenantholammoniak wird mit dem

gleichen Volumen wasserfreier Blausäure gemischt und nach 18 Stunden das vierfache Volumen zehnprocentiger HCl zugefügt. Man kocht 18 Stunden lang am Kühler, dampft auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ ein und fällt mit NH_3. Die gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen, in 150—160 Thln. siedendem Wasser loslich, nur spurenweise in Alkohol oder Aether. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch H_2O zerlegt. — $Cu(C_8H_{16}NO_2)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $HCl.C_8H_{17}NO_2$. Platte Nadeln. — $HNO_3.C_8H_{17}NO_2$. Monokline Krystalle. — $H_2SO_4(C_8H_{17}NO_2)_2$. Vierseitige Tafeln, wird äufserst leicht von Wasser zersetzt.

Iminocaprylsäure $C_{16}H_{31}NO_4 = \frac{C_6H_{13}.CH.NH_2.CH.C_6H_{13}}{CO.O\quad CO_2H}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Iminocaprylimid (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 136). Aus dem Gemisch wird die Iminosäure durch Soda ausgezogen. — Krystallpulver, in kaltem Wasser oder Alkohol fast unlöslich, wenig löslich beim Kochen. Schmilzt bei 210—215° unter Zersetzung. Kochende 20procentige Salzsäure ist ohne Wirkung. Mit rauch. Salzsäure entstehen bei 180° Aminocaprylsäure und Oenanthol. — $Ca(C_{16}H_{30}NO_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Imid der Iminocaprylsäure $C_{16}H_{30}N_2O_2 = \frac{C_6H_{13}.CH.NH.CH.C_6H_{13}}{CO.NH.CO}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) und koncentrirter Salzsäure bei 100°, neben der freien Iminosäure (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 139). — Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem spurenweise löslich. Leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $HCl.C_{16}H_{30}N_2O_2$. *D.* Durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Imids. — Mikroskopische Nadeln; wird durch kochendes Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Geht beim Kochen mit konc. Kalilauge völlig in Imidocaprylsäure über.

Nitril der Iminocaprylsäure $C_{16}H_{29}N_3$. *B.* Aus Oenantholammoniak und Blausäure (s. Nitril der Aminocaprylsäure) (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 134). $2C_7H_{14}O + 2CNH + NH_3 = C_{16}H_{29}N_3 + 2H_2O$. — Oel, erstarrt bei + 5 bis + 6° krystallinisch. In H_2O kaum löslich, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit $AgNO_3$, in Oenanthol und AgCN und, beim Kochen mit 20procentiger Salzsäure, in Aminocaprylsäure, Oenanthol, Blausäure und Ameisensäure. — $HCl.C_{16}H_{29}N_3$. Krystalle, löslich in Alkohol; wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

2. ***α-Propylhomopiperidinsäure, 7-Aminoheptan-4-Methylsäure*** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 190° von (5 g) γ-Phtalimidopropylpropylmalonsäurediäthylester mit (25 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (ASCHAN, *B.* 23, 3699). — Grofse, monokline (TENNE, *B.* 23, 3700) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 186°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche, dünne Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 206—209°. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid (β-**Propylpiperidon**) $C_8H_{15}NO = CH_2\langle{}^{CH(C_3H_7).CO}_{CH_2—CH_2}\rangle NH$. *B.* Bei der Destillation von α-Propylhomopiperidinsäure im Vakuum (ASCHAN). — Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59°. Siedep.: 274°; 156° bei 40 mm.

9. Aminomyristinsäure $C_{14}H_{29}NO_2 = NH_2.C_{13}H_{26}.CO_2H$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 100° von Monobrommyristinsäure mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1747). — Krystallpulver (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 253°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und verd. Säuren.

10. α-Aminopalmitinsäure $C_{16}H_{33}NO_2 = NH_2.C_{16}H_{31}O_2$. *B.* Aus α-Brompalmitinsäure und alkoholischem NH_3 bei 130—140° (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 941). — Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer löslich in kaltem Eisessig.

11. α-Aminostearinsäure $C_{18}H_{37}NO_2 = C_{16}H_{33}.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Bei sieben- bis achtstündigem Erhitzen auf 135—140 ccm von α-Monobromstearinsäure mit alkoholischem NH_3 (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2395). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 221 bis 222°. Leicht löslich in heifsem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.

12. Aminoarachinsäure $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$. *B.* Aus Nitroarachinsäure und $SnCl_2$ (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 59°. Wenig löslich in Aether, mehr in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und Säuren.

C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Ester der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ verbinden sich, schon in der Kälte, mit NH_3, zu Verbindungen, die als Ester der amidirten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aufzufassen sind. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Man könnte diese Abkömmlinge auch als Iminoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ auffassen. [$CH_3.C(NH_2):CH.CO_2H = CH_3.C(NH).CH_2.CO_2H$], allein der Umstand, dass NH_3 nicht auf Diäthylacetessigsäureester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ einwirkt, spricht gegen das Vorhandensein von NH. Durch HCl werden diese Derivate leicht gespalten in NH_3 und Ketonsäureester. $CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O + HCl = NH_4Cl + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Mit Natriumäthylat geben die Aminosäuren Salze, in welchen das Natrium am Kohlenstoff und nicht am Stickstoff haftet. Denn bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumsalze erfolgt eine Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff und nicht an Stickstoff. So entsteht aus $CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$ und $Na.OC_2H_5$ das Salz $CH_3.C(NH_2):CNa.CO_2.C_2H_5$, welches mit CH_3J die Verbindung $CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ liefert, die auch aus $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und NH_3 entsteht.

Bei der Einwirkung von NH_3 auf Ester der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entstehen auch Amide dieser Ketonsäuren, welche sich aber durch ihre Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Aether von den Aminosäureestern unterscheiden.

1. Aminoakrylsäure $C_3H_5NO_2 = NH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *B.* Aus β-Chlorakrylsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 97).

2. β-Aminocrotonsäure $C_4H_7NO_2 = CH_3.C(NH_2):CH.CO_2H$ (?). **Methylester** $C_5H_9NO_2 = C_4H_6NO_2.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Acetessigsäuremethylester (5 Thle.), die mit (4 Thln.) festem $NH_4.NO_3$ versetzt ist (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3054). — Lange, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Sublimirbar. Liefert mit Natriumäthylat ein Salz $CH_3.C(NH_2):CNa.CO_2.CH_3$, aus welchem, durch C_2H_5J, der Ester $CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO_2.CH_3$ hervorgeht.

Aethylester $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, *B.* 11, 1194). — *D.* Man läfst 10 Thle. Acetessigester mit 9 Thln. wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,917) längere Zeit stehen, hebt das gebildete Oel ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es über H_2SO_4 (DUISBERG, *A.* 213, 171). Man leitet Ammoniakgas in ein Gemisch aus Acetessigester und trocknem Aether und saugt die gebildeten Krystalle ab. Die im Filtrat enthaltene Verbindung reinigt man durch Destillation im Vakuum (COLLIE, *A.* 226, 301). Die Absorption des NH_3 wird sehr beschleunigt, wenn man der ätherischen Lösung des Acetessigesters (5 Thle.) 4 Thle. gepulvertes Ammoniumnitrat zusetzt (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3055). — Stark glänzende, dicke, monokline Prismen. Schmelzp.: 34° (COLLIE); 37° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3055); durch Spuren von Wasser wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt. Siedet unter starker Zersetzung bei 210—215°. Siedet fast unzersetzt bei 153—155° bei 90—100 mm. Liefert bei der Destillation Lutidoncarbonsäureester $C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Spec. Gew. = 1,0273 bei 15°; 1,0207 bei 25°; 1,0076 bei 50°; 0,9913 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen, Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 859. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich, unter Zersetzung, in 80 Thln. konc. Ammoniak. Der trockene Ester absorbirt trockenes Salzsäuregas. Die gebildete Verbindung wird durch Wasser in NH_4Cl und Aminocrotonsäureester zerlegt. Erhitzt man die Verbindung, für sich, auf 130°, so entstehen NH_4Cl und $C_8H_8NO_3.C_2H_5$ (Oxylutidincarbonsäureester (?). Erhitzt man das Hydrochlorid mit (1 Mol.) Aminocrotonsäureester, so entsteht ein isomerer Ester $C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Mit verdünnter Natronlauge tritt, in der Wärme, Zerlegung ein in NH_3, CO_2, Alkohol, und mit Essigsäure tritt Spaltung in NH_3 und Acetessigester ein, während mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat entsteht. Mit $CuSO_4$ fällt sofort das Kupfersalz des Acetessigesters aus. Verbindet sich mit Aldehyd zu Hydrocollidindicarbonsäureester $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 100° entstehen Aethylacetessigester und Aethyloxylutidin $C_9H_{13}NO$ (?) (COLLIE). Natriumamalgam erzeugt NH_3 und β-Oxybuttersäure. — $C_6H_{11}NO_2.HCl$. Fällt ölig nieder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aminoacetessigester in Aether oder Benzol (COLLIE, *B.* 20, 445). Beim Stehen über H_2SO_4, im Vakuum, wird das Oel krystallinisch. Zerfliefslich.

Acetylderivat $C_8H_{13}NO_3 = CH_3.C(NH.C_2H_3O):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Aminocrotonsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 100° (COLLIE, *A.* 226, 309). Bei vierstündigem Kochen von 1 Mol. Acetamid mit 2 Mol. Acetessigsäureäthylester und ½ g $AlCl_3$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 491). — Lange Nadeln (aus wässerigem

Alkohol). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 231—232°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien völlig gespalten in Essigsäure, Acetessigester u. s. w. Bildet mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_8H_{13}NO_3Br_2$, das krystallisirt und bei 138—140° schmilzt.

Isoamylester $C_9H_{17}NO_2 = C_4H_6NO_2.C_5H_{11}$. *B.* Aus Acetessigsäureisoamylester und NH_3 (Collie, *A.* 226, 319). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedet im Vakuum bei 190—195°.

Methylaminooxybuttersäureäthylester $C_7H_{15}NO_3 = CH_3.C(OH)(NH.CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Methylamin in, unter 0° abgekühlten, Acetessigsäureäthylester (Kuckert, *B.* 18, 618). — Schmelzp.: 42—43°. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in H_2O und die

Anhydroverbindung $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 215°; 133° bei 50 mm (Kuckert, *B.* 18, 618). Liefert mit Paraldehyd und H_2SO_4 bei 86° schmelzende Krystalle $C_{15}H_{23}NO_4$ (= $2C_7H_{13}NO_2 + C_2H_4O - H_2O - NH_2.CH_3$).

ω-Bromäthylaminocrotonsäureäthylester $C_8H_{14}BrNO_2 = BrCH_2.CH_2.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2,4 g Acetessigsäureäthylester mit 3 g ω-Bromäthylaminhydrobromid (gelöst in 100 ccm H_2O) und 15 ccm Normalnatronlauge (Gabriel, *B.* 24, 1120). — Schmelzp.: 48—50°.

Diäthylaminocrotonsäureäthylester $C_{10}H_{19}NO_2 = CH_3.C[N(C_2H_5)_2]:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei drei- bis vierwöchentlichem Stehen von 1 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. Diäthylamin (Kuckert, *B.* 18, 619). — Flüssig. Siedep.: 160—163° bei 20 mm. Liefert mit Paraldehyd und H_2SO_4 kein Kondensationsprodukt, sondern Acetessigäther und Diäthylamin.

Aethylen-Di-β-Amino-α-Crotonsäure $C_{10}H_{16}N_2O_4 = C_2H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2$. *B.* Aus 1 Thl. Aethylendiamin und 3 Thln. Acetessigsäureäthylester bei 140° (Mason, *B.* 20, 274). — Seideglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Diäthylester $C_{14}H_{24}N_2O_4 = C_{10}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösung von (2 Mol.) Acetessigester in dem gleichen Volumen Alkohol mit (1 Mol.) Aethylendiamin (Mason). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Carboxyl β-Aminocrotonsäure $C_5H_7NO_4 = CH_3C(NH.CO_2H):CH.CO_2H$.

Diäthylester $C_9H_{15}NO_4 = C_5H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 140—150° von 10 g Urethan mit 20 g Acetessigsäureäthylester, 10 ccm Aether und einer geringen Menge NH_4Cl (Meister, *A.* 244, 235). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Man verjagt den Aether, wäscht den Rückstand mit verd. Kalilauge, destillirt ihn dann mit Wasserdämpfen und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Entsteht auch durch Erhitzen von Chlorameisensäureester mit β-Amino-α-Crotonsäureester (erhalten aus Acetessigester und NH_3) (Meister, *A.* 244, 241). Beim Erhitzen von β-Uraminocrotonsäureester mit Alkohol auf 160° (Meister). $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_6O = C_9H_{15}NO_4 + NH_3$. Beim Erhitzen des Amids $C_7H_{15}N_3O_3$ dieses Esters mit Alkohol (Meister). — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch zu langen, spiefsigen Nadeln, die bei 29° schmelzen. Siedet, selbst im Vakuum, nicht ganz unzersetzt. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief bordeauxroth gefärbt. Koncentrirte Salzsäure bewirkt sofort Zersetzung in CO_2, C_2H_5Cl, NH_3 und Aceton. Wässerige Kalilauge wirkt nicht ein. Alkoholisches Kali scheidet, schon in der Kälte, K_2CO_3 ab; wird das Filtrat mit HCl übersättigt, so scheidet sich ein Oel $C_{12}H_{23}NO_6$ ab, das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und von Barythydrat bei 130° in CO_2, NH_3, Essigsäure und Aceton zerlegt wird. Brom wirkt, in Gegenwart von Wasser, leicht ein und erzeugt den Körper $C_9H_{14}Br_3NO_4$ (s. u.). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 170° β-Uraminocrotonsäureamid $C_7H_{15}N_3O_3$ (s. Harnstoff und Acetessigester).

Verbindung $C_9H_{14}Br_3NO_4 = CH_3.CBr(NH.CO_2.C_2H_5).CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in, mit Wasser übergossenen, Carboxylaminocrotonsäureester (Meister, *A.* 244, 239). Man wäscht das Produkt mit verd. Sodalösung und destillirt es mit Wasserdämpfen. — Flüssig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Chloraminocrotonsäureäthylester $C_6H_{10}ClNO_2$. a. ***γ-Chlorderivat*** $CH_2Cl.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen eines stark abgekühlten Gemisches aus γ-Chloracetessigsäureester und absol. Aether mit Ammoniakgas (Genvresse, *A. ch.* [6] 24, 56). —

Flüssig. Siedep.: 91—93° bei 25 mm; spec. Gew. = 1,17 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

b. *α-Chlorderivat* $CH_3.C(NH_2):CCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine stark gekühlte Lösung von α-Chloracetessigester in absol. Aether (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 64). — Flüssig. Siedep.: 95—97° bei 25 mm.

3. β-Amino-α-Methylcrotonsäure $C_5H_9NO_2 = CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO_2H$. **Methylester** $C_6H_{11}NO_2 = C_5H_8NO_2.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine mit festem $NH_4.NO_3$ versetzte ätherische Lösung von Methylacetessigsäuremethylester (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3057). — Schmelzp.: 58—59° (C., E.); 60° (PETERS, *B.* 20, 3322).

Aethylester $C_7H_{13}NO_2 = C_5H_8NO_2.C_2H_5$. *D.* Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von β-Aminocrotonsäureäthylester mit Natrium und dann mit CH_3J (CONRAD, EPSTEIN). Aus Methylacetessigsäureäthylester und NH_3 (C., E.). — Krystalle. Schmelzp.: 52°. Sublimirbar. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, sehr leicht in NH_4Cl und Methylacetessigsäureäthylester.

4. Säuren $C_6H_{11}NO_2$.

1. *3-Aminoäthylcrotonsäure* $CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_7H_{13}NO_2 = C_6H_{10}NO_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylacetessigsäuremethylester und NH_3 (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3055; vgl. BRANDES, *Z* 1866, 457). — Erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen, die bei 36—37° schmelzen.

Aethylester $C_8H_{15}NO_2 = C_6H_{10}NO_2.C_2H_5$. Pfefferminzartig riechende, monokline Tafeln. Schmelzp.: 59,5° (GEUTHER, *J.* 1863, 324; PETERS, *A.* 257, 346). Wird von verd. HCl rasch in NH_3 und Aethylacetessigester zerlegt.

2. *Säure* $(CH_3)_2.\overset{\diagup NH \diagdown}{C.CH_2.CH}.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Terebinsäure mit alkoholischem NH_3 auf 160° (CORSELLI, *G.* 21, 271). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. — Ag.Ā.

Nitrosoderivat $C_6H_{10}N_2O_3 = C_6H_{10}(NO)NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (CORSELLI).

5. β-Amino-α-Isoamylcrotonsäure $C_9H_{17}NO_2 = CH_3.C(NH_2):C(C_5H_{11}).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{21}NO_2 = C_{11}H_{16}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Isoamylacetessigsäureester und NH_3 (PETERS, *A.* 257, 351). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 50°.

D. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Aminoglykolsäure (Aminoglyoxylsäure) $C_2H_5NO_3 = OH.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak (BÖTTINGER, *A.* 198, 217). Der Niederschlag besteht aus dem Ammoniaksalz, welches, beim Kochen mit Wasser, CO_2 und NH_3 verliert. Es entsteht dabei eine syrupöse Aminosäure. Das Kalksalz dieser Aminosäure giebt, beim Glühen mit Natronkalk, Pyrrol. — $Ca(C_2H_4NO_3)_2$. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, dabei die Ammoniakverbindung des Calciumglyoxylates liefernd (?). — Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des aminoglyoxylsauren Ammoniaks scheidet, beim Stehen an der Luft, einen rothen Farbstoff als braunes Pulver ab. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, leichter in Wasser, leicht in verd. Salzsäure zur scharlachrothen Flüssigkeit.

2. Aminomilchsäuren $C_3H_7NO_3$.

1. *Serin (α-Aminoäthylenmilchsäure ?)* $OH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (?). *B.* Bei 24stündigem Kochen von Sericin (Seidenleim) $C_{15}H_{25}N_5O_8$ mit verdünnter Schwefelsäure (CRAMER, *J. pr.* 96, 76). — *D.* Man kocht Seide mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, bis eine 7—8 procentige Leimlösung entsteht, giebt $^1/_4$ Vol. Schwefelsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Dann wird mit CaO übersättigt und das Filtrat, während des Abdampfens, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Erst krystallisiren Tyrosin und Gyps, dann Serin und zuletzt etwas Leucin. Das Serin wird in 40 Thln. kaltem Wasser gelöst, vom Tyrosin abfiltrirt und mit NH_3 und kohlensaurem Ammoniak der gelöste Kalk gefällt. — Krusten oder Drusen monokliner Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 779). Löslich in 32 Thln. Wasser bei 10° und in 24,2 Thln. Wasser bei 20°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt. Wird von kochendem Barytwasser sehr schwer zersetzt unter Entwickelung von NH_3

(BAUMANN, *B.* 15, 1735). — $Cu(C_3H_6NO_3)_2$. Tiefblaue Krystalle. — $C_3H_7NO_3.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $C_3H_7NO_3.HNO_3$. Mikroskopische Nadeln.

2. ***β-Aminomilchsäure (Isoserin)*** $NH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus *α*-Chlormilchsäureäthylester und Ammoniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Aus Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (und daher auch aus *β*-Chlormilchsäure) und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 13, 958, 1266; *Ж.* 13, 60; ERLENMEYER, *B.* 13, 1077). — Lange, dünne, monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1880, 779). 1 Thl. löst sich in 65,35 Thln. Wasser von 20°; sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — Identisch mit Serin (?). Das blaue Kupfersalz krystallisirt in Nadeln. — $C_3H_7NO_3.HCl$. Nadeln (M.).

3. Aminooxybuttersäuren $C_4H_9NO_3$.

1. ***Aminooxybuttersäure*** $CH_3.CH(NH_2).CH(OH).CO_2H$ (?). *B.* Aus *β*-Methylglycidsäure $CH_3.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$ und koncentrirtem Ammoniak bei 100° (MELIKOW, *A.* 234, 207). Man verdunstet die Lösung zur Krystallisation, kocht das ausgeschiedene Ammoniaksalz mit PbO und zerlegt das gebildete Bleisalz durch H_2S. — Schiefe Prismen. Schmeckt süfs. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 25,2 Thln. und bei 23° in 8,1 Thln. Wasser. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in nadelförmigen Prismen und löst sich leicht in Wasser.

Methylaminooxybuttersäure $C_5H_{11}NO_3 = CH_3.C_2H_2(NH.CH_3)(OH).CO_2H$. *B.* Aus *β*-Methylglycidsäure und koncentrirter Methylaminlösung bei 100° (ZELINSKY, *Ж.* 16, 687). — Krystalle. 1 Thl. Säure löst sich bei 12° in 1,8 Thln. Wasser.

Aethylester $C_5H_{10}NO_3.C_2H_5$ siehe S. 1207.

2. ***Aminooxyisobuttersäure*** $CH_3.C(OH)(CH_2.NH_2).CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von *α*-Methylglycidsäure mit konc. NH_3, im Rohr, auf 100° (MELIKOW, *A.* 234, 217). — Kleine Prismen. Schmeckt nicht süfs. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 182 Thln. Wasser. — Das in Nadeln krystallisirende Ammoniaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser.

4. Aminosäure $C_7H_{15}NO_3$.

Aminotrimethyloxybuttersäure $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3,OH).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Aminotrimethylbutyllaktid $C_7H_{13}NO_2$ (s. u.) mit Barythydrat (HEINTZ, *A.* 192, 329). Man versetzt, nach einstündigem Kochen, die erkaltete Lösung mit so viel $CuSO_4$, dass aller Baryt ausgefällt ist, und entzieht dem Niederschlag, durch viel kochendes Wasser, das Kupfersalz. Letzteres wird durch H_2S zerlegt. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in heifsem nicht viel mehr als in kaltem), fast gar nicht, selbst in kochendem, Alkohol und Aether. Schmelzp.: 210° (WEIL, *A.* 232, 209). Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$. — $Cu.C_7H_{13}NO_3 + 2H_2O$. Grünblaue Krystallkörnchen. Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei 140—145° in CuO und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$. — $C_7H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_7H_{15}NO_3)_2.H_2SO_4$. Krystalldrusen, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydrid (Aminotrimethylbutyllaktid, Dioxytrimethylpyrrolin) $C_7H_{13}NO_2$. *B.* Bei beständigem Kochen von salzsaurem Blausäurediacetonamin $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). Man verdunstet die Lösung im Vakuum, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und entfernt aus dem Rückstande die Salzsäure durch Silberoxyd (WEIL, *A.* 232, 208). — Prismen. Sublimirbar. Schmilzt bei 202°. In Wasser ziemlich leicht löslich. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkalien, gefällt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Methyljodid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Mit PCl_5 entsteht ein krystallinisches Chlorid $C_7H_{12}ClNO$, das bei 158° schmilzt (WEIL, *A.* 232, 210). Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird das Anhydrid $C_7H_{11}NO$ gebildet. Wird beim Kochen mit Baryt allmählich in Aminotrimethyloxybuttersäure übergeführt. Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Molekül HCl. Bei 100—110° entweicht die absorbirte Salzsäure fast vollständig. Mit salpetriger Säure entsteht Trimethyloxybutyllaktid $C_7H_{12}O_3 = (OH)C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)\left\langle\begin{matrix}O\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$, ein in grofsen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst (HEINTZ).

Anhydrid $C_7H_{11}NO = N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\ C-O-\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Bei $1^1/_2$—2 stündigem Erwärmen von 1 Thl. Dioxytrimethylpyrrolin mit 2 Thln. Vitriolöl, auf dem Wasserbade (WEIL, *A.*

232, 211). Man übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 141,5°; Siedep.: 240°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Ligroïn und Benzol. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. Wird durch HJ oder Natrium (und Alkohol) zu Oxytrimethylpyrrolin $C_7H_{13}NO$ reducirt.

Oxytrimethylpyrrolin $C_7H_{13}NO = NH\langle\begin{matrix}CO.CH.CH_3 \\ C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintragen von (4 At.) Natrium in eine alkoholische Lösung des Anhydrids $C_7H_{11}NO$ (s. o.), zuletzt unter Erwärmen (Weil, *A.* 232, 212). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 79,5°. Siedep.: 220°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Wird durch Glühen mit Zinkstaub in Trimethylpyrrolidin $C_7H_{15}N$ umgewandelt.

Nitrosoderivat $C_7H_{12}N_2O_2 = C_7H_{12}NO(NO)$. Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 98° (Weil, *A.* 232, 213).

Trimethylpyrrolidin $C_7H_{15}N$. *B.* Beim Erhitzen von Oxytrimethylpyrrolidin mit Zinkstaub (Weil, *A.* 232, 213). — Flüssig. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit Mineralsäuren verharzt.

E. Derivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Aminopyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = NH_2.C_5H_3O_3$ s. S. 627.

F. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Aminomalonsäure $C_3H_5NO_4 = NH_2.CH(CO_2H)_2$. *D.* Man löst nitrosomalonsaures Kalium in 10 Thln. Wasser und setzt, unter guter Abkühlung, allmählich Natriumamalgam hinzu. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zerlegt den (nach einigen Augenblicken entstehenden) krystallinischen Niederschlag mit H_2S, unter Wasser. Die wässerige Lösung der freien Säure wird im Vakuum verdunstet (Baeyer, *A.* 131, 295). — Glänzende Prismen. Hält Krystallwasser, das im Exsiccator allmählich entweicht. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung zerfällt beim Erwärmen glatt in CO_2 und Glycin. Jod oxydirt die wässerige Lösung der Aminomalonsäure zu Mesoxalsäure. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2$. Fällt aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln, aus koncentrirten körnig-krystallinisch nieder.

2. Aminobernsteinsäure (Asparaginsäure) $C_4H_7NO_4 = CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. 1. ***Linksasparaginsäure.*** *V.* In Kürbiskeimlingen, wahrscheinlich als Asparagin (Schulze, Barbieri, *B.* 11, 710). — *B.* Beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren (Plisson, *A. ch.* [2] 35, 175; 45, 315). Beim Kochen von Proteïnstoffen (Caseïn, Albumin u. s. w.) mit verdünnter Schwefelsäure (Kreussler, *J. pr.* 107, 239; Ritthausen, *J. pr.* 107, 218) oder beim Behandeln derselben mit Brom (Hlasiwetz, Habermann, *A.* 159, 325). Aus Caseïn mit Zinnchlorür und Salzsäure (Hlasiwetz, Habermann, *A.* 169, 162). — *D.* 1. Aus Rübenmelasse. Man fällt mäfsig verdünnte Melasse mit Bleiessig und das Filtrat davon mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Quecksilberniederschlag wird mit H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Alkohol (Scheibler, *Z.* 1866, 278). Zur Reinigung fällt man die warme, wässerige Lösung der Asparaginsäure mit Kupferacetat, filtrirt nach dem Erkalten und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (Hofmeister, *A.* 189, 21). — 2. Aus Asparagin. Asparagin wird drei Stunden lang mit (2 Mol.) Salzsäure (119 g HCl im Liter) am Kühler gekocht und die Lösung mit (1 Mol.) Ammoniak (enthaltend 55 g NH_3 im Liter) versetzt (Schiff, *B.* 17, 2929; vgl. Dessaignes, *A.* 83, 83). — Rhombische Blättchen oder Säulen. Mol. Verbrennungswärme = 385,2 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 44, 380). Elektrische Leitfähigkeit: Walden, *Ph. Ch.* 8, 481. Dreht die Polarisationsebene in wässeriger und schwach essigsaurer Lösung nach links (Landolt, *B.* 13, 2334), in stark saurer Lösung nach rechts (für die salpetersaure Lösung ist $[\alpha]_D = +25{,}16°$ (Landolt, *Z.* 1870, 127), in alkalischer Lösung nach links (Pasteur, *A.* 82, 324). Einfluss von NH_3, NaOH, HCl, H_2SO_4 und Essigsäure auf das Drehungsvermögen: A. Becker, *B.* 14, 1035. Unlöslich in absolutem Alkohol. 1 Thl. Asparaginsäure löst sich:

bei	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
in Thln. Wasser	376,3	256,4	222,2	149,9	89,3	57,4	32,0	18,6

(GUARESCHI, *J.* 1876, 777). 100 g Wasser lösen bei t^0 y mg Säure; $y = 372 + 14{,}14.t\ 0{,}181\ 24.t^2 + 0{,}0053.t^3$ (ENGEL, *Bl.* 50, 151). Löst sich in Salzlösungen viel leichter als in Wasser; 1 Thl. Säure löst sich in der Lösung von 18 Thln. NH_4Cl in 55 Thln. Wasser (SCHIFF). Wird von konc. HJ bei 200° in Propionsäure, CO_2 und NH_3 zerlegt (KWISDA, *M.* 12, 425). Liefert, beim Behandeln mit Kali und Methyljodid, Fumarsäure. Eine Lösung von (1 Mol.) Asparaginsäure in Natron vermag 1 Mol. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER). Verbindet sich mit Säuren (DESSAIGNES) und Basen. Beim Neutralisiren der Säure mit Carbonaten entstehen saure Salze; die neutralen werden meist nur durch den Zusatz von freier Base gewonnen.

$Na.C_4H_6NO_4 + H_2O$. Nadelförmige, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,2° 89,194 Thle. (P.). — $Ca.C_4H_5NO_4 + 4H_2O$. Prismen; verlieren durch CO_2 die Hälfte des Kalkes (D.). — $Ba.C_4H_5NO_4 + 3H_2O$. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2 + 4H_2O$. — $Hg.C_4H_5N_2O_4$. — $Pb(C_4H_6NO_4)_2$ (BOURTON, PELOUZE, *A.* 6, 82). — $Pb.C_4H_5NO_4$ (P.). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue Nadeln (RITTHAUSEN); löst sich in 2870 Thln. kaltem und in 234 Thln. kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochender verdünnter Essigsäure (HOFMEISTER). Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $3H_2O$ (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 486). — $Ag.C_4H_6NO_4$. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. — $C_4H_7NO_4.HCl$. Zerfliefsliche rhombische Prismen (PASTEUR; DESSAIGNES). — $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$.

Monoäthylester $C_6H_{11}NO_4 = C_4H_6NO_4.C_2H_5$ (?).

α-Ester $(CO_2.C_2H_5).CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Man bringt ein Gemisch aus 80 g des Oxims des Oxalessigsäurediäthylesters und der Lösung von 9 g Natrium in Alkohol (von 99%) in ein Vakuum über H_2SO_4, lässt 2—3 Tage stehen und behandelt dann je $^1/_{16}$ des Produktes (in wässerigem Alkohol gelöst), nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Natriumamalgam (480 g mit 5% Na). Sobald eine Probe der Lösung durch $FeCl_3$ nicht mehr violett gefärbt wird, versetzt man sie mit einer lauwarmen Lösung von Kupferacetat. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Kupfersalz zerlegt man durch H_2S und verdunstet die Lösung der freien Säure über CaO und H_2SO_4 im Vakuum (PIUTTI, *G.* 18, 460). Entsteht auch beim Behandeln von Isonitrosobernsteinsäure-α-Monoäthylester mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Essigsäure (PIUTTI). — Grofse, monokline (BRUGNATELLI, *G.* 18, 462) Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Liefert mit alkoholischem NH_3 bei 100° inaktives Asparagin. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue, flache Nadeln. — $C_6H_{11}NO_4.HCl$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

β-Ester $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man trägt 6 Thle. Natriumamalgam (mit 5% Natrium) in eine Lösung von 1 Thl. des Oxims des Oxalessigsäurediäthylesters in 10 Thln. Wasser und genügend Alkohol ein, indem gleichzeitig die Flüssigkeit, durch Zusatz von Essigsäure, stets sauer gehalten und abgekühlt wird (PIUTTI, *G.* 18, 458). Die filtrirte Flüssigkeit wird mit ($^1/_2$ Thl.) Kupferacetat versetzt und das nach 3—4 wöchentlichem Stehen ausgeschiedene Kupfersalz durch H_2S zerlegt. — Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Liefert mit alkoholischem NH_3 bei 100° die zwei natürlich vorkommenden, aktiven Asparagine. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaue Warzen.

Die Verbindung $C_6H_{11}NO_4.HCl$, dargestellt aus (aktiver) Asparaginsäure, mit Alkohol und HCl, schmilzt bei 199—200° (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 473). — $(C_4H_6NO_4.C_2H_5)_2.HCl$. Entsteht beim Versetzen des rohen Asparaginsäurediäthylesterhydrochlorids mit wenig Soda (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 473). — Lange Prismen. Schmelzp.: 180—181°.

Diäthylester $C_8H_{15}NO_4 = C_4H_5NO_4(C_2H_5)_2$.

Die Verbindung $C_8H_{15}NO_4.HCl$ entsteht beim Einleiten von HCl in eine kochende Lösung von Asparaginsäure in Weingeist (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1294). — Aeufserst zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 95°. Liefert mit KNO_2 Diazobernsteinsäureester.

Beim Erhitzen von Asparagin (resp. Asparaginsäure) im Salzsäurestrome auf 120—140° und zuletzt bis auf 200° erhielt SCHAAL (*A.* 15, 26) einen in Wasser schwer löslichen Körper $C_{16}H_{14}N_4O_9$ (= $4C_4H_7NO_4 - 7H_2O$) und einen in Wasser unlöslichen Körper $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 6H_2O$ (= $8C_4H_7NO_4 - 15H_2O$). Beide lösen sich leicht in Ammoniak und gehen, beim Kochen mit Baryt, in Asparaginsäure über. Der Körper $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ hält, unterhalb 100°, $12H_2O$ (GAUTIER, *Bl.* 38, 68); Verhalten gegen NH_3: GRIMAUX, *Bl.* 42, 158. GUARESCHI (*J.* 1876, 777) erhielt, bei gleicher Behandlung, den in Wasser unlöslichen Körper $C_8H_8N_2O_5$ und die in Wasser löslichen Körper $C_{12}H_{17}N_3O_{10}$ und $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$.

2. ***Rechtsasparaginsäure.*** *B.* Beim Kochen von Rechtsasparagin mit verd. HCl (PIUTTI, *B.* 19, 1694).

3. ***Inaktive Asparaginsäure (Asparacemsäure).*** *B.* Das saure Ammoniaksalz der Aepfelsäure, Fumar- oder Maleïnsäure wird auf 180—200° erhitzt und der Rückstand

(s. Fumarimid) mit Salzsäure gekocht (DESSAIGNES, *C. r.* 30, 324; 31, 432; WOLFF, *A.* 75, 293; PASTEUR, *A.* 82, 324). Entsteht auch schon durch 20 stündiges Erhitzen von Maleïnsäure oder Fumarsäure mit NH_3 auf 150° (ENGEL, *Bl.* 48, 98; 50, 150). Beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Salzsäure auf 170—180° (MICHAEL, WING, *B.* 17, 2984). Schon beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Wasser oder alkoholischem NH_3 auf 140—150° wird die inaktive Säure gebildet (ENGEL). Beim Behandeln des Hydroxylaminderivates des Oxalessigsäureesters $C_2H_5O.CO.C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (PIUTTI, *G.* 17, 521). Durch Zusammenbringen von Rechts- und Linksasparaginsäure (PIUTTI, *B.* 19, 1694). Bei mehrstündigem Erhitzen von + oder —Asparagin mit (2 Mol.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,107) auf 170—180° (PIUTTI, *G.* 17, 186). Beim Kochen von Aminosuccinimid mit Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 174). Der Diäthylester entsteht, neben Asparaginimid, bei 7—8 stündigem Erhitzen auf 100—105° von 10 g Maleïnsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit 40 g alkoholischem NH_3 (von 12%) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 226). Man verdunstet die vom Asparaginimid abfiltrirte Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die klare wässerige Lösung mit Aether aus. — Beim Behandeln von inaktiver Asparaginsäure (dargestellt durch Erhitzen von Linksasparagin mit HCl) mit Alkohol und HCl (PIUTTI, *G.* 18, 478). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol. — Das Hydrochlorid schmilzt unter Zersetzung bei 178—180°. — Kleine monokline Krystalle. 1 Thl. löst sich in 208 Thln. Wasser bei 13,5° (PASTEUR). 1 Thl. löst sich bei 5° in 224,5 Thln. Wasser und bei 7° in 238 Thln. (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 279). 100 g Wasser lösen bei t° mg Säure: $517 + 21,963.t - 0,165.t^2 + 0,0079.t^3$ (ENGEL). Eine gesättigte, wässerige Lösung der inaktiven Säure löst fast gar keine aktive Asparaginsäure (E.). Wird von salpetriger Säure in optisch-inaktive Aepfelsäure übergeführt. — Das Natriumsalz bildet monokline Krystalle; 100 Thle. H_2O lösen bei 12,5° 83,8 Thle. desselben. — $Pb.C_4H_5NO_4$. — $Cu.C_4H_5NO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Blaue Warzen (PIUTTI, *G.* 17, 521). — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. — $C_4H_7NO_4.HCl$. Monokline Krystalle (P.).

Diäthylester $C_4H_6NO_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 150—154° bei 25 mm (KÖRNER, MENOZZI). Löslich in verd. Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Beim Erhitzen mit wässerigem NH_3 auf 100° entsteht inaktives Asparagin.

Methylasparaginsäure $C_5H_9NO_4 + H_2O = \begin{matrix}NH(CH_3).CH.CO_2H\\ CH_2.CO_2H\end{matrix} + H_2O$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben Methylaminosuccindimethylamid $NH(C_2H_3).(CO.NH.CH_3)_2$, bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 105—110° von 12 g Maleïnsäurediäthylester (oder Fumarsäureester) mit 35 ccm einer alkoholischen Lösung von Methylamin (mit 25% Methylamin) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 426). Siehe auch s-Methylaminosuccindimethylamid. Der flüssige Diäthylester wird durch Mischen mit Aether von dem Dimethylamid getrennt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand über Vitriolöl stehen und wäscht den Rückstand mit alkoholfreiem Aether, wobei das Imid $N(CH_3).C_4H_3O_3.C_2H_5$ ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird mit verd. HCl, unter Abkühlen, geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den in den Aether übergegangenen Diäthylester verseift man durch Kochen mit Barytwasser. — Monokline (ARTINI, *G.* 19, 429) Pyramiden (aus Wasser). Schmilzt bei 122—123°; die bei 100° getrocknete Säure ist wasserfrei und schmilzt bei 178°. 100 Thle. Wasser lösen bei 21,2° 2,59 Thle. wasserfreier Säure. Inaktiv. Reagirt stark sauer. — $Ba(C_5H_8NO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol von 60%). — $C_5H_9NO_4.HNO_3$. Tafeln.

Monoäthylester $C_7H_{13}NO_4 = C_5H_8NO_4.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (K., M.). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181,5°.

Diäthylester $C_9H_{17}NO_4 = C_5H_7NO_4(C_2H_5)_2$ (K., M.). Sehr schwer löslich in Wasser. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht löslich in Wasser.

Imid $C_7H_{11}NO_3 = \overset{—N(CH_3)—}{CO—CH_2—CH}.CO_2.C_2H_5$ (?). *B.* Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf Maleïn- oder Fumarsäureester (s. Methylasparaginsäure (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 427). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

2,3-Diaminobernsteinsäure $C_4H_8N_2O_4 = CO_2H.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Dibrombernsteinsäure und alkoholischem NH_3 bei 100° (LEHRFELD, *B.* 14, 1817). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazindioxyweinsäure mit Natriumamalgam (TAFEL, *B.* 20, 247). — Krystallpulver. Schmilzt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol und Phenol.

Iminobernsteinsäureäthylester $C_6H_9NO_4 = NH\langle\begin{matrix}CH.CO_2H\\ CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Iminosuccinaminsäureäthylester in HCl (LEHRFELD, *B.* 14, 1822; HELL, POLIAKOW, *B.*

25, 646). — Kleine, bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. — K.Ā. Krystallpulver (L.).

Bromaminobernsteinsäure $C_4H_6BrNO_4 = C_2H_2Br(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäure (CLAUS, *B.* 15, 1850). — Kleine, sternförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Ag_2.Ā. Niederschlag, aus einem Krystallpulver bestehend.

4. *α-Aminoisobernsteinsäure* $CH_3.C(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Amids dieser Säure mit 1 Mol. Aetzbaryt, so lange noch NH_3 entweicht, dann fällt man den gelösten Baryt genau durch H_2SO_4 aus und verdunstet die Lösung im Vakuum über H_2SO_4 (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 429). — Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 236 Thle. Fast unlöslich in Alkohol. Optisch inaktiv. Reagirt stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Alanin. Geht, durch Erhitzen mit NH_3 auf 105°, in α-Aminoisosuccinaminsäure über. — $NH_4.C_4H_6NO_4$. Glasglänzende, prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.C_4H_6NO_4 + H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,1° 26 Thle. Krystallisirt aus verdünnten, kalten Lösungen mit $4H_2O$ in grofsen, durchsichtigen Prismen. — $K.C_4H_6NO_4$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_4H_6NO_4)_2 + 3H_2O$. Kleine Prismen. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Ca(C_4H_6NO_4)_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,056 Thle. — Ba.$\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 4,72 Thle. — Cd.$\bar{A}_2$. Kleine Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,5° 0,33 Thle. — Zn.$\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine durchsichtige Prismen. — Pb.$\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Niederschlag. Löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln. — $Cu(C_4H_6NO_2)_2 + 5H_2O$. Grofse, blaue Prismen. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. — $Cu.C_4H_5NO_4 + H_2O$. Sehr feine, blaue Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_4H_7NO_4.HCl$. Grofse, durchsichtige Tafeln. Wird von Wasser zersetzt. — $C_4H_7NO_4.HNO_3 + H_2O$. Lange Prismen. — $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$. Grofse, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_5H_9NO_4 = C_4H_6NO_4.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 439). — Nadeln (aus Holzgeist). Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Holzgeist.

Trimethylaminoisobernsteinsäure. Beim Behandeln von α-Aminoisobernsteinsäure mit KOH und CH_3J entsteht das Salz $JN(CH_3)_3.C_4H_3O_4.K_2 + 7H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 438). Dasselbe ist wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Cl.N(CH_3)_3.C_4H_5O_4.AuCl_3$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus HCl in gelben Prismen.

3. Amino-Normalbrenzweinsäure (Glutaminsäure) $C_5H_9NO_4 = CO_2H.C_2H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *V.* Das Amid dieser Säure findet sich im Runkelrübensaft (SCHULZE, *B.* 10, 85; SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 312). Daher auch in Runkelrübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 2, 296). In gleicher Verbindungsform in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 20, 391) und in Wickenkeimlingen (GORUP, *B.* 10, 780). — *B.* Beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verdünnter Schwefelsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 93 und 286). Beim Kochen von Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür (aber nicht mit Schwefelsäure) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 157). Aus α-Nitrosoglutarsäure mit Sn + HCl (WOLFF, *A.* 260, 119). — *D.* Man kocht 1 Thl. Mucedin (den in Alkohol von 82% löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes) (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 288) mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser 20—24 Stunden lang am Kühler. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und auf $^2/_3$ eingedampft. Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, die überschüssige Oxalsäure durch $PbCO_3$ und das Blei endlich durch H_2S. Beim Eindampfen krystallisirt erst Tyrosin, dann Glutaminsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 286; 1868, 528). Ausbeute: 25—30% (RITTHAUSEN, KREUSLER, *J. pr.* [2] 3, 314). — 500 g fettfreies Caseïn werden mit $1^1/_2$ l reiner (gewöhnlicher) Salzsäure übergossen, dazu 375 g krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und das Gemenge drei Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das zehnfache Vol. Wasser hinzugefügt, das Zinn durch H_2S ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach zwei Tagen abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure werden abgesogen (HLASIWETZ, HABERMANN).

Die aus Albuminaten dargestellte Säure bildet rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrische Krystalle (RATH, *J. pr.* 107, 232; OEBBEKE, *B.* 17, 1725); schmilzt unter Zersetzung bei 202—202,5° (SCHULZE, BOSSHARD); 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser von 16°; in 302 Thln. 32procentigem und in 1500 Thln. 80procentigem Alkohol. Ist in wässeriger und saurer Lösung rechtsdrehend, die neutralen Salze sind linksdrehend (SCHEIBLER, *B.* 17,

1728). Für die wässerige Lösung der Glutaminsäure ist bei p = 2 und t = 21° $[\alpha]_D$ = +10,2°. Für salzsaure Glutaminsäure bei p = 4 und t = 21° ist $[\alpha]_D$ = +20,4°; für $C_5H_9NO_4.HNO_3$ ist, bei p = 2 und t = 22°, $[\alpha]_D$ = = 29,9°; für $Ca.C_5H_7NO_4$ bei p = 5 und t = 22° ist $[\alpha]_D$ = —3,7°. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird die Glutaminsäure inaktiv; in Berührung mit dem Pilz Penicillium glaucum wird die inaktive Glutaminsäure aktiv; sie dreht dann, in salzsaurer Lösung, um ebenso viel nach links, wie die gewöhnliche Glutaminsäure nach rechts. Diese linksdrehende Glutaminsäure zeigt das gleiche Ansehen und Verhalten wie die gewöhnliche (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 143). Von der inaktiven Säure löst sich 1 Thl. in 59,1 Thln. Wasser bei 17° (SCHULZE, *H.* 9, 256). Die inaktive (aus α-Nitrosoglutarsäure dargestellte) Säure schmilzt, unter Zersetzung, bei 198° (WOLFF). Sie krystallisirt auch rhombisch (LINCK, *A.* 260, 123), löst sich bei 20° in 66,7 Thln. Wasser und schwer in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn. Glutaminsäure reducirt nicht die alkalische Kupferlösung (HOFMEISTER, *A.* 189, 14). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 489. Zerfällt bei 180—190° in Wasser und die einbasische Pyroglutaminsäure $C_5H_7NO_3$, welche, bei weiterem Erhitzen, in CO_2 und Pyrrol gespalten wird. Durch Erhitzen auf 150° entsteht eine isomere Säure $C_5H_7NO_2$. Wird von konc. HJ bei 220° in Buttersäure, CO_2 und NH_3 zerlegt (KWISDA, *M.* 12, 426.

Salze: HABERMANN, *A.* 179, 248. — $(NH_4)_2.C_5H_7NO_4$. Geht, beim Trocknen bei 110—115°, in $NH_4.C_5H_8NO_4$ über. — $Na.C_5H_8NO_4$. — $Ca(C_5H_8NO_4)_2$ (bei 120°). — Ba$(C_5H_8NO_4)_2$. Emailartig (REBOUL); — $Ba.C_5H_7NO_4 + 6H_2O$. *D.* Kaltgesättigte Glutaminlösung wird mit (1 Mol.) Barytwasser versetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Wawellitartige Nadelgruppen (charakt.). — $Cu.C_5H_7NO_4 + 2^1/_2H_2O$. Blaue Krystalle. Löslich in 3400 Thln. kaltem und 400 Thln. kochendem Wasser (HOFMEISTER). Das Salz der inaktiven Säure bedarf über 1000 Thle. siedenden Wassers zur Lösung (W.). Hält $2H_2O$ und $3H_2O$ (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 314; *H.* 10, 144). Eine alkalische Glutaminlösung löst $^1/_2$ Mol. CuO. — $Ag_2.C_5H_7NO_4$ (bei 100°) sandiger Niederschlag.

$HCl.C_5H_9NO_4$ (bei 100°). Trikline (BECKE; LINCK, *A.* 260, 121) Tafeln. Sehr schwer löslich in kalter koncentrirter Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN). Schmilzt gegen 193°, dabei in seine Komponenten zerfallend (WOLFF). Sehr leicht löslich in Wasser. — HBr. $C_5H_9NO_4$. Rhombische Krystalle.

Aethylester $C_5H_8NO_4.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure, Alkohol und Salzsäure und Zerlegen der gebildeten salzsauren Verbindung mit Silberoxyd (HABERMANN). — Krystallschuppen. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150°, Glutimid.

Anhydrid $C_5H_7NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Glutaminsäure auf 150—160° (MENOZZI, APPIANI, *G.* 22 [2] 105). — Trimetrische (ARTINI, *G.* 22 [2] 107) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160—161°. 1 Thl. löst sich bei 13° in 2,1 Thln. Wasser. Für die Lösung von 3,61 g in 20 ccm Wasser ist bei 14° $[\alpha]_D$ = —6,09°. Wandelt sich bei 180° in Pyroglutaminsäure um. Beim Kochen mit Baryt entsteht Glutaminsäure.

Pyroglutaminsäure (**Pyrrolidoncarbonsäure**) $C_5H_7NO_3 = CO_2H.\overline{CH.C_2H_4.CO.NH}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Glutaminsäure auf 180—190° (HAITINGER, *M.* 3, 228; ANDERLINI, *G.* 19, 100). — Monokline (NEGRI, G. 19, 101) hemimorphe Prismen. Schmelzp.: 182 bis 183°. 1 Thl. löst sich bei 13,5° in 19 Thln. Wasser (MENOZZI, APPIANI, *G.* 22 [2] 107). Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Pyrrol. — Ag.Ā. Krystallinisch. Schmelzp.: 176 bis 180°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$. *B.* Entsteht, neben Glutaminsäure, beim Kochen von Albumin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, *B.* 8, 643).

G. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

I. Säuren $C_4H_5NO_4$.

1. ***Aminomaleïnsäure*** $C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Chlormaleïnsäureester (aus Weinsäure dargestellt) mit (2 Mol.) alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 151). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Esters oder des leichter darstellbaren Aminomaleaminsäureesters mit alkoholischem Kali, Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. — Sehr zerfliefsliche Krystallmasse. Schmelzp.: 180—182°. — $Ag_2.C_4H_3NO_4$. Dicker, gelblicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Diäthylester $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_3NO_4(C_2H_5)_2$. Kurze, dicke Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 100° (CL., V.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. *Aminoäthylendicarbonsäure* $NH_2.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_3NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Scheidet sich aus, neben Malonsäureamid, bei 14tägigem Stehen von Dicarboxylglutakonsäuretetráthylester mit konc. wässerigem NH_3 (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 59, 747). Erhitzt man dabei auf 100°, so entsteht wesentlich Malonsäureamid. Entsteht auch aus Benzyldicarboxylglutakonsäuretetráthylester und konc. NH_3 (R., M.). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit (2 Mol.) Barytwasser, in NH_3 und Oxyäthylendicarbonsäure.

2. β-Aminoglutakonsäure, 3-Amino-2-Pentendisäure $C_5H_7NO_4 = NH_2.C\langle{CH_2.CO_2H \atop CH.CO_2H}$.

Diäthylester $C_9H_{15}NO_4 = C_4H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Vol.) Acetondicarbonsäurediäthylester mit (2 Vol.) bei 0° gesättigtem, alkoholischem NH_3 (EMERY, *B.* 23, 3762). — Dickes Oel. Siedep.: 157—158° bei 12—13 mm; spec. Gew. = 1,1117 bei 20°/4°.

β-Isobutylaminoglutakonsäurediäthylester $C_{13}H_{23}NO_4 = NH(C_4H_9).C\langle{CH_2.CO_2.C_2H_5 \atop CH.CO_2.C_2H_5}$. *B.* Bei 3tägigem Stehen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Isobutylamin (EMERY, *B.* 23, 3763). — Oel. Siedep.: 181—182° bei 17 mm; spec. Gew. = 1,02725 bei 20°/4°.

3. α-Aminoäthylidenbernsteinsäure, 2-Amino-2-Pentensäure(5)-3-Methylsäure

$C_6H_9NO_4 = CH_3.C(NH_2):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{17}NO_4 = C_6H_7NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen in der Kälte von 1 Vol. Acetbernsteinsäurediäthylester mit 2 Vol. absol. Alkohol, der bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt ist (EMERY, *A.* 260, 140; vgl. CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3058). Man verdunstet die Lösung an der Luft. — Trimetrische (MILCH, *A.* 260, 141) Säulen. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in CS_2. Zerfällt bei 150° in Alkohol und den Körper $C_8H_{11}NO_3$.

Acetylderivat $C_{12}H_{19}NO_5$. *B.* Aus dem Ester $C_{10}H_{17}NO_4$ und Essigsäureanhydrid bei 155° (EMERY). — Flüssig. Siedep.: 175—176° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,12873 bei 20°/4°.

Verbindung $C_8H_{11}NO_3 = CO\langle{CH_2.C.CO_2.C_2H_5 \atop NH.\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Aminoäthylidenbernsteinsäurediäthylester auf 145—150° (EMERY, *A.* 260, 144). $C_6H_7NO_4(C_2H_5)_2 = C_8H_{11}NO_3 + C_2H_5OH$. — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 133—134°; Siedep.: 195° bei 12 mm. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und CS_2. Liefert mit Natriumäthylat ein Natriumsalz.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 160° ein **Acetylderivat** $C_{10}H_{13}NO_4 = C_8H_{10}NO_3.C_2H_3O$, das, aus Aether (worin es schwer löslich ist), als Krystallpulver ausfällt und bei 141—142° schmilzt.

Verbindung $C_9H_{13}NO_3 = CO\langle{CH_2 \quad C.CO_2.C_2H_5 \atop N(CH_3).\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Acetbernsteinsäureester mit Methylamin und Destillation des Produktes (EMERY, *A.* 260, 146). — Nädelchen. Schmelzp.: 42°; Siedep.: 160° bei 11 mm. Sehr leicht löslich in Aether und CS_2.

Verbindung $C_{10}H_{15}NO_3 = CO\langle{CH_2 — C.CO_2.C_2H_5 \atop N(C_2H_5).\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Aus Acetbernsteinsäureester mit Aethylamin u. s. w. (EMERY, *A.* 260, 148). — Nadeln. Schmelzp.: 75—76°; Siedep.: 165° bei 14 mm.

Verbindung $C_{11}H_{17}NO_3 = CO\langle{CH_2 \quad C.CO_2.C_2H_5 \atop N(C_3H_7).\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Aus Acetbernsteinsäureester und Propylamin u. s. w. (EMERY, *A.* 260, 148). — Nadeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 172° bei 14—15 mm.

Verbindung $C_{12}H_{19}NO_3 = CO\langle{CH_2 - C.CO_2.C_2H_5 \atop N(C_4H_9).\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Aus Acetbernsteinsäureester und Isobutylamin u. s. w. (E., *A.* 260, 150). — Nadeln. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 175° bei 15 mm.

Verbindung $C_{13}H_{21}NO_3 = CO\langle{CH_2 — C.CO_2.C_2H_5 \atop N(C_5H_{11}).\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Aus Acetbernsteinsäureester, Isoamylamin u. s. w. (E., *A.* 260, 150). — Blättchen. Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 188° bei 16 mm.

4. Säure $C_7H_{11}NO_4$.

Verbindung $C_9H_{13}NO_3 = CO\langle\begin{matrix} C\,.\,CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 \\ \| \\ NH.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 2tägigem Stehen von α-Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem NH_3 (EMERY, *A.* 260, 151). — Kleine Prismem (aus Essigäther). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in Essigäther.

H. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

Aminomethylenglutakonsäure, 2[1]-Aminomethylen-3-Pentendisäure $C_6H_7NO_4 = CO_2H.CH:CH.C(:CH.NH_2).CO_2H$. **Dimethylester** $C_8H_{11}NO_4 = C_6H_5NO_4(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer konc. alkoholischen Lösung von Oxymethylenglutakonsäuretrimethylester $(CO_2.CH_3).CH:CH.C(CO_2.CH_3):CH.OCH_3$ mit 3 Thln. konc. NH_3 (PECHMANN, *A.* 273, 176). — Glänzende, flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 140—141°.

Methylaminomethylenglutakonsäuredimethylester $C_9H_{13}NO_4 = (CO_2.CH_3).CH:CH.C(CO_2.CH_3):CH:NH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer konc. alkoholischen Lösung von Oxymethylenglutakonsäure-Di- oder Trimethylester mit konc. $NH_2.CH_3$ (PECHMANN, *A.* 273, 177). — Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 143—144°.

I. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. Aminocitramalsäure $C_5H_9NO_5 = NH_2.C_3H_4(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Man sättigt eine konc. Lösung von Oxycitrakonsäure in wässerigem NH_3 bei 0° mit Ammoniakgas, fügt konc. alkoholisches Ammoniak bis zur beginnenden Trübung hinzu und erhitzt 5 Stunden lang auf 100° (MELIKOW, FELDMANN, *A.* 253, 92). — Monokline (?) Prismen (aus Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 31 Thle. Säure. Fast unlöslich in heifsem Alkohol. Reagirt sauer. — $C_5H_9NO_5.HCl$. Schiefe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 100°. — $Ca(C_5H_8NO_5)_2$. Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph.

2. Die S. 1008 beschriebene **Mesitylsäure** $C_8H_{13}NO_3$ ist vielleicht als Iminoderivat einer Säure $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$ zu betrachten.

2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäure $C_8H_{13}NO_3 = C_2H_5.N\langle\begin{matrix} C(CH_3,CO_2H).CH_2 \\ CO\text{———}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Mol. von Lävulinsäuremethylester, wasserfreier Blausäure und Aethylamin (gelöst in absol. Alkohol) (KÜHLING, *B.* 23, 709). — Kurze Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, schwer in kaltem Benzol.

K. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Aminokomensäure $C_6H_7NO_6 = C_5H(NH_2)O_2(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Nitrokomensäureester mit Zinn und Salzsäure (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 281). — Feine, seideglänzende Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die durch mehr Eisenchlorid roth wird und zuletzt verschwindet. — $C_6H_7NO_6.HCl + 3H_2O$. Glimmerartige Schuppen. Wird von kaltem Wasser in HCl und Aminokomensäure zerlegt. Verliert bei 110° das Krystallwasser und alle Salzsäure.

XXXIX. Cyansäuren.

Die cyanirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch Umsetzung mit KCN. Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine besondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in NH_3 und zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. $C_nH_{2n}(CN).CO_2H + 2H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + NH_3$. Dieselben können daher als Halbnitrile dieser Säuren aufge-

fasst werden. Ist das Cyan der Cyansäuren an ein wasserstoffhaltiges Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen, bei der Wechselwirkung von gebromten Säureestern und KCN, auch noch Cyanderivate von zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich wenn man überschüssiges KCN anwendet und längere Zeit (mit Alkohol) kocht (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, Ж. 21, 175). I. $CH_2Br.CO_2.C_2H_5 + KCN = CH_2(CN).CH_2.C_2H_5 + KBr$. — II. $CH_2(.CN).CO_2.C_2H_5 + KCN + CH_2Br.CO_2.C_2H_5 = CH(CN)K.CO_2.C_2H_5 + CH_2Br.CO_2.C_2H_5 + HCN =$ $\begin{matrix} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CH(CN).CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + KBr + HCN$.

A. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

I. Cyanameisensäure (Cyankohlensäure) $C_2HNO_2 = CN.CO_2H$.

Nur die Ester dieser Säure existiren. Sie entstehen aus den Estern der Oxaminsäure durch Wasserentziehung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$. Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit H_2S verbinden und durch Wasser in Alkohole, CO_2 und HCN zerfallen.

Methylester $C_3H_3NO_2 = C_2NO_2.CH_3$. Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 100—101° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 199).

Aethylester $C_4H_5NO_2 = C_2NO_2.C_2H_5$. *D.* Man destillirt gleiche Theile Oxamethan $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$ und P_2O_5. — Gleiche Moleküle Oxamethan und PCl_5 werden gemischt, die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Ligroïn zugegeben. Der gefällte Niederschlag $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$ wird gepresst, getrocknet und destillirt (WALLACH, *A.* 184, 12). — Siedep.: 115—116° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 198). Spec. Gew. = 1,0139 (HENRY, *Bl.* 46, 62). Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol, CNH und CO_2. Mit kalter, koncentrirter Salzsäure in Berührung, tritt Zerlegung in NH_4Cl, $C_2H_5.OH$ und Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $CN.CO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_4.CN + NH_2.CO.OC_2H_5$ (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig koncentrirte Salzsäure zu Aminoessigsäure reducirt. Wird der Ester mit trockenem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann auf 100° erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über.

Isobutylester $C_6H_9NO_2 = C_2NO_2C_4H_9$. Siedep.: 146° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

Allylester $C_5H_5NO_2 = C_2NO_2.C_3H_5$. *B.* Aus Allylalkoholcyanid und rauchender Salzsäure, in der Kälte (WAGNER, TOLLENS, *B.* 5, 1045). — Siedep.: 135°. Zerfällt, durch überschüssige Salzsäure, in Oxamid und Allylchlorid.

Paracyanameisensäure $(CN.CO_2H)_x$. Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn Cyanameisensäureäthylester mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann, im Rohr, einige Stunden auf 100° erhitzt wird (WEDDIGE, *J. pr.* [2], 10, 208).

Paracyanameisensäureäthylester krystallisirt (aus reinem Alkohol) in kleinen Nadeln, aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Nicht destillirbar und nicht sublimirbar. Koncentrirte Mineralsäuren oder kochende Alkalien zerlegen den Ester in Alkohol, NH_3 und Oxalsäure Liefert, beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5, ein polymeres Trichloracetonitril.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge, in der Kälte, so entsteht das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure gefällt werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Schmilzt über 250° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_3 und Oxalsäure. — $(K.C_2NO_2)_x$. Lange Nadeln; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in NH_3 und daraus durch HNO_3 fällbar.

Methylester $(CN.CO_2.CH_3)_x$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J, oder aus Cyanameisensäuremethylester und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 214).

Isobutylester $(CN.CO_2.C_4H_9)_x$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 158° (WEDDIGE).

2. Cyanessigsäuren $C_3H_3NO_2$.

1. ***Säure*** $CN.CH_2.CO_2H$. *B.* Chloressigester setzt sich, beim Kochen mit Cyankaliumlösung, um in KCl und Cyanessigester (KOLBE; MÜLLER, *A.* 131, 348, 350). Beim Schmelzen von α- oder β-Oximinobernsteinsäure (CRAMER, *B.* 24, 1207). $CO_2H.C(N.OH).CH_2.CO_2H = C_3H_3NO_2 + CO_2 + H_2O$. — *D.* 250 g Chloressigsäureäthylester werden mit

300 g KCN und 1200 g H_2O so lange gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist. Die Lösung wird genau neutralisirt, im Wasserbade koncentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit $PbCO_3$ geschüttelt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann vorsichtig koncentrirt (MEVES, *A.* 143, 201). — Krystallisirt; Schmelzp.: 55° (HOFF, *J.* 1875, 528); 65—66° (HENRY, *Soc.* 52, 797). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 178. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Acetonitril. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Brom wirkt, bei gelindem Erwärmen, auf wässerige Cyanessigsäure ein und bildet CO_2, HBr und Dibromacetonitril. Daneben entstehen $CHBr_3$ und NH_4Br (HOFF, *B.* 7, 1383 und 1571). Durch Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, resp. in NH_3 und Ameisensäure (WHEELER, *Z.* 1867, 69). Liefert mit NH_3O die Verbindung $C_3H_7N_3O_3$.

Salze: MEVES, *A.* 143, 101. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $K.C_3H_2NO_2$. Zerfließlich. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallisirt schwer. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle. — $Hg.\bar{A}_2.2HgO$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $Hg(NO_3)_2$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Spießige Krystalle. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (ENGEL, *Bl.* 44, 425). — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine grüne Nadeln; in Wasser weniger löslich als die anderen Salze. — $Ag.\bar{A}$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_5H_7NO_2 = C_3H_2NO_2.C_2H_5$. Siedep.: 207° (HOFF, *J.* 1874, 561). Spec. Gew. = 1,0664 (HENRY, *Bl.* 46, 62). Leicht löslich in Ammoniak. — $Na.C_5H_6NO_2$. *B.* Aus dem Aethylester (11 g), gelöst in dem gleichen Vol. absol. Alkohol, und Natriumäthylat (2,3 g Natrium, 30 g absol. Alkohol) (HALLER, *A. ch.* [6] 16, 426). — Fast unlöslich in absol. Alkohol; wird durch Wasser zersetzt.

Chlorid $CH_2(CN).COCl$. *B.* Aus Cyanessigsäure und PCl_5 (MULDER, *Bl.* 29, 533).

Bromid $CH_2(CN).COBr$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Bromessigsäurecyanid, aus gebromtem Acetylbromid und AgCN bei 100° (HÜBNER, *A.* 131, 66). — Nadeln, dem regulären System angehörend. Schwerer löslich in Aether (oder $CHCl_3$) als die isomere Verbindung. Zerfällt, mit Wasser, in HBr und Cyanessigsäure.

Dicyanessigsäureäthylester $C_6H_6N_2O_2 = CH(CN)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigäther und CNCl (HALLER, *B.* 23 [2] 567). — Krystalle. — $Cu(C_6H_5N_2O_2)_2 + 3H_2O$. Röthlichgelbe Fällung.

Chlorcyanessigsäure $CN.CHCl.CO_2H$. **Aethylester** $C_5H_6ClNO_2 = C_3HClNO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Cyanessigsäureäthylester (HENRY, *Soc.* 52, 797). — Siedep.: 190°. Riecht stechend nach Chlorpikrin.

Bromcyanessigsäure $C_3H_2BrNO_2 = CHBr(CN).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromessigsäure mit alkoholischem KCN (PETRIEW, *Ж.* 10, 160). — Flüssig. Geht, beim Kochen mit Aetzkali, in Tartronsäure $C_3H_4O_5$ über.

Säuren $C_3H_2N_2O_3$.

a. ***Furazancarbonsäure (Syn-Azoxazolcarbonsäure)*** $O\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:C.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer heißen Lösung von 20 g $KMnO_4$ in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus 2 g Furazanpropionsäure $O\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:C.C_2H_4.CO_2H\end{matrix}\right.$, 100 ccm H_2O und 20 g Vitriolöl (WOLFF, GANS, *B.* 24, 1167). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. — Große, atlasglänzende Blätter oder Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem $CHCl_3$ und Benzol, wenig in CS_2 und Ligroïn. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Natronlauge, dabei sofort in Nitrosocyanessigsäure übergehend. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln.

b. ***Nitrosocyanessigsäure*** $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O = CN.CH(NO).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Furazancarbonsäure in Natronlauge (WOLFF, GANS, *B.* 24, 1169). Man übersättigt, nach einigen Stunden, mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Man lässt 1 Thl. $\alpha\alpha$- oder $\beta\beta$-Dioximinobernsteinsäure 1—2 Tage lang mit 4 Thln. Acetylchlorid stehen, verjagt dann das überschüssige Acetylchlorid und löst den Rückstand in Natron. Nach einiger Zeit säuert man die Lösung an und schüttelt mit Aether aus (SÖDERBAUM, *B.* 24, 1231, 1989). — Prismen (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung bei 103°. Die im Vakuum entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 129°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwer in CS_2, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Elektrisches Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 11. Wird von kochender Kalilauge in NH_3 und Nitrosomalonsäure zerlegt. — $Ca.C_3N_2O_3 + 7H_2O$. Täfelchen. — $Cu.C_3N_2O_3 + 4H_2O$. Täfelchen. Ziemlich schwer

löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_3HN_2O_3$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus der Säure mit $AgNO_3$. — $Ag_2.C_3N_2O_3$. Niederschlag, erhalten aus dem Calciumsalz mit $AgNO_3$.

Methylester $C_4H_4N_2O_3 = C_3HN_2O_3.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (MÜLLER, *B.* 24 [2] 595). — Tafeln. Schmelzp.: 119°. — $Na.C_4H_3N_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Prismen.

Aethylester $C_5H_6N_2O_3 = C_3HN_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester, C_2H_5ONa und Isoamylnitrit (MÜLLER, *B.* 24 [2] 595). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 127 bis 128°. — $Na.C_5H_5N_2O_3 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

Methenylamidoximacethydroxamsäure $C_3H_7N_3O_3 = NH_2.C(:N.OH).CH_2.CO.NH.OH$. *B.* Bei 3—4stündigem Erwärmen auf 40° von (30 g) Cyanessigsäureäthylester, (40 g) $NH_3O.HCl$ und (82,3 g) Soda (und verd. Alkohol) (MODEEN, *B.* 24, 3438). — Prismen (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich gegen 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2. ***Isocyanessigsäure*** C ⋮ N.$CH_2.CO_2H$. *V.* In der Kröte (CALMELS, *Bl.* 42, 266). — *B.* Aus Bromessigsäure und AgCN oder aus Aminoessigsäure mit $CHCl_3$ und Kali (CALMELS). — Riecht unangenehm. Verflüchtigt sich langsam im Vakuum. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien und auch schon an der Luft, in Ameisensäure und Aminoessigsäure. Das Kaliumsalz entwickelt beim Erwärmen Isoacetonitril $CH_3.NC$. Sehr giftig.

3. Säuren $C_4H_5NO_2$.

1. ***Cyanpropionsäure*** $C_2H_4(CN).CO_2H + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Wolle durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (WANKLYN, COOPER, *Phil. Mag.* [1879] [5] 7, 356). — *D.* Man erhitzt 100 g Berliner Wolle mit 300 g KHO und 1 l Wasser im Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung noch 1 l Wasser und dann allmählich 400 g $KMnO_4$ hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat nahezu mit H_2SO_4 und verdunstet. Aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat fällt man, durch wenig Alkohol, Kaliumoxalat. Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g Schwefelsäure vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol (84%) zugegeben. Die alkoholische Lösung der freien Säure übersättigt man schwach mit Baryt, verdunstet zur Trockene, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt das Baryumsalz durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (84%) aus. — Amorph, gelb, erweicht bei 100°. Ist bei 140° wasserfrei. Zersetzt sich oberhalb 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamäleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt, beim Glühen mit Aetzkali, in Oxalsäure und Aethylamin. Reagirt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $K.\bar{C_4H_4NO_2} + 5H_2O$. Fest, durchsichtig. Hält bei 190° noch $1H_2O$ zurück. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässerigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Farbloses Pulver. Verliert bei 160—170° $1H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Alkohol (40%). — $Ba(C_4H_4NO_2)_2 + Ba(OH)_2 + 3H_2O$ (bei 115°). *B.* Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Barythydrat und Alkohol (84%). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Weifser Niederschlag. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_4 H_2O$ (bei 100°). Niederschlag. — $2Ag.\bar{A} + Ag(OH) + H_2O$ (bei 100°). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

2. ***α-Cyanpropionsäure*** $CH_3.CH(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben s-Dimethylcyanbern- steinsäureäthylester, bei sechsstündigem Kochen von (258 g) α-Brompropionsäureäthylester mit (96 g) KCN (von 96—98%) und (130 g) absol. Alkohol (ZELINSKY, *B.* 21, 3162). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Propionitril und Chlorameisenester und Aether (E. MEYER, *J. pr.* [2] 38, 342).

Aethylester $C_6H_9NO_2 = C_4H_4NO_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (ZELINSKY). — Flüssig. Siedep.: 197—198°; spec. Gew. = 1,0275 bei 24,5°.

Cyanpropionsäureäthylesterhydrocyanid $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3.CH(CO_2.C_2H_5).CN.HCN$ (?). *B.* Entsteht, neben Cyanpropionsäureester und Cyandimethylbernsteinsäureester, bei längerem Kochen von α-Brompropionsäureester mit überschüssigem KCN und Alkohol (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *Ж.* 21, 163). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°; siedet nicht unzersetzt bei 240°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Perchlorcyanpropionsäure (?), **Chlorazosuccsäure** $C_4HCl_4NO_2 = CCl_2(CN).CCl_2.CO_2H$ (?). *B.* Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniaksalz sersetzt sich bei 100° unter Abscheidung von CO_2 und NH_4Cl. Es hinterbleibt das Amid $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$. Dasselbe krystallisirt in Nadeln; schmilzt bei 86—87°. Löst sich sehr wenig in kaltem,

leicht in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali, erst beim Kochen, Ammoniak.

3. *α-Isocyanpropionsäure* $CH_3.CH(NC).CO_2H$. *V.* Findet sich in Form eines lecithinartigen Körpers im Wassermolch (Triton cristatus) (CALMELS, *Bl.* 42, 266). Dieser Körper kann leicht in Isocyanpropionsäure und ein Dioleïn gespalten werden. — Zerfällt in Alanin und Ameisensäure. Sehr giftig.

4. *Methylcyanessigsäure* $CN.CH(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_6H_9NO_2 = C_4H_4NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus $CN.CHNa.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Cyanessigsäureäthylester) und Methyljodid (HENRY, *Soc.* 52, 796). — Siedep.: 194°.

4. Cyanbuttersäure $C_5H_7NO_2 = CH_3.CH_2.CH(CN).CO_2H$.

Der **Aethylester der normalen** *α*-**Cyanbuttersäure** wird aus *α*-Brombuttersäureester, Alkohol und $Hg(CN)_2.2KCN$ bei 130° erhalten (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 330). Entsteht auch aus dem Natriumsalz des Cyanessigsäureäthylesters und C_2H_5J (HENRY, *Bl.* 48, 656). — Der Aethylester $C_5H_6NO_2.C_2H_5$ ist flüssig; siedet bei 208,4—209,4° (kor.) fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,009 bei 0°. Zerfällt, mit Salzsäure bei 100°, in NH_4Cl, C_2H_5Cl und Isopyroweinsäure.

Bromcyanbuttersäure $C_5H_6BrNO_2 = CH_3.CH_2.CBr(CN).CO_2H$ (?). *B.* Der Aethylester der zweifachgbromten Buttersäure wird mit wässerigem Cyankalium gekocht. Man säuert mit Salzsäure an, verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (WERIGO, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. Geht, beim Kochen mit Kali, in eine Säure $C_5H_8O_5$ über.

Nitrosocyanbuttersäure $C_5H_6N_2O_3 = CN.C(N.OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer Lösung der isomeren Furazanpropionsäure in Natronlauge oder NH_3 (WOLFF, *A.* 260, 107). Man säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Große, glänzende Prismen (aus Aether + Benzol). Schmelzp.: 87°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Erwärmt man die Säure 1—2 Minuten lang mit einigen Tropfen Vitriolöl auf 60° und giebt dann vorsichtig Wasser hinzu, so entsteht eine Blaufärbung. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Nitrosoglutarsäure. Verbindet sich direkt mit Hydroxylamin. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

Amidoxim $C_5H_9N_3O_4 = NH_2.C(N.OH).C(N.OH).C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Nitrosocyanbuttersäure und NH_3O (WOLFF, *A.* 260, 110). — Spitze Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Löst sich in kochender, verd. HCl mit tiefrother Farbe, die durch Alkalien in Blau übergeht.

5. Cyanvaleriansäure $C_6H_9NO_2$.

1. *α-Cyanvaleriansäure* $C_3H_7.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{13}NO_2 = C_6H_8NO_2.C_2H_5$. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 0,9822 (HENRY, *J.* 1889, 638).

2. *γ-Cyanvaleriansäure* $CH_3.CH(CN).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 2—3stündigem Erhitzen von 10 g des Anhydrids der *γ*-Oxyvaleriansäure mit 8 g KCN auf 280—290° (W. WISLICENUS, *A.* 233, 113). $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO$ (O) $+ KCN = CH_3.CH(CN).CH_2.CH_2.CO_2K$. Man löst das Produkt in Wasser, schüttelt mit Aether aus, säuert dann mit HCl an und schüttelt wieder mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—96°. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, schwerer in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und *α*-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$.

3. *α-Cyanisovaleriansäure* $(CH_3)_2CH.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{13}NO_2 = C_6H_8NO_2.C_2H_5$. Siedep.: 214°; spec. Gew. = 0,9864 bei 18,6° (HENRY, *J.* 1889, 638).

6. *α*-Cyanisobutylessigsäure $C_7H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CN).CO_2H$.

Aethylester $C_9H_{15}NO_2 = C_7H_{10}NO_2.C_2H_5$. Siedep.: 220—240° (HENRY, *J* 1889, 638).

7. *α*-Cyanpalmitinsäure $C_{17}H_{31}NO_2 = C_{14}H_{29}.CH(CN).CO_2H$.

B. Bei 4—5tägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von (60 g) *α*-Brompalmitinsäureäthylester mit einer

konc. wässerigen Lösung von (15 g) Cyankalium (von 98%) (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 989). — Seideglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 75—76°.

8. α-Cyanstearinsäure $C_{19}H_{35}NO_2 = C_{16}H_{33}.CH(CN).CO_2H$. *B.* Bei 5—6tägigem Kochen von (50 g) α-Bromstearinsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit der warmgesättigten Lösung von (14 g) KCN in Wasser (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2778). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 83,5°. Zerfällt bei 200—250° in Stearinsäurenitril und CO_2. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Unlöslich in Ligroïn. Alkoholisches Kali erzeugt erst Hexadekylenmalonaminsäure, dann Hexadekylenmalonsäure.

B. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Säuren $C_5H_5NO_2$.

1. α-*Cyancrotonsäure* (?) $C_4H_5(CN)O_2$. *B.* Man löst 2 Mol. KCN in wenig Wasser, fügt 1 Mol. α-Chlorcrotonsäure hinzu und so viel Alkohol, dass alles in Lösung geht. Nach 24 Stunden wird vom KCl abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten cyancrotonsaures Kalium (CLAUS, *A.* 191, 69). — Die freie Cyancrotonsäure scheint nicht zu existiren; an ihrer Stelle entsteht sofort Crotakonsäure $C_5H_6O_4$. — $K.C_5H_4NO_2$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_4NO_2$. Unbeständiger, klumpiger Niederschlag.

2. α-*Cyancrotonsäure* $CH_3.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Cyanessigsäure mit überschüssigem Aldehyd (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 768). — Zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 92°. Zerfällt gegen 95° in CO_2 und Crotonsäurenitril. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge entsteht Malonsäure.

3. β-*Cyancrotonsäure* $CH_3.C(CN):CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_7H_9NO_2 = C_5H_4NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Acetessigsäureäthylester mit salzsaurem Formamidin und (½ Mol.) Soda (in zehnprocentiger Lösung) (PINNER, *B.* 18, 2846). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH:CH.NH_2 = C_7H_9NO_2 + NH_3 + H_2O$. — Lange, breite, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 70—71°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2. α-Cyanallylessigsäure $C_6H_7NO_2 = CH_2:CH.CH_2.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{11}NO_2 = C_6H_6NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Cyanessigsäureäthylesters und Allyljodid (HENRY, *J.* 1889, 638). — Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,9980.

3. α-Cyannonensäure $C_{10}H_{15}NO_2 = C_6H_{13}.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Bei 60stündigem Kochen von 1 Mol. Cyanessigsäure mit 1 Mol. (1 Thl.) Oenanthol und (3 Thle.) Eisessig (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 770). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116—118°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4. Cyancampholsäure $C_{11}H_{17}NO_2 = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen durch Erhitzen von Cyancampher mit Alkoholen (oder Phenolen) und Natrium (MINGUIN, *Bl.* [3] 6, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 164°; $[\alpha]_D = +64,6°$. — $Na.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$.

C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

α-Cyanmilchsäure $C_4H_5NO_3 = CH_3.C(OH)(CN).CO_2H$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz $C_4H_4NO_3.K + C_2H_5.OH$, wenn man 1 Mol. Brenztraubensäure allmählich in wenig absol. Alkohol einträgt, in welchem 1 Mol. KCN suspendirt ist (BÖTTINGER, *B.* 14, 87). — Das Salz krystallisirt, löst sich schwer in kaltem Alkohol, zerfließt in Wasser. Schmelzp.: 151° (GERSON, *B.* 19, 2963). Beim Erwärmen mit $AgNO_3$ scheidet das Salz AgCN ab. Kalte, konc. HCl bewirkt Spaltung in HCN, Brenztraubensäure und Methyltartronaminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$.

D. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Cyanbrenztraubensäure $CN.CH_2.CO.CO_2H$. **Aethylester** $C_6H_7NO_3 = CN.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz $Na.C_6H_6NO_3$ entsteht bei allmählichem Eintragen von 5 g frisch bereitetem, gepulvertem Natriumäthylat in ein Gemisch aus 15 g Oxaläther, 4 g Acetonitril und 65 g absol. Aether (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 376). Man erwärmt schliefslich auf 40° und lässt einen Tag lang stehen. — Das Natriumsalz ist krystallinisch. — $Ag.C_6H_6N_6O_3$. Niederschlag.

Oxim $C_6H_8N_2O_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes $Na.C_6H_6NO_3$ mit $NH_3O.HCl$ (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 379). — Lange Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 104°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in absol. Alkohol und in heifsem Wasser. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, das **Acetylderivat** $C_8H_{10}N_2O_4 = C_6H_7N_2O_3.C_2H_3O$ (Prismen, Schmelzp.: 146°; leicht löslich in Alkohol und Aether).

2. Cyanacetessigsäure $C_5H_5NO_3$.

1. *α-Säure* $CH_3.CO.CH(CN).CO_2H$. **Methylester** $C_6H_7NO_3 = C_5H_4NO_3.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (s. d.) (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 17, 222). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 46,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Na.C_6H_6NO_3$. Seideglänzende Krystallbüschel (aus Alkohol). — $Ca(C_6H_6NO_3)_2 + 6H_2O$. Grofse, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Verwittert rasch an der Luft. — $Ba(C_6H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen.

Aethylester $C_7H_9NO_3 = CH_3.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 65 g Acetessigester und 10 g Natrium in 65 g absol. Alkohol, bis die Lösung neutral reagirt (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 17, 204). Man löst das Produkt in Aether, verjagt das freie Chlorcyan durch Einleiten von Luft, säuert dann mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Der in den Aether übergegangene Ester wird im Vakuum destillirt. Aus Cyanessigsäureester, Natriumäthylat und Acetylchlorid (HALLER, HELD). Das Kaliumsalz entsteht aus Chloracetessigester, KCN und Alkohol (JAMES, *A.* 240, 61; HALLER, HELD). $CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + 2KCN = CH_3.CO.C(CN)K.CO_2.C_2H_5 KCl + HCN$. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 26° und erstarrt schwierig. Siedepunkt: 119° bei 15—20 mm (H., H.). Spec. Gew. im flüssigen Zustande = 1,102 bei 19°. Unlöslich in Wasser. Chlor und Brom wirken substituirend. Sehr schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ lebhaft roth gefärbt. Reagirt stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, NH_3 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit NH_3 entstehen die Körper $C_5H_3(NH_2)NO_2.C_2H_5$ und $C_5HN_2O_2.C_2H_5$. Ebenso erzeugt Aethylamin die Körper $C_5H_3(NH.C_2H_5)NO_2.C_2H_5$ und $C_7H_5N_2O_2.C_2H_5$. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht ein Körper $C_8H_8N_2O$.

$Na.C_7H_8NO_3$. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., H.). — $K.C_7H_8NO_3$. Lange, bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). — $Ca(C_7H_8NO_3)_2 + 3H_2O$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol (H., H.). — $Ba(C_7H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Sehr feine Nädelchen. — $Pb(C_7H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Alkohol (von 60°) in Nadeln. Verliert bei 100° $1H_2O$. — $Ag.C_7H_8NO_3$. Käsiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

2. *γ-Säure* $CH_2(CN).CO.CH_2.CO_2H$. **Methylester** $C_6H_7NO_3 = C_5H_4NO_3.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 23, 160). — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 215—216°; 127—128° bei 20—30 mm. Wird durch $FeCl_3$ nur schwach gelblich gefärbt.

Aethylester $C_7H_9NO_3 = C_5H_4NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chloracetessigsäureester, gelöst in absol. Aether, und fein gepulvertem KCN (HALLER, HELD). Man schüttelt wiederholt um, erwärmt einige Zeit und wäscht dann die ätherische Lösung mit verd. Sodalösung. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 135—138° bei 40—55 mm.

Imidoäther $C_7H_{13}Cl_2NO_4 = CH_3O.C(NH).CH_2.CO.CH_2.CO_2.CH_3.2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine gut gekühlte Lösung von γ-Cyanacetessigsäuremethylester in absol. Holzgeist (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 23, 166). — Grofse Prismen. Schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Giebt an $AgNO_3$ nur 1 Mol. HCl ab.

Imidoäther $C_8H_{15}Cl_2NO_4 = CH_3O.C(NH).CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5.2HCl$. *B.* Aus $CH_2(CN).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, Holzgeist und Salzsäuregas (HALLER, HELD). — Krystalle. Schmilzt bei 122° unter Zersetzung. Giebt an kalte Kalilauge nur 1 Mol. HCl ab.

Imidoäther $C_9H_{16}ClNO_4 = C_2H_5O.C(NH).CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5.HCl$. *B.* Aus $CH_2(CN).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, absol. Alkohol und Salzsäuregas, in der Kälte (H., H.). — Feine Nadeln.

Dichlorcyanacetessigsäureäthylester $C_7H_7Cl_2NO_3 = CH_2Cl.CO.CCl(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von Cyanacetessigsäureäthylester in $CHCl_3$ (HELD, *A. ch.* [6] 18, 473). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 90—105° bei 20—25 mm. Unlöslich in Alkalien. Verliert leicht Cyanchlorid.

Dibromcyanacetessigsäureäthylester $C_7H_7Br_2NO_3 = CH_2Br.CO.CBr(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Cyanacetessigsäureäthylester mit (1 Mol.) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (HELD, *A. ch.* [6] 18, 470). — Zähes Oel. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Verbindung $C_8H_8N_2O = \begin{matrix} CH.CO.CH_2.CN \\ CH_3.\ddot{C}.CH_2.CN \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanacetessigsäureester mit 3—4 Thln. Wasser, bis eine homogene Lösung entsteht (HELD, *A. ch.* [6] 18, 518). $2C_5H_4NO_3.C_2H_5 + H_2O = C_8H_8N_2O + 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Die beim Erkalten auskrystallisirte Verbindung wäscht man mit Aether. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt gegen 200°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, löslich in Alkalien und koncentrirten Säuren. Wird durch alkoholisches Kali intensiv purpurroth gefärbt. Liefert mit Bromwasser einen Körper $C_8H_7BrN_2O$. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Körnern; er reagirt sauer und liefert ein Salz $NaC_8H_6BrN_2O$, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Identisch mit der Verbindung aus Diacetonitril (s. d.) (?).

Ammoniakderivate des Cyanacetessigesters.

a. **Aminocyancrotonsäureäthylester** (?) $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(NH_2):C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Körper $C_7H_6N_2O_2$ (s. u.), bei dreistündigem Erhitzen auf 100°, von 50 g Cyanacetylessigsäureäthylester mit 50 g konc. wässerigem Ammoniak und 100 g Wasser (HELD, *A. ch.* [6] 18, 486). Beim Erkalten krystallisirt der Ester $C_7H_{10}N_2O_2$ aus. Aus dem Filtrate davon fällt man den Körper $C_7H_6N_2O_2$ durch verd. H_2SO_4. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und in Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird von (1 Mol.) alkoholischem Kali in NH_3 und Cyanacetylessigsäureester zerlegt.

b. **Verbindung** $C_7H_6N_2O_2$. *B.* Siehe Aminocyancrotonsäureester (HELD, *A. ch.* [6] 18, 493). — Warzen oder käsige Masse. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser; diese Lösung reagirt sauer. Wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, auf 140°, in CO_2, NH_4Cl und eine Säure $C_6H_7NO_2$, die, krystallisirt, sich wenig in kaltem Wasser, aber reichlich zu Alkohol löst. — $NH_4.C_7H_5N_2O_2$. Kleine Nadeln. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $Pb(NO_3)_2$. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus viel siedendem Wasser in bronzefarbenen Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_2 = C_7H_5N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HELD). — Kleine Krystalle.

Aethylaminocyancrotonsäureäthylester $C_9H_{14}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben dem Körper $C_9H_{10}N_2O_2$, bei 3—4stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von Cyanacetylessigsäureäthylester mit Aethylaminlösung (HELD, *A. ch.* [6] 18, 513). Man schüttelt das Produkt mit Aether, welcher nur den Aethylaminocyancrotonsäureester löst. — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 67,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von (1 Mol.) alkoholischem Kali in Aethylamin und Cyanacetylessigester zerlegt.

Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$. *B.* Siehe Aethylaminocyancrotonsäureester (HELD, *A. ch.* [6] 18, 515). Man fällt die wässerige Lösung durch verd. H_2SO_4. — Mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_9H_9N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Büschel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt.

3. Säuren $C_6H_7NO_3$.

1. *α-Cyanpropionessigsäure* $CH_3.CH_2.CO.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{11}NO_3 = C_6H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Propionylchlorid, gelöst in Aether (HALLER, *B.* 21 [2] 354). — Flüssig. Siedep.: 155—165° bei 50 mm. — $Ca(C_8H_{11}NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. *α-Cyanmethylacetessigsäure* $CH_3.CO.C(CN,CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_6H_6NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Methylacetessigester, Natriumäthylat und Chlorcyan (aber nicht aus Cyanacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid) (HELD, *Bl.* 41, 331; *A. ch.* [6] 18, 481). — Flüssig. Siedep.: 90—92° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,996 bei 20°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, CO_2, NH_3, Essigsäure, Propionsäure und Alkohol.

4. Säuren $C_7H_9NO_3$.

1. *α-Cyanbutyrylessigsäure* $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{13}NO_3 = C_7H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Butyrylchlorid (HALLER, *B.* 21 [2] 354). — Flüssig. Siedep.: 166—178° bei 66 mm. — $Ca(C_9H_{12}NO_3)_2 + 2H_2O$. Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser.

2. *α-Cyanisobutyrylessigsäure* $(CH_3)_2.CH.CO_2.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{13}NO_3 = C_7H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Analog dem Cyanbutyrylessigester (HALLER, *B.* 21 [2] 354). — Flüssig. Siedep.: 170—175° bei 85 mm. — $Ca(C_9H_{12}NO_3)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

3. *Cyanäthylacetessigsäure* $CH_3.CO.C(CN,C_2H_5).CO_2.H$. **Aethylester** $C_9H_{13}NO_3 = C_7H_8NO_3.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in ein Gemisch aus Aethylacetessigsäureäthylester und Natriumäthylat (HELD, *A. ch.* [6] 18, 476). Entsteht nicht aus Cyanacetessigsäureester, Natriumäthylat und Aethyljodid (H.). — Flüssig. Siedep.: 103—105° bei 20—25 mm; spec. Gew. = 0,976 bei 20°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Essigsäure, Buttersäure, CO_2, NH_3 und Alkohol.

E. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Cyanmalonsäure $C_4H_3NO_4 = CN.CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_6H_7NO_4 = C_4HNO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und CNCl (HALLER, *A. ch.* [6] 16, 430). — Flüssig. — $Na.C_6H_6NO_4$. Lange, seideglänzende Nadeln. Wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. — $Ba.(C_6H_6NO_4)_2 + 3H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol).

Diäthylester $C_8H_{11}NO_4 = C_4HNO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester mit Chlorcyan (HALLER, *A. ch.* [6] 16, 419). Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit Sodalösung gewaschen, diese Lösung mit der wässerigen Schicht verdunstet und dann mit verd. H_2SO_4 gefällt. Das gefällte Oel fraktionnirt man im Vakuum. Entsteht auch aus (22 g) Cyanessigsäureäthylester, gelöst in dem gleichen Volumen absol. Alkohol, Natriumäthylat (4,6 g Natrium, 60 g absol. Alkohol) und ($^1/_2$ Mol.) Chlorameisenester (HALLER). Bleibt bei —14° flüssig. Siedep.: 120—130° bei 25 mm. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Reagirt sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in CO_2, NH_3 und Malonsäure. Wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt. — $NH_4.C_8H_{10}NO_4$. Feine Prismen. — $Na.C_8H_{10}NO_4$. Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_8H_{10}NO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Trikline Prismen. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $Ba(C_8H_{10}NO_4)_2 + 4H_2O$. Lange, prismatische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $Fe(C_8H_{10}NO_4)_3$. Feine, schwarze Nadeln, im durchfallenden Lichte roth. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Pb(C_8H_{10}NO_4)_2 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. Cyanbernsteinsäure $C_5H_5NO_4 = CO_2H.CH(CN).CH_2.CO_2H$.

Dimethylester $C_7H_9NO_4 = C_5H_3NO_4(CH_3)_2$. *B.* Ein Gemisch aus 16,36 g Cyanessigsäuremethylester, 20 g Methylalkohol und 3,8 g Natrium, vorher gelöst in 100 g Methylalkohol, wird mit 17,8 g Chloressigsäuremethylester 5—6 Stunden lang gekocht (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 263). — Flüssig. Siedep.: 196—204° (kor.) bei 45 mm; spec. Gew. = 1,2136 bei 18°.

Diäthylester $C_9H_{13}NO_4 = C_5H_3NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibromessigsäureester und KCN (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *B.* 21, 3400). $3C_2H_2BrO_2.C_2H_5 + 3KCN = C_9H_{13}NO_4 + CN.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCN + 3KBr$. Ueberschuss an KCN und längeres Digeriren steigert die Ausbeute an Cyanbernsteinsäureester. In die Lösung von 4,6 g Natrium in 100 g absoluten Alkohols gießt man ein Gemisch aus 22 g Cyanessigsäureäthylester und 20 g absol. Alkohol und fügt 24,5 g Chloressigsäureäthylester hinzu. Man kocht zwei Stunden lang am Kühler, bis das Gemisch neutral reagirt, und verjagt dann den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der über $CaCl_2$ ent-

wässerte ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] 18, 283). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 260—262°; 157—160° bei 14 mm (H., B.). Siedep.: 280—290°; spec. Gew. = 1,1135 bei 15°/0° (Z., B., *Ж.* 21, 160). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Bernsteinsäure. Bleibt die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung des Esters in absol. Alkohol stehen, so bildet sich Aethenyltricarbonsäureester $C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$.

3. Säuren $C_6H_7NO_4$.

1. ***α-Methyl-β-Cyanbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(CN).CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{10}H_{15}NO_4 = C_6H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 16,74 g Cyanessigsäureäthylester, 3,4 g Natrium (gelöst in 100 g absol. Alkohol) und 26,8 g α-Brompropionsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 277). — Flüssig. Siedep.: 167—168° bei 25 mm.

2. ***αα-Cyanmethylbernsteinsäure*** $CH_3.C(CN,CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Dimethylester** $C_8H_{11}NO_4 = C_6H_5NO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Cyanbernsteinsäuredimethylester, CH_3ONa und CH_3J (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 253, 269). — Flüssig. Siedep.: 204° bei 45 mm; 195° bei 60 mm.

Diäthylester $C_{10}H_{15}NO_4 = C_6H_5NO_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 189—191 bei 80 mm (BARTHE).

4. Säuren $C_7H_9NO_4$.

1. ***6-Cyanpropylmalonsäure*** $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{11}H_{17}NO_4 = C_7H_7NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1,9 g) Natrium in (20 ccm) absol. Alkohol mit (16,3 g) Malonsäurediäthylester und dann mit (9,5 g) 4-Chlorbuttersäurenitril und kocht 8 Stunden lang (BLANK, *B.* 25, 3041). — Oel. Siedep.: 290—295°.

2. ***Cyanäthylbernsteinsäure*** $\begin{matrix} C_2H_5.C(CN).CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{11}H_{17}NO_4 = C_7H_7NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen von Natriumcyanbernsteinsäurediäthylester C_2H_5J (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 255). — Oel. Siedep.: 170—180° bei 30 mm.

3. s-***Cyandimethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CN)(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben α-Cyanpropionsäureäthylester, bei 6stündigem Kochen von α-Brompropionsäureäthylester mit KCN und Alkohol (ZELINSKY, *B.* 21, 3163). Man gieſst allmählich 4 g α-Cyanpropionsäureäthylester in die Lösung von 0,72 g Natrium in absol. Alkohol und fügt, nach dem Abkühlen, allmählich 5,6 g α-Brompropionsäureäthylester hinzu (ZELINSKY). $CH_3.CNa(CN).CO_2.C_2H_5 + CH_3.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.CO_2.C(CN, CH_3).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + NaBr$.

Diäthylester $C_{11}H_{17}NO_4 = C_7H_7NO_4.(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 272—273°; spec. Gew. = 1,0577 bei 24,5° (ZELINSKY). Liefert, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure, zwei isomere s-Dimethylbernsteinsäuren.

5. Säuren $C_8H_{11}NO_4$.

1. ***α-Cyanpropylbernsteinsäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CN.CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei Cyanmethylbernsteinsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 257). — Flüssig. Siedep.: 205,8° (kor.) bei 45 mm.

2. ***Cyantrimethylbernsteinsäure*** $CO_2H.C(CH_3, CN).C(CH_3)_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (5,4 g) Natrium in absol. Alkohol allmählich mit (30 g) α-Cyanpropionsäureäthylester und dann mit (1 Mol.) α-Bromisobuttersäureäthylester (ZELINSKY, BESREDKA, *B.* 24, 467). Man erhitzt das Gemisch 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade. — Oel. Siedep.: 275—285°; 185—195° bei 25—30 mm. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Trimethylbernsteinsäure.

3. ***α-Cyan-α-Methyl-β-Aethylbernsteinsäure*** $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!CH.C(CN)\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von α-Brombuttersäureäthylester in eine alkoholische Lösung von Natriumcyanpropionsäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 384). — Flüssig. Siedep.: 275—278°; spec. Gew. = 1,0542 bei 15°/0°. Liefert, beim Verseifen mit Salzsäure, hauptsächlich fumaroïde, neben wenig maleïnoïder, s-Methyläthylbernsteinsäure.

4. ***Cyan-β-Methyl-α-Aethylbernsteinsäure*** $\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!CH.C(CN)\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_9NO_4.(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von α-Brompropionsäureäthylester in eine alkoholische Lösung von Natrium-α-Cyanbuttersäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 384). — Flüssig. Siedep.: 283—285°; spec. Gew. = 1,0172 bei 15°/0°. Liefert,

beim Verseifen mit Salzsäure, hauptsächlich maleïnoïde, neben wenig fumaroïder s-Methyläthylbernsteinsäure.

6. Cyandiäthylbernsteinsäure $C_9H_{13}NO_4 = CO_2H.C(CN)(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{13}H_{21}NO_4 = C_9H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von α-Brombuttersäureäthylester auf KCN oder auf Natriumcyanbuttersäureäthylester (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *Ж.* 21, 170). — Schweres Oel. Siedep.: 280—286°; spec. Gew. = 1,0416 bei 16°/0°.

7. Dicyandimethyladipinsäure $C_{10}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3, CN).CO_2H \\ \dot{C}H_2.C(CH_3, CN).CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_{10}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-$\alpha$-Cyanpropionsäureäthylester und Aethylenbromid (ZELINSKY, *B.* 24, 3998). — Oel. Siedep.. 300—310°.

8. Dicyandimethylpimelinsäure $C_{11}H_{14}N_2O_4 = CH_2[CH_2.C(CH_3, CN).CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_{11}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-$\alpha$-Cyanpropionsäureäthylester und Trimethylenbromid (ZELINSKY, *B.* 24, 4004). — Oel. Siedep.: 220—240° bei 40—50 mm.

F. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. α-Cyanallylbernsteinsäure $C_8H_9NO_4 = C_3H_5.C(CN, CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{12}H_{17}NO_4 = C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, C_2H_5ONa und Allyljodid (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 260). — Siedep.: 207—210° (kor.) bei 35 mm.

2. Succinylcyanessigsäure $C_7H_5NO_4 = C_4H_4O_2:C(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Succinylchlorid (MÜLLER, *B.* 24 [2] 558). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125—126°.

3. Succinyldicyanessigsäure $\begin{matrix} CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO.CH(CN).CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{14}H_{16}N_2O_6 = C_{10}H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Succinylcyanessigsäureester, beim Behandeln von Natriumcyanessigester mit Succinylchlorid (MÜLLER, *B.* 26 [2] 6). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 135—136°. Löslich in Soda. — $Na_2.C_{14}H_{14}N_2O_6 + 5H_2O$.

G. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. Säuren $C_7H_7NO_6$.

1. ***α-Cyantricarballylsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CN).CO_2H$. **Triäthylester** $C_{13}H_{19}NO_6 = C_7H_4NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Cyanessigsäureester, Natriumäthylat und Brombernsteinsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 286). Aus Natriumcyanessigsäureester und Fumarsäureester (MÜLLER, *B.* 25 [2] 579). — Siedep.: 196,8—198,8° (kor.) bei 20 mm. Beim Kochen mit HCl entsteht Tricarballylsäure. Löslich in Natronlauge.

2. ***β-Cyantricarballylsäure*** $CO_2H.CH_2.C(CN, CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Trimethylester** $C_{10}H_{13}NO_6 = C_7H_4NO_6(CH_3)_3$. *B.* Wie der Triäthylester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 264). — Monokline (GOGUEL, *A. ch.* [6] 27, 267) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 46,5°. Siedep.: 212° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,3475 bei 17°.

Triäthylester $C_{13}H_{19}NO_6 = C_7H_4NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumäthylat und Chloressigsäureester; entsteht daher auch, neben Cyanbernsteinsäureester, aus Cyanessigsäureester mit Chloressigsäureester und $C_2H_5O.Na$ (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] 18, 285). — Monokline (GOGUEL, *A. ch.* [6] 27, 250) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 40—41°; Siedep.: 200—215° bei 14 mm. Unlöslich in Alkalien.

2. Säuren $C_8H_9NO_6$.

1. ***β-Cyan-α-Methyltricarballylsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).C(CN, CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Triäthylester** $C_{14}H_{21}NO_6 = C_8H_6NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 283). Aus β-Cyan-α-Methylbernsteinsäureester und Chloressigester (BARTHE). — Dickflüssig. Siedep.: 219,5—221,5° bei 30 mm.

2. ***α-Cyan-β-Methyltricarballylsäure*** $CO_2H.CH(CN).C(CH_3, CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Träthylester** $C_{14}H_{21}NO_6 = C_8H_6NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Citrakonsäureester (MÜLLER, *B.* 25 [2] 579). — Siedep.: 190° bei 15 mm. Löslich in Natronlauge.

3. Cyandimethyltricarballylsäure $C_9H_{11}NO_6 = CO_2H.CH(CH_3).C(CN,CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. **Triäthylester** $C_{15}H_{23}NO_6 = C_9H_8NO_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus β-Cyan-α-Methylbernsteinsäureester $(CO_2.C_2H_5).CH(CN).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$, Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 280). — Sehr dickflüssig. Siedep.: 204—210° bei 25 mm.

XXXX. Rhodansäuren.

Die Ester der gechlorten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ setzen sich leicht mit Rhodankalium um (HEINTZ, *A.* 136, 223). Da die Rhodangruppe CNS sich entweder vermittelst des Schwefels oder des Stickstoffs an den Kohlenstoff anlagern kann, so sind zwei Reihen isomerer Säuren möglich, ganz abgesehen von polymeren Modifikationen (vgl. Senföle).

$CN.S.CH_2.CO_2H$	$CS:N.CH_2.CO_2H$
Rhodanessigsäure	Senfölessigsäure.

1. Rhodanameisensäure $C_2HNSO_2 = CN.S.CO_2H$.

Rhodanameisensäureäthylesteralkoholat $C_6H_{11}NSO_3 = CNS.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = NH\langle{CS.OC_2H_5 \atop CO_2.C_2H_5}$. *D.* Aequivalente Mengen $NH_4.SCN$ und Chlorameisensäureäthylester werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion wird der Salmiak abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (DELITSCH, *J. pr.* [2] 10, 118; vgl. HENRY, *J. pr.* [2] 9, 464). — Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Schmelzp.: 43—44°. Nicht unzersetzt flüchtig: bei der Destillation tritt Aethylsulfid auf. Zerfällt mit Kalilauge (ähnlich durch NH_3) in KSCN, K_2CO_3 und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt deutlich sauer. Versetzt man dieselbe mit verdünntem, alkoholischem Kali, so fällt ein Niederschlag $C_6H_{10}KNSO_3$ aus, welcher aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. Dieses Kalisalz ist in Wasser äuſserst löslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester $C_6H_{11}NSO_3$.

2. Säuren $C_3H_3NSO_2$.

1. ***Rhodanessigsäure*** $CN.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium entstehen Salze der Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 10, 1347). — Die freie Säure erhält man durch Ausschütteln einer mit verdünnter H_2SO_4 versetzten Lösung ihrer Salze, in der Kälte, mit Aether. — Dickflüssiges Oel. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph.* 3, 179. Nimmt äuſserst leicht Wasser auf und geht, in der Kälte, in Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3$ über; bei höherer Temperatur entsteht Thioglykolsäure. In Gegenwart von sehr wenig Wasser, z. B. beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure, entsteht eine Verbindung von Rhodanessigsäure mit Carbaminthioglykolsäure. Beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Silber-, Quecksilber- oder Kupferlösung entstehen thioglykolsaure Salze. $C_3H_2NSO_2.Na + 2AgNO_3 + 2H_2O = C_2H_2O_2S.Ag_2 + NaNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$. Mit Kupferlösung entsteht, nach einiger Zeit, ein schwarzer Niederschlag von schwarzem, thioglykolsaurem Kupferoxydul $(C_2H_2O_2S)_2(Cu_2)_2$ (charakt.). Verbindet sich mit Anilin zu Phenylcarbodiaminothioglykolsäure $C_9H_{10}N_2SO_2$. — $Na.C_3H_2NSO_2 + H_2O$. Viereckige Prismen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Groſse, dünne, rhombische Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz. Löslich in siedendem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt, bei niederer Temperatur, mit $4H_2O$ in schiefwinkligen Tafeln, bei höherer mit $1H_2O$ in langen sechseckigen Prismen. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln.

Aethylester $C_5H_7NSO_2 = C_3H_2NSO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 12stündiges Kochen von Chloressigsäureäthylester mit Rhodankalium und absolutem Alkohol (HEINTZ, *A.* 136, 223). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Das Zurückbleibende destillirt man im Vakuum, wo bei 180—200° Rhodanessigsäureester übergeht, zurück bleibt der polymere Rhodanuressigester. — Flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 220°; spec. Gew. = 1,174 (H.); Siedep.: 225° (CLAËSSON, *B.* 10, 1349). Wandelt sich, bei wiederholtem Destilliren, völlig in Rhodanuressigester um. Gleichzeitig entstehen amorphe Farbstoffe, Alkohol, Aether, CS_2, Thiodiglykolsäure und Thiodiglykolsäureester, Acetylrhodanid, Cyansulfid, Aethylcarbylamin und Propionitril (?) (CLAËSSON, *B.* 14, 734). Beim Destilliren mit Phosphorsäure erhält man Thioglykolsäure

und Thioglykolsäureester (Siedep.: 156—158°). Beim Erhitzen mit H_2S, unter Druck, entsteht Rhodaninsäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Carbaminthioglykolsäure, mit koncentrirter Salzsäure aber Senfölessigsäure. Beim Erhitzen des Esters mit C_2H_5J oder C_2H_5Br auf 120° bildet sich Aethylrhodanid und Jod- oder Bromessigsäure.

Isoamylester $C_8H_{13}NSO_2 = C_3H_2NSO_2.C_5H_{11}$. Siedet fast unzersetzt bei 255° (CLAESSON, *B.* 10, 1349).

Rhodaninsäure $C_3H_3NS_2O = CH_2\langle{}^{CO.CS}_{S\ .\ NH}$. *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung (1 : 2) von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. Rhodanammonium (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 1). $2NH_4.SCN + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Thioglykolsäure und überschüssigem KCNS in absol. Alkohol (FREYDL, *M.* 10, 83). Beim Erhitzen von Thiohydantoïn mit CS_2 (+ Alkohol) auf 160° (MIOLATI, *A.* 262, 84). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chloressigester mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak (+ alkoholischer HCl) (MIOLATI). Beim Erhitzen einer mit H_2S gesättigten, alkoholischen Lösung von Rhodanessigsäureester (MIOLATI). — Sechsseitige Prismen und Tafeln. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 168—170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer. Fällt die Lösungen der schweren Metalle, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 200° in Thioglykolsäure u. s. w. (NENCKI, *B.* 17, 2279). $C_3H_3NS_2O + 3H_2O = SH.CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. Beim Erwärmen mit Barytlösung erfolgt Spaltung in Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure. Verbindet sich mit Aldehyden, in Gegenwart von HCl, unter Austritt von Wasser. Schwache Oxydationsmittel erzeugen Farbstoffe (Rhodaninroth u. a.). — $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + H_2O$. Gelbgrüner, amorpher Niederschlag. Aus seiner Lösung in heifser verdünnter Salzsäure krystallisiren goldgelbe Nadeln von $(C_3H_3NS_2O)_2.CuCl$.

Rhodaninroth $C_9H_5N_3S_5O_3$. *B.* Beim Versetzen einer siedend heifsen Rhodaninsäurelösung mit Eisenchlorid fällt ein braunrother Niederschlag aus, den man über Schwefelsäure trocknet. Alkohol (von 90%) entzieht demselben das Rhodaninroth; zurück bleibt ein brauner, schwefelärmerer Farbstoff. — Das Rhodaninroth ist ein braunrothes Pulver, in heifsem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkalien, mit rother Farbe (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 8).

Aethylidenrhodaninsäure $C_5H_5NOS_2 = CH_3.CH:C(SH).CO.S.CN$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak und 1 Thl. Rhodaninsäure in der dreifachen Menge Alkohol (von 90%) mit 4 Thln. roher Salzsäure (NENCKI, *B.* 17, 2278). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 147—148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien. Wird durch Erwärmen mit Alkalien leicht zersetzt unter Abspaltung von Aldehyd. — $Pb(C_5H_4NOS_2)_2$. Gelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker.

Rhodanuressigsäure (Cyanurtrithioglykolsäure) $(C_3H_3NSO_2)_3$. *B.* Bei längerem Stehen einer Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat mit (3 Mol.) chloressigsaurem Kalium (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 121). Siehe den Aethylester (CLAËSSON, *B.* 14, 733). — Nadeln. Schmilzt bei 199,5°, unter Zersetzung zu einer blutrothen Masse. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Cyanursäure und Thioglykolsäure. — Die meisten Salze sind amorph und schwer löslich oder unlöslich in Wasser. — $Ba.C_9H_7N_3S_3O_6 + 2H_2O$. Grofse Prismen. Wird aus dem Kaliumsalz mit $BaCl_2$ und Essigsäure erhalten. — $Ba_3(C_9H_6N_3S_3O_6)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ in kleinen, in Wasser fast unlöslichen Primen aus.

Triäthylester $(C_3H_2NSO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Entsteht, neben Rhodanessigsäureäthylester, aus Chloressigsäureäthylester und Rhodankalium und bleibt, bei wiederholter Destillation von Rhodanessigester als nicht flüchtige Masse zurück (HEINTZ, *A.* 136, 227; CLAËSSON = [KLASON], *B.* 14, 733). Man zieht das Produkt mit heifsem Aether aus, wäscht die sich aus dem Aether abscheidenden Krystalle mit schwacher Natronlauge und krystallisirt sie wiederholt aus Aether oder CS_2 um. — Nadeln. Schmelzp.: 81°. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali zerlegt unter Bildung von rhodanuressigsaurem Kalium.

2. ***Senfölessigsäure (Dioxythiazol)*** $CO\langle{}^{S\ \ \ CH_2}_{NH.CO}$. *B.* Beim Kochen von Thiohydantoïn mit Salzsäure (VOLHARDT, *J. pr.* [2] 9, 6). $CS(NH)_2C_2H_2O + HCl + H_2O =$

$C_3H_3NSO_2 + NH_4Cl$. Beim Kochen von Rhodanessigsäureester (besonders des Isoamylesters, CLAËSSON, *B.* 10, 1352), mit rauchender Salzsäure (HEINTZ, *A.* 136, 232). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125—126° (CL.), 128° (H.). Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 181. In heißem Wasser äußerst leicht löslich, schwer in kaltem. Sehr schwache Säure; ihre Salze werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt. Durch Salze schwerer Metalle wird die Säure lange nicht so leicht, wie die isomere Rhodanessigsäure, in Thioglykolsäure, CO_2 und NH_3 zersetzt. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_3H_3Cl_2NSO$; mit Benzaldehyd (und Natron) entsteht carbaminsulfhydrylzimmtsaures Natrium $Na.C_{10}H_8NSO_3$. — $Ba(C_3H_2NSO_2)_2 + H_2O$. Viereckige Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Silber- und Quecksilbersalz sind unlöslich.

Methylderivat $C_4H_5NSO_2 = CH_3.N\langle{}^{CO.CH_2}_{CO.S}$. *B.* Aus Dioxythiazol, Natriumäthylat und CH_3J (ARAPIDES, *A.* 249, 28). — Dickes Oel, das, über H_2SO_4, langsam erstarrt. Aeußerst löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Methylamin, CO_2 und Thioglykolsäure.

Chlorid $C_3H_3Cl_2NSO = CCl_2\langle{}^{S\ -CH_2}_{NH.CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Senfölessigsäure mit 2—3 Mol. PCl_5 auf 130° (ARAPIDES, *A.* 249, 30). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 161° und zersetzt sich bei 170°. Beim Behandeln mit Wasser wird leicht Senfölessigsäure regenerirt, ebenso beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig.

3. α-Rhodaninpropionsäure $C_4H_5NS_2O = CH_3.CH\langle{}^{S\ \ CS}_{CO.NH}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chlorpropionsäure mit einer wässerigen Lösung von Rhodanammonium (BERLINERBLAU, *B.* 19, 125). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123°.

4. ms-Oxymethylthiazolcarbonsäure $C_5H_5NSO_3 = CH_3.C\langle{}^{N.C.(OH)}_{C(CO_2H)}\rangle S$. *B.* Siehe den Aethylester. Man löst den Ester in überschüssigem, alkoholischem Kali, lässt 2 Tage stehen, verjagt dann den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt die Lösung mit HNO_3 und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch $AgNO_3$. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (ZÜRCHER, *A.* 250, 286). — Scheidet sich, aus Wasser, in wasserhaltigen Krystallen ab, die bei 100° schmelzen. Sublimirt schon bei 100° in kleinen, glänzenden Täfelchen, die bei 100° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. — $NH_4.C_5H_4NSO_3 + 5H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220—225°. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_9N_3O_3S = C_5H_4NSO_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$, aus Chloracetessigsäureäthylester und einer Lösung von Rhodanbaryum in absol. Alkohol (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3131; ZÜRCHER, *A.* 250, 282). Die vom Salmiak abfiltrirte Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Aether behandelt, wobei der Körper $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$ zurück bleibt. — Atlasglänzende Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Wird durch Kochen mit konc. HCl nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Verbindet sich mit Basen. — $Na.C_7H_8NSO_3 + C_7H_9NSO_3$. Gelbes Krystallpulver (ZÜRCHER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylthiazolhydroxamsäureoxyd $C_{10}H_{10}N_4S_2O_5 = O\left[{}^{S\ \ -C.CO.NH.OH}_{C:N.C.CH_3}\right]_2$. *B.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Oxymethylthiazolcarbonsäureester mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natron (ZÜRCHER, *A.* 250, 284). — Starkglänzende, kurze Prismen (aus Alkohol). Wird bei 180° schwarz und schmilzt bei 215 bis 220° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Wasser, Aether und Benzol. Löslich in Alkohol und in Natronlauge.

Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$. *B.* Siehe den Ester $C_7H_9NO_3S$ (HANTZSCH, WEBER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

XXXXI. Selencyanverbindungen.

1. Selencyanessigsäure $C_3H_3NSeO_2 = CN.Se.CH_2.CO_2H$. *B.* Man neutralisirt eine gesättigte, wässerige Lösung von Chloressigsäure mit K_2CO_3, fügt (1 Mol.) festes CNSeK hinzu, erwärmt kurze Zeit und saugt dann die gebildeten Krystalle ab. Dieselben werden aus Alkohol umkrystallisirt, mit verd. H_2SO_4 übergossen und mit Aether geschüttelt

(G. HOFMANN, *A.* 250, 300). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Ligroïn. Unbeständig. Bei der Einwirkung von HCl wird NH_3 abgespalten. — $Ba.\bar{A}_2$. Gummiartig; leicht löslich in Wasser.

2. Selencyanacetessigsäure $C_5H_5NSeO_3 = CH_3.CO.CH(SeCN).CO_2H$. **Aethylester** $C_7H_9NSeO_3 = C_5H_4NSeO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetessigsäureäthylester und KSeCN (gelöst in Alkohol) (G. HOFMANN, *A.* 250, 297). — Braungelbes Oel.

XXXXII. Aminoaldehyde.

Aminoäthanal $NH_2.CH_2.CHO$ siehe S. 936.

Aminoacetal $NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ siehe S. 936.

Trimethylaminoäthanal $C_5H_{13}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CHO$. *B.* Siehe Trimethylaminoacetal $C_9H_{23}NO_3$. Entsteht auch beim Verseifen von Trimethylaminoacetal mit Baryt (BERLINERBLAU, *B.* 17, 1142). — Giebt Aldehydreaktionen. — $(C_5H_{12}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder (aus verdünntem Alkohol) (B.). Grofse, orangerothe Tafeln (NOTHNAGEL, *B.* 26, 804). — $C_5H_{12}NO.Cl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (N.).

Trimethylaminoacetal $C_9H_{23}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Das Chlorid $C_9H_{22}NO_2Cl = (C_2H_5O)_2.CH_2.N(CH_3)_3Cl$ entsteht, neben einem Salze $C_5H_{12}NO.Cl$, beim Erhitzen von Monochloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit Trimethylamin (BERLINERBLAU, *B.* 17, 1141). Man fällt das erhaltene Gemisch partiell mit $PtCl_4$, wobei zunächst das Salz $C_5H_{12}NOCl$ ausfällt. — $(C_9H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Tief orangegelbe, rhombische Säulen und Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (NOTHNAGEL, *B.* 26, 803). — $C_9H_{22}NO_2Cl.AuCl_3$, Citronengelbe, rhombische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Das **Jodid** $C_9H_{22}NO_2J = JN(CH_3)_3.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ derselben(?) Base erhielt E. FISCHER (*B.* 26, 468) bei wiederholtem Behandeln von Aminoacetal mit CH_3J, Holzgeist und Kali. — $(C_9H_{22}NO_2Cl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4). Gelbrothe Prismen.

Bei einstündigem Stehen des entsprechenden Chlorids $ClN(CH_3)_3.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ (1 Thl.) mit (6 Thln.) rauch. HCl resultirte das **Chlorid** $ClN(CH_3)_3.CH_2.CHO$ (E. F., *B.* 26, 469). — $(C_5H_{12}NO.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Morgenrothe, monokline (RINNE, *B.* 26, 470) Krystalle (aus Wasser).

Muscarin $C_5H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CHO + H_2O$(?). *V.* Neben Cholin im Fliegenschwamm (SCHMIEDEBERG, HOPPE, *J.* 1870, 875). — *B.* Beim Oxydiren von Cholin $C_5H_{15}NO_2$ oder besser dessen Platindoppelsalzes mit koncentrirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). — *D.* Der durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fliegenschwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man bindet die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfliefst und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, *J.* 1876, 803). — Zerfliefsliche, alkalisch reagirende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes, narkotisches Gift. — $(C_5H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — $C_5H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$. Ist in Wasser schwerer löslich als das Cholindoppelsalz (H.).

Muscarinchlorid liefert mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid die **Verbindung** $C_5H_{12}NO.Cl$, deren Platinsalz $(C_5H_{12}NOCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ in Oktaëdern krystallisirt und bei 228—229° schmilzt (NOTHNAGEL, *B.* 26, 804).

Aethylaminodichloracetaldehyd $NH(C_2H_5).CCl_2.CHO$, siehe die Verbindung des Chlorals mit HCN und HCNO.

XXXXIII. Aminoketone.

I. Aminoaceton $C_3H_7NO = NH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Chloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 159). Man behandelt das Produkt mit absol. Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand mit Aether aus. — Wird von Kali zerlegt unter Bildung von Methylamin.

Trimethylaminoacetonchlorid (**Koprinchlorid**) $C_6H_{14}NOCl = ClN(CH_3)_3.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Trimethylamin in eine durch Eis und NaCl

gekühlte Lösung von 1 Thl. trocknem Chloraceton in 30 Thln. absol. Aether (NIEMILOWICZ, *M.* 7, 242). Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit absol. Aether. — Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. Leicht löslich in absol. Alkohol. Giftig; wirkt wie Curare. — $(C_6H_{14}NOCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{14}NOCl.AuCl_3$. Hellgoldgelbe Nadeln oder dicke Säulen. Schmelzp.: 139,5°.

2. 2-Aminomethyl-3-Butanon $(CH_3)_2.C(NH_2).CO.CH_3$.

Amylennitroldiäthylamin $C_9H_{20}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Amylennitrosat $NO_3.C_5H_{10}.NO$ und Diäthylamin (WALLACH, *A.* 241, 304). — Grofse Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 71—72°.

Amylennitrolallylamin $C_8H_{16}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH.C_3H_5$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Amylennitrosat, Allylamin und Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 305). — $C_8H_{16}N_2O.HCl$. Krystallinisch.

XXXXIV. Säureamide.

Als Säureamide bezeichnet man Derivate, gebildet durch Austausch des Wasserrestes (OH) in der Carboxylgruppe gegen Amid (NH_2). Von den Ammoniaksalzen unterscheiden sich die Amide durch ein Minus von H_2O. Sie entstehen aus diesen Salzen durch blofse Wasserentziehung (trockene Destillation) und gehen, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, leicht wieder in die Ammoniaksalze über. Ebenso beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. $C_nH_{2n-1}O.ONH_4 - H_2O = C_nH_{2n-1}O.NH_2$. Die Bildung der Amide aus den Ammoniaksalzen ist daher ein Process sehr ähnlich demjenigen der Bildung von zusammengesetzten Aethern und verläuft auch nach ähnlichen Gesetzen. Erhitzt man, in einem zugeschmolzenen Rohre, das Ammoniaksalz einer einbasischen Säure, so entsteht um so rascher ein Amid, je höher erhitzt wurde. Dann aber tritt ein Grenzzustand ein, der nicht überschritten werden kann, weil das gebildete Amid von dem gleichzeitig auftretenden Wasser wieder in das Ammoniaksalz umgewandelt wird. Es werden nur etwa 83% des Ammoniaksalzes in das Amid übergeführt (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 422). Bezeichnet man die nach einstündigem Erhitzen gebildete Amidmenge als die Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung, so werden von 100 Thln. der theoretischen Menge Amid gebildet aus:

	bei 125°	155°	212,5°
Ameisensaurem Ammoniak . .	23,41	57,46	—
Essigsaurem Ammoniak . . .	6,33	50,90	82,83
Buttersaurem Ammoniak . . .	—	42,46	82,24
Isobuttersaurem Ammoniak . .	0	37,09	81,51
Capronsaurem Ammoniak . . .	4,74	48,17	80,78
Benzoësaurem Ammoniak . . .	—	0,75	—
Phenylessigsaurem Ammoniak .	—	36,4	—

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass bei primären Säuren $R.CH_2.CO_2H$ die Amidbildung am raschesten erfolgt, langsamer bei sekundären Säuren $RR_1.CH.CO_2H$ (z. B. Isobuttersäure) und am langsamsten bei tertiären Säuren $R_3.C.CO_2H$ (Benzoësäure). Die Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung fällt mit steigendem Molekulargewicht; sie ist von allen einbasischen Säuren am gröfsten bei der Ameisensäure:

Die Grenzwerthe der Amidbildung betragen in Procenten bei:

	125°	155°	212,5°
Ameisensaurem Ammoniak . .	52,22	—	—
Essigsaurem Ammoniak . . .	75,10	81,46	84,05
Buttersaurem Ammoniak . . .	—	84,13	Zersetzung
Isobuttersaurem Ammoniak . .	77,87	84,37	Zersetzung
Capronsaurem Ammoniak . . .	78,08	84,33	Zersetzung
Benzoësaurem Ammoniak . . .	—	?	
Phenylessigsaurem Ammoniak .	—	81,5 .	

Demnach steigt die Grenze der Amidbildung mit der Temperatur. Die Isomerie der Säuren ist ohne Einfluss auf den Grenzwerth. Dieser ist am kleinsten bei der Ameisensäure. Tertiäre Säuren, wie Benzoësäure, amidiren sich äufserst langsam.

Dieselben Grenzwerthe werden erreicht beim Erhitzen der Amide mit 1 Mol. Wasser, und auch hier um so vollständiger, je höher man erhitzt (MENSCHUTKIN, Ж. 17, 260). Erhitzt man 1 Mol. essigsaures Ammoniak mit 1 Mol. Wasser oder 1 Mol. Acetamid mit 2 Mol. Wasser, so wird derselbe Grenzzustand erreicht (74,1—74,5 bei 212,5°), derselbe ist aber natürlich niedriger als der mit weniger Wasser (82,8 bei 212,5°).

Erhitzt man neutrales Ammoniumacetat eine Stunde lang auf verschiedene Temperatur, so ist von der theoretisch möglichen Menge Acetamid gebildet worden:

bei 100° — 0	bei 172° —72,33 %
121° — 4,41 %	182,5° —78,31 %
140° —21,36 %	212,5° —82,83 %
160° —58,67 %	

(MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 442). Vgl. die Geschwindigkeit der Bildung von Essigsäureäthylester S. 389; die relative Affinitätsgröfse der Säuren S. 387.

Geschwindigkeit der Säureamidbildung aus Säure und Base: s. Acetanilid.

Die Amide entstehen ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aether organischer Säuren. Es ist angezeigt, bei möglichst niederer Temperatur zu arbeiten und freie Alkohole fern zu halten (BONZ, *Ph. Ch.* 2, 900). In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam, rascher beim Erhitzen unter Druck. $C_nH_{2n-1}O.OC_nH_{2n+1} + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n+1}.OH$.

Leichter erhält man die Amide beim Behandeln der Anhydride mit Ammoniak, am bequemsten aber aus den Chloriden und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (oder trockenem Ammoniumcarbonat).

$$(C_nH_{2n-1}O)_2O + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n}O_2.$$
$$C_nH_{2n-1}O.Cl + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + HCl.$$

Säurenitrile werden durch eine kalihaltige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, schon in der Kälte, in Amide umgewandelt (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355). $C_5H_{11}.CN + H_2O_2 = C_5H_{11}.CO.NH_2 + O$.

Umsetzung von Säureamiden mit Alkoholen: BONZ, *Ph. Ch.* 2, 865. Die Bildung der Amide aus Säureester und Ammoniak ist eine umkehrbare Reaktion, indem sich aus Amid und Alkohol wieder Ester und Ammoniak zurückzubilden vermögen. Daneben entstehen aber auch Alkylbasen, Salze der Alkylbasen und alkylirte Amide. $CH_3.CO.NH_2 + CH_3.OH = CH_3.CO_2.CH_3 + NH_3$. — $CH_3.CO_2.CH_3 + NH_3 = CH_3.CO_2.NH_3(CH_3) = CH_3.CO.NH.CH_3 + H_2O$. Für den Gleichgewichtszustand von p Amid + p^1 Ammoniak + q Ester + q^1 Alkohol gilt das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz: $p^1q = k^2pq^1$; k^2 ist eine sehr kleine Zahl, daher ist, im Gleichgewichtszustande, viel Alkohol + Amid und wenig Ester + NH_3 vorhanden.

Diesem Gesetz folgt die Reaktion nur, solange Ammoniak und Ester in äquivalenten Mengen vorhanden sind: ein Ueberschuss von Ammoniak verstärkt die Amidbildung mehr, und ein Ueberschuss von Ester vermindert die Esterbildung weniger, als nach dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetz zu erwarten wäre.

Bei Temperaturen unter 120° ist noch keine Einwirkung von Alkohol auf die Amide zu bemerken. Die Konstante k^2 ist also für Temperaturen unter 120° = 0; sie wächst bedeutend mit steigender Temperatur und mit steigendem Molekulargewicht der Alkohol- und Säureradikale (BONZ, *Ph. Ch.* 2, 895). Bei steigender Temperatur wächst die Esterbildung aus dem Amid, und somit verringert sich die Amidbildung:

	t^0	k^2
1 Mol. Acetamid + 8 Mol. Aethylalkohol	210°	0,0924
" " " " "	250°	0,1810

Primäre Alkohole	Grenzwerth bei 210° in % des theoret. Umsatzes	k^2
Acetamid + $5CH_4O$	42,9	0,0708
Acetamid + $5C_2H_6O$	47,6	0,0954
Acetamid + $5C_3H_8O$	52,3	0,1282
Acetamid + 5 Iso-$C_4H_{10}O$	56,3	0,1633

Für sekundäre und tertiäre Alkohole ist die Konstante k^2 bedeutend geringer.

	Grenzwerth bei 210°	k^2
Acetamid + Isopropylalkohol	38,9	0,0535
Propionamid + Isopropylalkohol	45,0	0,0809
Acetamid + tertiär.Butylalkohol	4,2	0,0037

Eine ganz geringe Verunreinigung der Amide durch Säure beschleunigt die Esterbildung schon bedeutend.

Amide der Sulfonsäuren. $SO_2(NH.CH_3)_2$ und $SO_2(N.CH_3.NO_2)_2$ S. 1118; SO.N. C_2H_5 S. 1128; $N(CH_3)_2.SO_2.NH_2$, $SO_2[N(CH_3)_2]_2$, $N(C_2H_5)_2.SO_2.N(CH_3)_2$, $SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$ S. 1178.

A. Amide der Sulfonsäuren.

Aethansulfonamid $C_2H_5.SO_2.NH_2$.

Aethansulfonmethylamid $C_3H_9NSO_2 = C_2H_5.SO_2.NH(CH_3)$. *B.* Beim Zusammenbringen der Lösungen von Methylamin und des Chlorides $C_2H_5.SO_2Cl$ in absol. Aether (Franchimont, Klobbie, *R.* 5, 277). Die vom NH_4Cl abfiltrirte Lösung wird verdunstet. — Flüssig. Siedep.: 276° bei 753,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,216 bei 15°. Mit Wasser mischbar. Liefert mit konc. Salpetersäure ein Nitroderivat.

Aethansulfonnitromethylamid $C_3H_8N_2SO_4 = C_2H_5.SO_2.N(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Aethansulfonmethylamid in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Franchimont, Klobbie). Man giefst das Gemisch in das 10fache Vol. Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei +11°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethansulfondimethylamid $C_4H_{11}NSO_2 = C_2H_5.SO_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus $NH(CH_3)_2$ + $C_2H_5.SO_2Cl$, beide gelöst in absol. Aether (Franchimont, Klobbie, *R.* 5, 277). — Flüssig. Siedep.: 240° bei 749,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,146 bei 15°. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) Nitrodimethylamin.

Aethansulfonäthylamid $C_4H_{11}NSO_2 = C_2H_5.SO_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin und $C_2H_5.SO_2Cl$ (Franchimont, Klobbie). — Flüssig. Siedep.: 272—273° bei 769,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,154 bei 15°.

Aethansulfonnitroäthylamid $C_4H_{10}N_2SO_4 = C_2H_5.SO_2.N(NO_2).C_2H_5$. *B.* Aus 1 Thl. Aethansulfonäthylamid und 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Franchimont, Klobbie). — Krystalle. Schmelzp.: 19—20°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethansulfondiäthylamid $C_6H_{15}NSO_2 = C_2H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus $C_2H_5.SO_2Cl$ und Diäthylamin (Franchimont, Klobbie). — Flüssig. Siedep.: 254° bei 770,7 mm; spec. Gew. = 1,08 bei 15°. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) Aethansulfonnitroäthylamid.

B. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Diese Amide $C_nH_{2n+1}NO$ entstehen bei den S. 1231 aufgeführten Reaktionen. Ferner auch bei der Destillation der Säuren mit Rhodankalium (Letts, *B.* 5, 669; Kekulé, *B.* 6, 112). $2C_2H_3O.OH + KSCN = C_2H_3O.NH_2 + K.C_2H_3O_2 + COS$. Da hierbei aber nur die Hälfte der Säure in Amid übergeht, so übergiefst man das gut gekühlte Rhodankalium mit einem Gemisch äquivalenter Menge Säure und Schwefelsäure (Hemilian, *A.* 176, 7). $2C_4H_7O.OH + 2KSCN + H_2SO_4 = 2C_4H_7O.NH_2 + K_2SO_4 + 2COS$. Um nach diesem Verfahren Amide darzustellen, erhitzt man (1 Mol.) Ammoniumrhodanid mit ($2^1/_2$ Mol.) der Säuren drei bis vier Tage lang zum gelinden Sieden und sorgt für das Ueberdestilliren des etwa gleichzeitig entstandenen Schwefelkohlenstoffs (J. Schulze, *J. pr.* [2] 27, 514).

Die Darstellung der Amide erfolgt am besten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der trockenen Ammoniaksalze, auf 230°, im Rohr. Das gebildete Amid destillirt man ab, oder man trennt es durch Absaugen vom unveränderten Ammoniaksalz (Hofmann, *B.* 15, 979).

Thioamide $R.CS.NH_2$ entstehen durch Anlagern von H_2S an Nitrile. Man stellt sie am besten dar durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade von 5 Mol. eines Amids mit 1 Mol. P_2S_5 und dem mehrfachen Volumen Benzol. Die Thioamide reagiren leb-

haft mit α-Substitutionsprodukten der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren und erzeugen Thiazole. $CH_3.CS.NH_2 + CH_3.CO.CH_2Cl = N\begin{smallmatrix}\diagup C(CH_3).S \\ \diagdown C(CH_3):CH\end{smallmatrix}.HCl + H_2O$.

Die Amide sind meist fest, und (die niederen Homologen wenigstens) unzersetzt flüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie reagiren neutral und entwickeln, in der Kälte, mit Kali kein Ammoniak. Sie verbinden sich mit Säuren (HCl, HNO_3), aber auch mit einigen Metalloxyden (besonders HgO) (DESSAIGNES, *A.* 82, 231). Wasserentziehende Mittel (am besten P_2O_5, doch auch P_2S_5 und $ZnCl_2$) führen die Amide in Nitrile über. $C_nH_{2n+1}NO = C_nH_{2n-1}N + H_2O$.

Der Wasserstoff des Amidrestes kann durch Radikale vertreten werden. Die Einführung eines Alkoholradikals — etwa durch Behandeln der Amide mit Alkoholjodiden — gelingt nicht. Man erhält dergleichen Derivate aber durch Behandeln der Säurechloride (oder zusammengesetzten Aether) mit Alkoholbasen; durch Erhitzen von Salzen der (primären) Alkoholbasen oder durch Behandeln von Allylcarbonimiden mit Säuren:

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.NH_2 = C_2H_3O.NH.C_2H_5 + HCl.$$
$$C_2H_3O.OH + CO.NC_2H_5 = C_2H_3O.NH.C_2H_5 + CO_2.$$

Alkylirte Säureamide entstehen ferner beim Behandeln der Hydroxylaminderivate der Ketone mit kalten, koncentrirten Säuren. $CH_3.C(N.OH).C_3H_7 = CH_3.CO.NH.C_3H_7$.

Dialkylirte Säureamide entstehen beim Kochen von a-dialkylirten Harnstoffen mit Säureanhydriden, unter gleichzeitiger Bildung von Cyanursäure (ZANDE. *R.* 8, 233). $NH_2.CO.N(CH_3)_2 + (C_2H_3O)_2O = C_2H_3O.N(CH_3)_2 + NHCO + C_2H_3O.OH$.

Die Einführung eines zweiten Säureradikales in ein Amid gelingt nur auf Umwegen. Aus Acetamid und Benzoylchlorid entstehen Acetonitril und Benzoësäure, neben wenig Benzonitril und Acetylchlorid (PICTET, *B.* 23, 3015). Die Derivate mit zwei und drei Säureradikalen entstehen bei der Einwirkung von Säuren auf Säurenitrile.

Säurederivate der primären und sekundären Basen werden von Chloriden organischer Säuren von höherem Molekulargewicht so zerlegt, dass das Chlorid der kohlenstoffärmeren Säure entweicht (PICTET, *B.* 23, 3014). $CHO.NH.C_6H_5 + C_2H_3OCl = C_2H_3O.NH.C_6H_5 + CHOCl = C_2H_3O.NH.C_6H_5 + CO + HCl$. — $C_2H_3O.N(C_2H_5)_2 + C_7H_5OCl = C_7H_5O.N(C_2H_5)_2 + C_2H_3OCl$.

Die alkylirten Säureamide (alkylirte Formamide ausgenommen) setzen sich mit PCl_5 in der Weise um, dass der Sauerstoff des Amids gegen Chlor ausgewechselt wird. $CH_3.CO.NH(C_2H_5) + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH(C_2H_5) + POCl_3$. Die entstandenen Chloride sind sehr unbeständig und verlieren leicht Salzsäure. $2CH_3.CCl_2.NH(C_2H_5) = C_8H_{15}ClN_2 + 3HCl$. Enthält nun das Alkoholradikal der Säure Wasserstoff (und ist nicht Phenyl C_6H_5), so kann durch Kali dem gechlorten Körper der Rest des Chlors (als HCl) entzogen werden, und es entsteht eine chlorfreie Base. $C_8H_{15}ClN_2 + 2KHO = C_8H_{14}N_2 + KCl + C_2H_3O_2.K$. Aus Aethyltrichloracetamid $CCl_3.CO.NH(C_2H_5)$ kann daher, durch PCl_5, wohl ein Chlorid $CCl_3.CCl_2.NH(C_2H_5)$ und hieraus das Imidchlorid $CCl_3.CCl:N(C_2H_5)$ entstehen, aber Letzteres vermag nicht weiter HCl abzuspalten. Von Wasser wird das Imidchlorid wieder in Aethyltrichloracetamid übergeführt.

Gegen salpetrige Säure scheinen die Säureamide viel beständiger zu sein, als die Alkoholbasen, wenigstens wird Acetamid, in der Kälte, von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) zerlegt die Amide und deren Monoalkylderivate sehr leicht unter Entbindung von N_2O. Dialkylirte Säureamide werden in analoger Weise, aber langsamer, zersetzt (FRANCHIMONT, *R.* 2, 343).

I. $C_2H_3O.NH_2 + HNO_3 = C_2H_3O.OH + N_2O + H_2O$
II. $C_2H_3O.NH.CH_3 + HNO_3 = C_2H_3O.OH + NO_2.NH.CH_3$ und
$NO_2.NH.CH_3 + HNO_3 = NO_3.CH_3 + N_2O + H_2O$.
III. $C_2H_3O.N(CH_3)_2 + HNO_3 = C_2H_3O.OH + NO_2.N(CH_3)_2$.

Chlor und Brom verdrängen ein Atom Wasserstoff in der Aminogruppe der Amide. So entsteht beim Einleiten von Chlor in Acetamid $C_2H_3O.NH_2$ das Acetchloramid $C_2H_3O.NHCl$. Etwas anders verläuft die Reaktion mit Brom, in Gegenwart von Alkalien. Lässt man 1 Mol. Brom, in Gegenwart von Natronlauge, auf 1 Mol. Amid einwirken, so resultirt das Bromamid. $C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr$. Wendet man zwei Mol. Brom an, so entsteht das Natriumsalz eines Superbromids. $C_2H_3O.NH_2 + Br_4 + NaOH = C_2H_3O.NBrNa.Br_2 + H_2O + HBr$. Verwendet man zwei Moleküle Amid auf ein Molekül Brom, so entsteht ein substituirter Harnstoff. $2CH_3.CO.NH_2 + Br_2 = CH_3.CO.NH.CO.NH.CH_3 + 2HBr$. Die Bromamide zerfallen, beim Behandeln mit überschüssigem Alkali, in CO_2, HBr und primäre Alkoholbasen (Darstellung der Basen). $CH_3.CO.NHBr + 3NaOH = CH_3.NH_2 + NaBr + Na_2CO_3 + H_2O$. Bei den Säureamiden mit höherem

Kohlenstoffgehalt erfolgt aber, neben der Bildung der Basen, noch eine Umwandlung der bromirten Säureamide in die nächst niederen (um ein Kohlenstoffatom ärmeren) Säurenitrile. Dies ist besonders dann der Fall, wenn man auf 1 Mol. Amid drei Moleküle Brom verwendet (HOFMANN, *B.* 17, 1407). $C_8H_{17}.CO.NHBr + 2Br_2 + 7NaOH = C_7H_{15}.CN + Na_2CO_3 + 5NaBr + 5H_2O$.

Durch Erhitzen von Säureamiden mit Alkoholen im Ueberschuss, auf hohe Temperaturen, resultiren Alkoholbasen (BAUBIGNY, *Bl.* 39, 521). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_2H_3O.OH$. Die Säureamide können auch in Alkoholbasen umgewandelt werden durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten (bei völligem Abschluss von Feuchtigkeit) auf 170—200° (SEIFERT, *B.* 18, 1356). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.ONa = C_2H_5.NH_2 + C_2H_3O_2.Na$. Hydroxylamin wandelt die Säureamide in Hydroxamsäuren um (HOFFMANN, *B.* 22, 2854). $CH_3.CO.NH_2 + NH_2.OH = CH_3.C(OH):N.OH + NH_3$.

Zinkäthyl wirkt auf Säureamide ein, unter Bildung von Zinksalzen. $2NH_2(C_2H_3O) + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_6 + [NH(C_2H_3O)]_2Zn$. Die gebildeten Zinksalze zerfallen, mit Wasser in Berührung, in $Zn(OH)_2$ und Säureamide (GAL, *Bl.* 39, 647).

1. Ameisensäureamid (Formamid, Methanamid) $CH_3NO = CHO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Ameisensäureäthylester mit Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1863, 319). Beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Harnstoff auf 140° (BEHREND, *A.* 128, 335). $2CHO_2.NH_4 + CO(NH_2)_2 = 2CHO.NH_2 + (NH_4)_2CO_3$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (BASAROW, *B.* 4, 409). — *D.* Man erhitzt krystallisirtes Ammoniumformiat fünf Stunden lang, im Rohr, auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 980). — Flüssig; destillirt im Vakuum unzersetzt bei 150°. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 192—195°, dabei zum Theil in CO und NH_3 zerfallend. Koncentrirte Kalilauge entwickelt, schon in der Kälte, Ammoniak. Absorbirt, in der Kälte, trockenes Salzsäuregas, unter Bildung eines krystallisirten Additionsproduktes. In der Wärme tritt durch HCl heftige Zerlegung in NH_4Cl und CO ein (WALLACH, *B.* 15, 210). Mit PCl_5 entwickelt Formamid CO und wenig HCN. Versetzt man ein Gemisch von (1 Mol.) Formamid und (1 Mol.) Brom mit Natron, so entzieht Aether der Lösung eine krystallinische Verbindung CHO.NHBr, die aber äufserst unbeständig ist und sich zum gröfsten Theile, beim Verdunsten des Aethers, in HBr und Cyanursäure spaltet (HOFMANN, *B.* 15, 752). Beim Zusammenschmelzen von Formamid mit Butyrchloral entstehen 2 Verbindungen $C_5H_8Cl_3NO_2$, die bei 125 und 132° schmelzen (R. SCHIFF, *B.* 25, 1690).

Methylformamid $C_2H_5NO = CHO.NH.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von ameisensaurem Methylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 601). Aus Methylisocyanid und Essigsäure (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 224). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,011 bei 19°.

Dimethylchlorformamid (Chlorid der Dimethylcarbaminsäure) $C_3H_6ClNO = ClCO.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Dimethylamin in, mit $COCl_2$ gesättigtes, Benzol (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1162). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 165°. Leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Wird von Wasser allmählich zersetzt in HCl, CO_2 und Dimethylamin. Sehr reaktionsfähig; giebt mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff $CO[N(CH_3)_2]_2$ u. s. w.

Aethylformamid $C_3H_7NO = CHO.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylcarbonimid und Ameisensäure (WÜRTZ, *J.* 1854, 567). Durch Destillation von ameisensaurem Aethylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 602). Aus Isopropionitril und Essigsäure oder aus salzsaurem Isopropionitril und Kalilauge (GAUTIER). Die Verbindung des Chlorals mit Aethylamin zerfällt beim Destilliren in $CHCl_3$ und Aethylformamid (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Flüssig. Siedep.: 199° (WÜRTZ); spec. Gew. = 0,952 bei 21° (LINNEMANN); = 0,967 bei 2° (WÜRTZ).

Diäthylformamid $C_5H_{11}NO = CHO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Destillation von ameisensaurem Diäthylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 602). Diäthyloxaminsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Diäthylformamid (WALLACH, *A.* 214, 271). $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH = CO_2 + CHO.N(C_2H_5)_2$ (Darstellung von Diäthylformamid). — Flüssig. Siedep.: 177—178°; spec. Gew. = 0,908 bei 19° (L.). Siedep.: 177—179° (i. D.) (WALLACH, *A.* 214, 240). Mit Wasser mischbar und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Die ätherische Lösung absorbirt Salzsäuregas; setzt man zur Lösung noch $PtCl_4$, so entstehen schöne Krystalle des in Wasser und Alkohol sehr löslichen Salzes $(C_5H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (W.); krystallisirt auch mit $2H_2O$ (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 239). Mit PCl_5 liefert Diäthylformamid eine Base $C_8H_{14}N_2$ und zuweilen eine Base $C_{10}H_{19}ClN_2$.

Base $C_{10}H_{19}ClN_2$. *B.* Beim Behandeln von Diäthylformamid mit PCl_5 (WALLACH, *B.* 14, 751). $C_5H_{11}NO + PCl_5 = C_5H_{11}NCl_2 + POCl_3$ und $2C_5H_{11}Cl_2N = C_{10}H_{19}ClN_2 + 3HCl$. — Die Base ist flüssig und zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Pyrrol. — $(C_{10}H_{19}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Eigelber Niederschlag.

Base $C_8H_{14}N_2$ (?). *B.* Aus Diäthylformamid und (1 Mol.) PCl_5 (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 236). — Die freie Base konnte nicht isolirt werden: versetzt man das Reaktionsprodukt mit Natron, so erhält man Diäthylamin und Diäthylformamid. — $(C_8H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als hellgelber Niederschlag gefällt.

Isopropylformamid $C_4H_9NO = CHO.NH.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocyanisopropyl und HCl (GAUTIER, *A.* 149, 158). — Bei 220° siedendes Oel.

Diformyläthylendiamin $C_4H_8N_2O_2 = C_2H_4.N_2H_2(CHO)_2$. *B.* Chloral und Aethylendiamin wirken energisch auf einander ein: $C_2H_4(NH_2)_2 + 2CCl_3.CHO = C_4H_8N_2O_2 + 2CHCl_3$ (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Syrup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Aethylendiamin.

Diäthylchlorformamid (**Diäthylcarbaminsäurechlorid**) $C_5H_{10}ClNO = ClCO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Diäthyloxaminsäure mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 274). $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH + PCl_5 = N(C_2H_5)_2.COCl + CO + POCl_3 + HCl$. — Flüssig. Siedep.: 190—195°. Wird von Wasser in CO_2 und salzsaures Diäthylamin zerlegt. Mit Diäthylamin entsteht Teträthylharnstoff.

Cyanformamid $C_2N_2H_2O = CN.CO.NH_2$. *B.* 96procentige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf 100° erwärmt. Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Filtrat, über Aetzkalk, im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, *Ж.* 7, 99). — Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 60°. Zerfällt bei 120° in Blausäure und Cyanursäure: $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_3H_3O_3$. Geht durch koncentrirte Salzsäure allmählich in Oxamid über. Zerfällt, beim Kochen mit Silberlösung, nach der Gleichung: $C_2N_2H_2O + AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4.NO_3 + CO_2$.

Diäthylcyanformamid (**Diäthylcarbamincyanid**) $C_6H_{10}N_2O = CN.CO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus unsymmmetrische Diäthyloxamid $NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)_2$ und P_2O_5 (WALLACH, *A.* 214, 264). — Schwach riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Leichter als Wasser und darin wenig löslich. — Giebt mit PCl_5 wenig Chloroxaläthylin.

Paracyanformamid $[CN.CO.NH_2]_x$. *B.* Aus Paracyanameisensäureäthylester und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 215). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Oxalsäure.

Methylparacyanformamid $(CN.CO.NH.CH_3)_x$. *B.* Aus Paracyanameisensäureäthylester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 217). — Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

Chloralformamid $C_3H_4Cl_3NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH.CHO$. Liefert mit Benzoylchlorid (+ Natronlauge) das Anhydrid $CCl_3.CH:N.CHO$ (Schmelzp.: 193°) (MOSCHELES, *B.* 24, 1803).

Chloraldiformamid $CCl_3.CH(NH.CHO)_2$. Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 216 bis 217° (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 321). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, in Chloral, NH_4Cl und CO.

2. Essigsäureamid (Acetamid, Aethanamid) $C_2H_5NO = CH_3.CO.NH_2$. *B.* Aus Essigsäureäthylester und Ammoniak (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC). — *D.* Man neutralisirt, im Wasserbade, erwärmten Eisessig mit festem Ammoniumcarbonat (SMIT, *Bl.* 24, 539) und destillirt. Das über 160° Uebergehende enthält bereits Acetamid (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Man sättigt Eisessig mit Ammoniakgas und destillirt im Ammoniakstrome (P. KELLER, *J. pr.* [2] 31, 364; vgl. PETERSEN, *A.* 107, 331). Man erhitzt Ammoniumacetat fünf bis sechs Stunden lang auf 230° (nicht in eisernen Gefäfsen ausführbar) (HOFMANN, *B.* 15, 980). Etwa beigemengtes essigsaures Ammoniak entfernt man durch Trocknen des Acetamids über CaO (MENSCHUTKIN, *Ж.* 17, 259). Man kocht einige Tage lang Eisessig mit Rhodanammonium (VOLHARD, *Privatmitth.*). — Hexagonale Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 82—83° (HOFMANN, *B.* 14, 2729). Völlig reines Acetamid ist geruchlos. Siedepunkt: 222° (kor.). Spec. Gew. = 1,12 (MENDIUS); 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekulare Verbrennungswärme = 288.0 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 229). Molekularbrechungsvermögen = 25,01 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). In Wasser leicht löslich. Verhalten gegen Chlor: PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135. Chlor, in geschmolzenes Acetamid geleitet, erzeugt Acetchloramid. Acetamid löst sich in Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes. Wendet man gleiche Moleküle Acetamid und Brom an und giebt Kalilauge oder verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht Acetbromamid; mit koncentrirter Natronlauge wird hierbei das Natriumsalz des Acetbromamiddibromids gebildet. Wendet man 1 Mol. Brom und 2 Mol. Acet-

amid an, so erhält man, auf Zusatz von Kalilauge, Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 15, 407). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetamid entsteht etwas Aethylalkohol; mit Kupfer-Zink entsteht ebenfalls Alkohol, neben etwas Aldehyd (ESSNER, *Bl.* 42, 98). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat, entsteht viel Acetonitril, neben sehr wenig Diacetamid (FRANCHIMONT, *R.* 2, 344). Beim Erhitzen von Acetamid mit Natriumäthylat auf 170—200° entsteht Aethylamin (SEIFERT, *B.* 18, 1357). Beim Eintragen von Acetamid in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester scheiden sich Krystalle $C_7H_8N_2O_4$.Na aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 457). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Acethydroxamsäure CH_3.C(N.OH).OH Verlauf der Zerlegung des Acetamids durch wässerige Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 27, 1.

Verbindungen: STRECKER, *A.* 103, 321. — Zn(C_2H_3O.NH)$_2$ entsteht bei der heftigen Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetamid (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). — Amorphes Pulver; giebt mit Wasser Acetamid. — Hg(C_2H_3O.NH)$_2$. *B.* Durch Eintragen von gelbem HgO in eine wässerige Acetamidlösung. Krystallisirt, aus Weingeist, in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 195° (MARKOWNIKOW, *J.* 1863, 325). — (C_2H_4NO)$_2$Hg.J$_2$. *B.* Beim Reiben von, in Aether vertheiltem, Quecksilberacetamid mit Jod (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 1553). — Rothe Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, leicht löslich in warmem Alkohol. — Ag(C_2H_3O.NH). Schuppen.

2(C_2H_3O.NH$_2$).HCl. *D.* Man leitet Salzsäuregas in eine äther-alkoholische Lösung von Acetamid. — Krystallisirt aus Alkohol in langen, speerförmigen Krystallen. Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid, Acediamin, Essigsäure, Acetylchlorid und Salmiak. — C_2H_3O.NH$_2$.HCl (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). — C_2H_3O.NH$_2$.HNO$_3$. Sehr sauer reagirende Krystalle. Schmelzp.: 98° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 340). Zerfliefslich. Schwer löslich in Aether, löslich in $CHCl_3$. Entwickelt beim Erwärmen Essigsäure, CO_2, N_2O und Salpetersäure. Versetzt man das Nitrat mit höchst koncentrirter Salpetersäure, so erfolgt die Zersetzung glatt nach der Gleichung: C_2H_3O.NH$_2$.HNO$_3$ = N_2O + H_2O + C_2H_3O.OH (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95).

2C_2H_5NO.CdCl$_2$. Feine Krystalle (ANDRÉ, *J.* 1886, 1303). — C_2H_5NO.HgCl$_2$. Schmelzp.: 125° (A.). — C_2H_5NO + CoCl$_2$ + H_2O. Blauer Niederschlag, schmilzt gegen 62° (A.). — C_2H_5NO.NiCl$_2$ + H_2O. Grüner, krystallinischer Niederschlag (A.). — 2C_2H_5NO.CuCl$_2$. Grüne Warzen (A.).

Verbindungen mit Butyrchloral $C_6H_{10}Cl_3NO_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Butyrchloral mit Acetamid entstehen zwei Verbindungen $C_6H_{10}Cl_3NO_2$, die sich durch Alkohol trennen lassen (R. SCHIFF, *B.* 25, 1690).

a. α-***Derivat.*** Schmelzp.: 158° (R. SCHIFF). Leicht löslich in heifsem Weingeist.

b. β-***Derivat.*** Schmelzp.: 170° (R. SCHIFF). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Derivate des Acetamids gebildet durch Austausch von Wasserstoff im Amid des Acetamids. **Acetchloramid** C_2H_4ClNO = C_2H_3O.NHCl. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid; beim Uebergiefsen von Acetbromamid mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 15, 410). 2C_2H_3O.NHBr + HCl = C_2H_3O.NHCl + C_2H_3O.NH$_2$ + Br$_2$. — Gleicht dem Acetbromamid. Schmelzp.: 110°. Löslich in Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in Acetamid und Chlor.

Acetbromamid C_2H_4BrNO + H_2O = C_2H_3O.NHBr + H_2O. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches gleicher Moleküle Acetamid und Brom mit Kali (HOFMANN). Aus Quecksilberacetamid und Brom, in der Kälte (SELIWANOW, *B.* 26, 424). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Aether). Schmilzt unter Wasserabgabe bei 70—80°, im wasserfreien Zustande bei 108°. Leicht löslich in kaltem Aether. Setzt sich mit Salzsäure um in Acetchloramid und Brom. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Acetamid, Brom, etwas HBrO, Methylacetylharnstoff und Methylamin. Mit Silbercarbonat tritt heftige Umsetzung in Methylcarbonimid und CO_2 ein. Löst sich in koncentrirter Natronlauge, unter Bildung des in haarfeinen Krystallen sich abscheidenden Salzes C_2H_3O.NBrNa. Kocht man die alkalische Lösung, so erfolgt eine heftige Reaktion, und es entstehen HBr, CO_2 und Methylamin, offenbar die Zersetzungsprodukte des vorher gebildeten Methylcarbonimids C_2H_3O.NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + NH$_2$(CH$_3$). Ammoniak wirkt äufserst heftig auf Acetbromamid ein und erzeugt Acetamid, HBr und Stickstoff. Anilin wirkt nicht minder heftig ein und liefert Acetanilid und Tribromanilin, ohne freien Stickstoff. Ebenso erhält man mit Phenol Tribromphenol und Acetamid. Beim Erwärmen (gleicher Moleküle) von Acetamid und Acetbromamid mit Natronlauge wird Methylacetylharnstoff gebildet. Liefert mit Brom und Kalilauge Acetdibromamid.

C_2H_3O.NBrNa.Br$_2$ + H_2O. *B.* Durch Versetzen eines Gemisches aus (1 Mol.) Acetamid und (1 Mol.) Brom mit koncentrirter Natronlauge (HOFMANN). C_2H_3O.NH$_2$ + 2Br$_2$ + 2NaOH = C_2H_3O.NBrNa.Br$_2$ + 2H_2O + NaBr. — Rektanguläre Platten. Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in NaBr und Acetdibromamid.

Acetdibromamid $C_2H_3Br_2NO = C_2H_3O.NBr_2$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Acetbromamid und (2 Mol.) Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 413). Beim Versetzen einer verdünnten Acetamidlösung mit (1 Mol.) Brom und Natronlauge, infolge der Zerlegung von zunächst gebildetem Acetbromamidnatriumdibromid $C_2H_3O.NNaBr.Br_2$. — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 100°. Verflüchtigt sich, in höherer Temperatur, unter theilweiser Zersetzung. Unzersetzt löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBrO und Acetbromamid und dann in Acetamid. Kaltes Wasser spaltet 2 Mol. HBrO ab (SELIWANOW). Setzt sich mit Salzsäure in Brom und Acetchloramid, resp. Acetamid, um. Verbindet sich mit Acetamid zu Acetbromamid. Wird von überschüssigem Kali in Stickstoff, essigsaures und unterbromigsaures Salz zerlegt.

Methylacetamid $C_3H_7NO = C_2H_3O.NH.CH_3$. *B.* Aus Essigäther und Methylaminlösung bei 150°; entsteht, neben mehreren anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 14, 2729). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 28°. Siedep.: 206°. — $C_3H_7NO.HNO_3$. Große, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 58° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 341). Zerfällt mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) nach der Gleichung: $C_3H_7NO + 2HNO_3 = N_2O + NO_3.CH_3 + C_2H_4O_2 + H_2O$.

Dimethylacetamid $C_4H_9NO = C_2H_3O.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylchlorid und Dimethylamin, gelöst in viel Aether (FRANCHIMONT, *R.* 2, 332). Beim Kochen von a-Dimethylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (ZANDE, *R.* 8, 234). — Flüssig. Siedep.: 165,5° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,9405 bei 20°. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), in der Kälte, nicht sofort angegriffen; beim längeren Stehen erfolgt Spaltung in Essigsäure und Nitrodimethylamin.

Aethylacetamid $C_4H_9NO = C_2H_3O.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Essigäther und Aethylamin (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Aus Aethylcarbonimid und Essigsäure (WÜRTZ, *A.* 88, 315). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 0,942 bei 4,5° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). PCl_5 wirkt heftig ein unter Bildung der Base $C_8H_{15}ClN_2$.

Chloräthylacetamid $C_4H_8ClNO = C_2H_3O.N(C_2H_5)Cl$. *B.* Beim Chloriren von Aethylacetamid in der Kälte (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 106). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unbeständig. — Eine analoge Bromverbindung scheint zu existiren.

Diäthylacetamid $C_6H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 185—186°; spec. Gew. = 0,9248 bei 8,5° (WALLACH, *A.* 214, 235).

Aethylendiacetamid $C_6H_{12}N_2O_2 = C_2H_4(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 2 Thln. Aethylendiamin und 3 Thln. Essigsäureanhydrid, bis der Siedepunkt auf 170 bis 175° gestiegen ist (HOFMANN, *B.* 21, 2332). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Aeußerst löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Geht, bei der Destillation, theilweise in das Anhydroderivat $C_4H_8N_2$ über. — $(C_6H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Tiefrothe Krystalle. — $C_6H_{12}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethenyläthylendiamin $C_4H_8N_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Aethylendiacetamid zerfällt, bei der Destillation, theilweise in Essigsäure und Aethenyläthylendiamin (HOFMANN, *B.* 21, 2333). Wird in größerer Menge erhalten beim Erhitzen von Aethylendiacetamid im Salzsäurestrome (H.). Der hierbei erhaltene Rückstand wird durch Natron zerlegt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 88°; Siedep.: 221—224°. Aeußerst löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $(C_4H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große Prismen; sehr löslich in Wasser. — $C_4H_8N_2.HCl.AuCl_3$. Feine Nadeln.

Diacetyldiäthylendiamin $C_8H_{14}N_2O_2 = C_2H_3O.N\left\langle\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_3O$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138,5°. Siedet, unter geringer Zersetzung, oberhalb 310° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3241). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diacetyltrimethylendiamin $CH_2(CH_2.NH.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 79° (STRACHE, *B.* 21, 2365). Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in heißem Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Aethenyltrimethylendiamin $C_5H_{10}N_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.NH\\CH_2\ .\ N\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetyltrimethylendiamin im Salzsäurestrome (HOFMANN, *B.* 21, 2336). — $(C_5H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große, rhombische Krystalle. Sehr löslich in Wasser. — $C_5H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln.

Diacetylpropylendiamin $CH_3.CH(NH.C_2H_3O).CH_2.NH.C_2H_3O$. Glänzende, zerfließliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138—139° (STRACHE, *B.* 21, 2359). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Aethenylpropylendiamin $C_5H_{10}N_2 = CH_3.CH\langle{}^{CH_2.N}_{NH.\ddot{C}.CH_3}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diacetylpropylendiamin im Salzsäurestrome (HOFMANN, *B.* 21, 2338). — $(C_5H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomben. Aeufserst löslich in Wasser. — $C_5H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$. Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend.

Diacetylpentamethylendiamin $C_9H_{18}N_2O_2 = CH_2(CH_2.CH_2.NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 1,5-Diaminopentan und Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 18, 2958). — Kleine Nadeln (aus Alkohol).

1,4-Diacetaminocyclohexan $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_6H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt oberhalb 310° (BAEYER, NOYES, *B.* 22, 2172). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetaminomethylcyclopenten $C_6H_9.NH.C_2H_3O$ s. S. 1147.
Diacetylmethenylamidin $CH_2N_2(C_2H_3O)_2$ s. S. 1159.
Anhydrodiacetyläthenylamidin $C_6H_8N_2O$ s. S. 1160.
Triacetylformamidil $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$ s. S. 1159.
Acetaminoguanidin $CH_5N_4.C_2H_3O$ s. S. 1167.

μ-**Methyloxazolin** $C_4H_7NO = CH_3.C\langle{}^{O.CH_2}_{N.CH_2}$. *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von (1 g) *β*-Bromäthylaminhydrobromid $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$ mit (1 g) Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 23, 2502). Man verreibt die erkaltete Lösung mit 15 ccm $^1/_{10}$-normaler Natriumpikratlösung. Das sich allmählich ausscheidende Pikrat zersetzt man durch Natron. Entsteht auch bei der Destillation im Dampfstrom einer, mit Soda versetzten, Lösung von Acetimino-*β*-Chloräthyläther (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2387). — Oel. Sehr unbeständig. Beim Kochen des Pikrats mit Wasser entsteht Aminoäthylacetatpikrat $CH_3.CO_2.CH_2.CH_2.NH_2 + C_6H_3N_3O_7$.

Formylacetamid $C_3H_5NO_2 = CHO.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus salzsaurem Formimidoäthylester mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (PINNER, *B.* 16, 1653). — Dicke, kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diacetamid $C_4H_7NO_2 = NH(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Zersetzen von Triacetodiamid mit Salzsäure (STRECKER, *A.* 103, 327). Durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127; KEKULÉ, *Lehrb.* 1, 574). $CH_3.CN + C_2H_3O.OH = NH(C_2H_3O)_2$. Beim Kochen von Methylacetylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 14, 2731). — *D.* Man kocht (600 g) Acetamid mit (1250 g) Acetanhydrid $^1/_2$ Stunde lang am Kühler, destillirt darauf alles unterhalb 125° Uebergehende ab und setzt die Destillation im Vakuum fort. Die bei 108—109° unter 10 mm siedende Fraktion löst man in Aether und leitet in die Lösung Salzsäuregas ein. Das Filtrat vom Niederschlage dampft man zur Trockene, übergiefst den Trockenrückstand mit sehr wenig Wasser und verdampft die Lösung mit $BaCO_3$ zur Trockne. Den Rückstand extrahirt man mit Aether (HENTSCHEL, *B.* 23, 2395). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmelzp.: 77,5—78°; Siedep.: 222,5—223,5°; 108—108,5° bei 10 mm (HENTSCHEL). Reagirt neutral. In Wasser sehr leicht löslich; in Aether und Ligroïn weit leichter als Acetamid. Verbindet sich nicht mit Säuren; beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Diacetamid wird kein Niederschlag gefällt (Unterschied und Trennung von Acetamid). Beim Erhitzen auf 250° entstehen Acetonitril, Essigsäure und Acetamid. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Essigsäure, Acetamid und NH_3. Erwärmt sich stark beim Uebergiefsen mit Natronlauge (Acetamid erwärmt sich hierbei nicht). Entwickelt mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) viel N_2O (FRANCHIMONT, *R.* 2, 348). — $Na.C_4H_6NO_2$. Pulver. Zerfliefslich.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetamid entsteht, neben salzsaurem Acetamid, ein Körper $C_4H_8ClNO_2$ = salzsaures Diacetamid (?) (PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135).

Methyldiacetamid $C_5H_9NO_2 = (C_2H_3O)_2.N.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Diacetamid und Methylcarbonimid, beim Kochen von Methylacetylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 14, 2731). $NH(CH_3).CO.NH(C_2H_3O) + 2(C_2H_3O)_2O = (C_2H_3O)_2.N.CH_3 + NH(C_2H_3O)_2 + CO_2 + C_2H_3O.OH$. Aus Diacetamidnatrium und CH_3J bei 120° (HENTSCHEL, *B.* 23, 2401). — Flüssig. Siedep.: 192°. Mit Wasser mischbar. Wird von Salzsäure in Methylamin und Essigsäure gespalten. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Acetanilid und Methylacetamid. Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) viel N_2O (FRANCHIMONT, *R.* 2, 348).

Aethyldiacetamid $(C_2H_3O)_2NC_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Aethylcarbonimid mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). $(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.N.CO = (C_2H_3O)_2N(C_2H_5) + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 185—192°; spec. Gew. = 1,0092 bei 20° (W.).

Triacetamid $C_6H_9NO_3 = N(C_2H_3O)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). — Krystallisirt (aus Aether) in kleinen,

weifsen Nadeln. Schmelzp.: 78—79°. Reagirt neutral, verbindet sich nicht mit Ag_2O. Zerfällt leicht in Essigsäure und NH_3.

Triacetodiamid $C_6H_{12}N_2O_3 = (C_2H_3O)_3N_2H_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome (STRECKER, *A.* 103, 327). Beim Erhitzen von Propionitril mit überschüssiger Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). $2C_2H_5.CN + 3C_2H_3O.OH + H_2O = (C_2H_3O)_3N_2H_3 + 2C_3H_5O.OH$. — Nadeln. Siedep.: 212—217°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Aetzkali, in Essigsäure und Ammoniak. Der Körper kann als eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid betrachtet werden. Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas, so wird salzsaures Acetamid gefällt und Diacetamid bleibt in Lösung.

Derivate des Acetamids gebildet durch Austausch von Wasserstoff im Acetyl (und im NH_2) des Acetamids.

Chloracetamid $C_2H_4ClNO = CH_2Cl.CO.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Chloressigsäureäthylester oder auf Chloracetylchlorid (WILLM, *A.* 102, 110). — *D.* Man vermischt, ohne zu schütteln, 1 Vol. Chloressigester mit 2 Vol. koncentrirtem Ammoniak. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 5). Man leitet trockenes Ammoniakgas in stark gekühlten Chloressigsäureäthylester (H. BAUER, *A.* 229, 165). — Dicke, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 119,5° (M., J.); 116° (BAUER). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 224—225° bei 743 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Löslich in 10 Thln. Wasser bei 24° und in 10,5 Thln. absolutem Alkohol bei 24°, woraus es in breiten Blättern krystallisirt. Liefert, mit Brom und Kalilauge, Chlormethyl-Chloracetylharnstoff $NH(CH_2Cl).CO.NH(CO.CH_2Cl)$. Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *A.* 184, 30. — $(C_2H_3ClO.NH)_2Hg$. Nadeln, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht (M., J.).

Dichloracetamid $C_2H_3Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Pentachloraceton und NH_3 (S. CLOËZ, *A.* 122, 120; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 192). $CCl_3.CO.CHCl_2 + NH_3 = CHCl_3 + CHCl_2.CO.NH_2$. Aus Dichloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak (GEUTHER, *J.* 1864, 317). Entsteht, neben Dichlormalonsäureamid, bei 2tägigem Stehen von Dichlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem NH_3 (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2995). Beim Schütteln einer koncentrirten wässerigen Lösung von Chloralhydrocyanid $C_2HCl_3O.CNH$ mit wässerigem Ammoniak (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1066). — *D.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Chloralammoniak mit KCN (SCHIFF, SPECIALE, *G.* 9, 338). — Grofse, monokline Säulen (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 96° (G.); 98° (P.; F.); Siedep.: 233—234° bei 745 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. PCl_5 wirkt auf das Amid und bildet den schön krystallisirten, aber sehr unbeständigen Körper $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$ (WALLACH, *A.* 184, 28).

Aethyldichloracetamid $C_4H_7Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_2H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 225—227° (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 223). Bei der Einwirkung von PCl_5 entstehen: 1. Das Chlorid $CHCl_2.CCl_2.N(C_2H_5).POCl_2$ — Siedep.: 140—150°, und 2. das Imidchlorid $CHCl_2.CCl:N(C_2H_5)$ — Siedep.: 161—164°, geht durch Wasser rasch in Dichloracetäthylamid über.

Trichloracetamid $C_2H_2Cl_3NO = CCl_3.CO.NH_2$. *B.* Aus Perchlorameisensäureäthylester, Perchloressigsäureäthylester oder Perchloräther und Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 56, 286; CLOËZ, *A.* 60, 261). Aus Isopentachloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 196) oder Perchloraceton (S. CLOËZ, *A.* 122, 120) und NH_3. — *D.* Aus Trichloressigester und NH_3. — Krystallisirt (aus kochendem Wasser) in monoklinen (BODEWIG, *J.* 1881, 669) Tafeln. Schmelzp.: 141° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 241). Siedep.: 238—239°. Leicht löslich in Weingeist, noch leichter in Aether, sehr wenig in Wasser.

Bei Gegenwart von wenig Wasser und an der Sonne wirkt Chlor auf Trichloracetamid ein und erzeugt das gechlorte Amid $CCl_3.CO.NHCl$. Dasselbe bildet, zum Theil unzersetzt siedende, Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 121° (STEINER, *B.* 15, 1607). Liefert mit NH_3 Trichloracetamid. Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisirte Salze bildend. Beim Kochen mit Aetzkali zerfällt es langsam: $CCl_3.CO.NHCl + 8KHO = 4KCl + 2K_2CO_3 + NH_3 + 3H_2O$ (CLOËZ). — $CCl_3.CO.NClK$. Krystalle (STEINER).

Trichloracetamid und PCl_5 bilden den **Körper** $C_2Cl_6NPO = CCl_3.CCl:N.POCl_2$. Blättrige Krystallmasse; Schmelzp.: 78—81°; Siedep.: 255—259°. Sehr unbeständig (WALLACH, *A.* 184. 23).

Trichloracetmethylamid $C_3H_4Cl_3NO = CCl_3.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Aethyltrichloracetat und Methylamin in 30procentiger, wässeriger Lösung (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.*

6, 234). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 105—106°. Entwickelt mit höchst konc. HNO_3 langsam N_2O.

Trichloracetdimethylamid $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Vermischen unter starkem Kühlen, der ätherischen Lösungen von $CCl_3.COCl$ und $NH(CH_3)_2$ (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 235). — Erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt dann bei +12°. Siedet nicht unzersetzt bei 230—233°; spec. Gew. = 1,441 bei 15°. Wenig löslich in Wasser. Wird von höchst konc. HNO_3 nicht angegriffen.

Dimethyltrichloracetamid (?) $CCl_3.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 217). — Nadeln. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Trichloracetäthylamid $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH.C_2H_5$. Grofse, viereckige Tafeln. Schmelzp.: 74°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 229—230° (WALLACH, KAMENSKI. *A.* 214, 225). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Behandeln mit PCl_5, das flüssige Imidchlorid $CCl_3.CCl:N(C_2H_5)$, welches mit Wasser wieder Trichloracetäthylamid regenerirt.

Trichloracetdiäthylamid $C_6H_{10}Cl_3NO = CCl_3.CO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus $CCl_3.COCl$ und Diäthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 236). — Grofse, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 27°. Riecht pfefferminzartig. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von kalter, höchst konc. HNO_3, in der Kälte und bei eintägigem Stehen, nicht angegriffen.

Aus Diäthylamin und Perchloraceton erhielt CH. CLOËZ (*A. ch.* [6] 9, 217) eine isomere Verbindung (?) in Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Trichloracetallylamid $C_5H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Allylamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 216). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 45°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Trichloracetäthylendiamin $C_4H_7Cl_3N_2O = CCl_3.CO.N_2H_3.C_2H_4$. *B.* Aus Aethylendiamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 218). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Bromacetamid $C_2H_4BrNO = CH_2Br.CO.NH_2$. *B.* Man schüttelt Bromessigsäureäthylester mit 20procentigem Ammoniak bei 0° (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Krystalle; Schmelzp.: 91° (BUCHNER, PAPENDIECK, *B.* 25, 1160). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dibromacetamid $C_2H_3Br_2NO = CHBr_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Dibromessigsäureäthylester und Ammoniak (SCHÄFFER, *B.* 4, 369). Aus Pentabromaceton und Ammoniak (CLOËZ, *A.* 122, 121). Aus Asparagin und Brom, neben Tribromacetamid (GUARESCHI, *B.* 9, 1435). Beim Kochen von Pentabromacetylacetamid mit Wasser (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2698). $CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2 = C_2H_3Br_2NO + CO_2 + CHBr_3$. Entsteht, neben Diaminomalonsäureamid, beim Versetzen von (1 Thl.) Dibrommalonsäurediäthylester mit (1½ Thln.) gut gekühltem konc. alkoholischem NH_3 (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3002). — *D.* Man schüttelt Dibromessigester mit 6 Vol. 20procentigem, wässerigem Ammoniak (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Nadeln. Schmelzp.: 156° (SCHÄFFER).

Tribromacetamid $C_2H_2Br_3NO = CBr_3.CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einwirkung von Brom auf Asparagin (GUARESCHI, *B.* 9, 1435). Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Perbromaceton (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1148). — Monokline (BREZINA, *J.* 1881, 673) Blättchen; schmilzt bei 120—121°; sublimirt unzersetzt. Zerfällt durch Kali rasch in CO_2, NH_3 und Bromoform. In Wasser schwerer löslich als Dibromacetamid. Schwer löslich in kaltem CS_2, Benzol oder Chloroform, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Chlorbromacetamid $C_2H_3ClBrNO = CHClBr.CO.NH_2$. *B.* Aus Chlorbromessigsäureäthylester und wässerigem Ammoniak (CECH, STEINER, *B.* 8, 1174). — Schmelzp.: 117° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2995). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser.

Chlordibromacetamid $C_2H_2ClBr_2NO = CClBr_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Aethylchlordibromacetat und NH_3 (NEUMEISTER, *B.* 15, 604). Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von s-Dichlortetrabromaceton (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 75). $(CClBr_2)_2CO + NH_3 = C_2H_2ClBr_2NO + CHClBr_2$. Beim Behandeln von Hexachlordibromacetylaceton $CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$ mit NH_3 (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 238). Beim Sättigen einer Lösung von Trichlorpentabromacetylaceton in Benzol mit Ammoniakgas (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1721). — Kleine, glänzende, monokline (FOCK, *A.* 249, 78) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 127° (L., J.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol, schwer in CS_2 und Benzol. Liefert, beim Erhitzen, mit Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 2 Thle. Wasser), Chlordibromessigsäure.

Dichlorbromacetamid $C_2H_2Cl_2BrNO = CCl_2Br.CO.NH_2$. *B.* Aus Dichlorbromessig-

säureäthylester und koncentrirtem Ammoniak, in der Kälte (NEUMEISTER, *B.* 15. 603). Aus s-Tetrachlordibromaceton und konc. NH_3 (LANDOLT, *B.* 25, 857). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—255°. Sehr leicht löslich in Aether, mäfsig leicht in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$.

Jodacetamid $C_2H_4JNO = CH_2J.CO.NH_2$. *B.* Man lässt eine alkoholische Lösung von Chloracetamid einige Tage mit festem KJ stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 6). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 157° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

Dijodacetamid $C_2H_3J_2NO = CHJ_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 434). $N_2.CH.CO.NH_2 + J_2 = C_2H_3J_2NO + N_2$. Aus Dijodessigsäureäthylester und NH_3 (CURTIUS). — Prismen. Wird bei 170° gelb, erweicht gegen 198° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 201 bis 202°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit HCl kaum angegriffen. Wird von heifser, koncentrirter Kalilauge schwer zersetzt.

Aminoacetamid (**Glycinamid**) $C_2H_6N_2O = NH_2.CH_2.CO.NH_2$. Bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit alkoholischem Ammoniak auf 155—165° (HEINTZ, *A.* 150, 67). Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak, neben den Amiden der Di- und Triglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 148, 190). — *D.* 1 Volum Chloressigester bleibt mit 8 Volumen gesättigtem, alkoholischem Ammoniak einige Tage in der Kälte stehen und wird dann 24 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit salzsäurehaltigem, alkoholischem $PtCl_4$ und Aether gefällt. Durch wenig lauwarmes Wasser wird die Glycinamidverbindung ausgezogen (H., *A.* 148, 190). — Glycinamid wird aus dem salzsauren Salz mit Ag_2O erhalten. Es ist fest, in Wasser äufserst leicht löslich, reagirt stark alkalisch und verbindet sich direkt mit Säuren, sogar mit Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in NH_3 und Glycin. — $C_2H_6N_2O.HCl$. *D.* Aus dem Platindoppelsalz und Salmiak. — Monokline Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. — $(C_2H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhomboëdrische Prismen, in Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol.

Nitroaminoacetamid $C_2H_5N_3O_3 = N(NO_2)H.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Nitrohydantoïn mit 25 Thln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 238). $CO\langle{}^{CH_2.N(NO_2)}_{NH.CO} + H_2O = C_2H_5N_3O_3 + CO_2$. — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Bräunt sich bei 120—130°. Unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Entwickelt mit kaltem Vitriolöl (1 Mol.) N_2O; mit höchst konc. HNO_3 entweichen 2 Molek. N_2O. Bei langem Kochen mit Wasser und dann mit Kalkmilch entsteht Glykolsäure.

Acetaminoacetamid (**Aceturamid**) $C_4H_8N_2O_2 = NH(C_2H_3O).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Acetursäureäthylester und wässerigem Ammoniak (CURTIUS, *B.* 17, 1674). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von NH_3.

Diglykolamidsäureamid $C_4H_9N_3O_2 = NH(CH_2.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, *A.* 148, 177). — *D.* Chloressigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol sechs Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Ein Ueberschuss an NH_3 ist zu vermeiden. Die Lösung wird über H_2SO_4 vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den Niederschlag mit Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vakuum etwas Salmiak ab und fällt mit absolutem Alkohol die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum Theil in Lösung bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch $PtCl_4$ und Aether gefällt; durch heifses Wasser wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiak getrennt. Die Hydrochloride beider Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vakuum verdunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäureamid. — Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln; aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol es ist fast unlöslich. Starke Base, reagirt stark alkalisch. — $C_4H_9N_3O_2.HCl$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_4H_9H_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_9N_3O_2.HCl.AuCl_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Triglykolamidsäureamid $C_6H_{12}N_4O_3 = N(CH_2.CO.NH_2)_3$. *B.* Die alkoholische Lösung des Esters dieser Säure wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267). — Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol.

— $C_6H_{12}N_4O_3.HCl$. Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder Blätter. Schwer löslich in Wasser.

Cyanacetamid $C_3H_4N_2O = CH_2(CN).CO.NH_2$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester und NH_3 (HOFF, *J.* 1874, 561). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (H.), 118° (HENRY, *Bl.* 48, 656).

Dicyanacetyläthylendiamin $C_8H_{10}N_4O_2 = C_2H_4(NH.CO.CH_2.CN)_2$. *B.* Aus Cyanessigsäureester und Aethylendiamin (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191,5°. Schwerlöslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung entstehen HCN und Aethylenoxaminsäure.

Dicyanacetylpentamethylendiamin $C_{11}H_{16}N_4O_2 = C_5H_{10}(NH.CO.CH_2.CN)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (GUARESCHI). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Aether.

Rhodanacetamid $C_3H_4N_2SO = CH_2(S.CN).CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloracetamid mit KSCN, auf dem Wasserbade (MIOLATI, *G.* 23 [1] 91). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Löslich in Natronlauge und wird daraus, durch Säuren, nicht ausgefällt. Unlöslich in Aether und Benzol. Wird, durch Verdunsten mit HCl, in NH_4Cl und Dioxythiazol zerlegt. Wird von kalter Schwefelsäure in Isothiohydantoïn $C_3H_4N_2SO$ umgewandelt.

Thioacetamid $C_2H_5NS = CH_3.CS.NH_2$. *B.* Aus Acetonitril und H_2S (BERNTHSEN, *A.* 192, 46). Man erhitzt ein inniges Gemenge aus 5 Mol. Acetamid und 1 Mol. P_2S_5 (HOFMANN, *B.* 11, 340) mit dem mehrfachen Volumen Benzol (HANTZSCH, *A.* 250, 264) einige Minuten lang auf dem Wasserbade und verdunstet dann die abfiltrirte Lösung. — Monosymmetrische Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 107,5—108,5°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit $HgCl_2$ eine schwerlösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Sehr leicht veränderlich: Säuren oder Basen zerlegen das Thioamid in Essigsäure, NH_3 und H_2S. Mit Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S. Verbindet sich direkt mit Aethylenbromid.

Imidothioessigsäureäthylenesterdihydrobromid $C_6H_{14}Br_2N_2S_2 = [CH_3.C(NH)S]_2C_2H_4.2HBr$. *B.* Beim Erhitzen von Thiacetamid mit Aethylenbromid auf 100° (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 788). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

Thiacetamidacetessigsäureäthylester $C_8H_{13}NSO_3 = CH_3.C(NH).S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man löst (5—10 g) Bromacetessigester im doppelten Vol. Alkohol, fügt auf einmal (1 Mol.) Thiacetamid hinzu und reibt die Lösung, unter Kühlung, mit einem Glasstab (STEUDE, *A.* 261, 35). Man löst den mit wenig absol. Alkohol und dann mit Aether gewaschenen Niederschlag in Wasser und versetzt die, vorher mit Aether ausgeschüttelte, wässerige Lösung mit Soda. Das ausgeschiedene Oel nimmt man mit Aether auf. — Grofse Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Beim Erwärmen mit Alkalien wird NH_3 abgespalten. Das Hydrobromid zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in NH_4Br und γ-Thiacetsäureacetessigester $CH.CO.SCH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

Nitrothioacetamid $C_2H_4N_2O_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2$. *B.* Trocknes Knallquecksilber wird, unter absolutem Aether, durch trocknen H_2S zerlegt (STEINER, *B.* 8, 1177; 9, 779). $CHg(NO_2).CN + 2H_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2 + HgS$. — Mikroskopische Krystallnadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Verpufft unter 100°. Zerfällt, in ätherischer Lösung mit H_2S, in Rhodanammonium und Oxalsäure. $2CH_2(NO_2).CS.NH_2 + H_2S = 2NH_4.SCN + C_2H_2O_4 + S$. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser: $CH_2(NO_2).CS.NH_2 = CO_2 + NH_4.SCN$.

Amid der Sulfodiessigsäure $C_4H_8N_2SO_4 = (NH_2.CO.CH_2)_2.SO_2$. *B.* Aus dem Aethylester der Sulfodiessigsäure und konc. NH_3 (LOVEN, *B.* 17, 2821). — Glänzende Blättchen. Bräunt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

Amid der Selendiglykolsäure s. S. 906 (Thiosäuren).

Acetamid und Aldehyde. **Methylendiacetamid** (**Diacetylmethylendiamin**) $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Schütteln einer wässerigen Lösung von Formaldehyd mit Acetamid (und einigen Tropfen HCl) (PULVERMACHER, *B.* 25, 310). Entsteht, neben Acetonitril und Formaldehyd, bei langsamem Erhitzen auf 195° von trocknem Quecksilberacetamid mit Trithioformaldehyd (PULVERMACHER). — Vierseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Siedep.: 288°. Ueberaus löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Essigsäure, Formaldehyd und NH_3. — $C_5H_{10}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Grofse, sechsseitige Krystalle; überaus löslich in Wasser und Alkohol.

Methylendithioacetamid $C_5H_{10}N_2S_2 = CH_2(NH.CS.CH_3)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von (5 Mol.) Methylendiacetamid mit (2 Mol.) P_2S_5 und Benzol (PULVERMACHER, *B.* 25, 308). — Spiefsförmige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in Benzol.

Aldehydacetamid $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aldehyd mit Acetamid (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 169°. Wird durch Säuren gespalten.

Chloralacetamid $C_4H_6Cl_3NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Acetamid und wasserfreiem Chloral; aus Chloralammoniak und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 168). — Krystallisirt (aus Wasser) in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 156°. Löst sich reichlich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt beim Destilliren in seine Komponenten (WALLACH, *B.* 5, 255). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120° entsteht Chloraldiacetamid $CCl_3.CH(OC_2H_3O).NH(C_2H_3O)$ — Prismen; Schmelzp.: 117—118°; zerfällt mit warmem Wasser in Essigsäure und Chloralacetamid. Chloralacetamid liefert mit Benzoylchlorid (+ Natronlauge) das Anhydrid $C_4H_4Cl_3NO$ (Schmelzp.: 207°) (MOSCHELES, *B.* 24, 1803). — Eine andere Verbindung von Chloral und Acetamid: Trichloräthylidendiacetamid = $CCl_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erhitzen von Chloral mit Acetonitril (HÜBNER, *Z.* 1871, 712 und *B.* 6, 109; HEPP, *B.* 10, 1651). $CCl_3.CHO + 2CH_3.CN + H_2O = C_6H_9Cl_3N_2O_2$. Dieselbe bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Verbindung $C_{14}H_{18}Cl_8N_4O_5$. *B.* Entsteht, neben KCl, HCN und Kaliumacetat, bei der Einwirkung von KCN auf eine alkoholische Lösung von Chloralacetamid (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). — Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. Giebt die Jodoformreaktion, zersetzt sich aber nicht beim Kochen mit Wasser.

Acetylchloraldiformamid $C_6H_7Cl_3N_2O_3 = CCl_3.CH\langle{}^{N(CO.CH_3).CHO}_{N.C}$ (?). *B.* Aus Chloraldiformamid und Essigsäureanhydrid bei 150° (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 324). — Lange Nadeln. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich beim Schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, in Chloral, NH_4Cl, CO und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen Acetamid und Paraldehyd.

Chloraldichloracetamid $C_4H_4Cl_5NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH.C_2HCl_2O$. *B.* Aus Chloral und Dichloracetamid (SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit KCN: Dichloracetamid, KCl und Kaliumdichloracetat.

Bromalacetamid $C_4H_6Br_3NO_2 = CBr_3.CH(OH).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Erhitzen von Bromal mit Acetamid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). — Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°.

Chlordibromaldehydacetamid. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601).

Butyrchloralacetamid $C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_2H_3O)$. *B.* Durch Erhitzen von Butyrchloral mit Acetamid (PINNER, *A.* 179, 40), oder aus Butyrchloralammoniak und Essigsäureanhydrid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Kleine Tafeln, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 158° (S., T.); 170° (P.).

Hydroxylaminderivat der Essigsäure. Die wässerige Lösung der Hydroxamsäuren wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt.

Acethydroxamsäure $C_2H_5NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C(N.OH).OH + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Stehen einer konc. wässerigen Lösung gleicher Moleküle von Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin (HOFFMANN, *B.* 22, 2854). Bei einstündigem Kochen von (2 Mol.) Essigsäureanhydrid mit (1 Mol.) trocknem $NH_3O.HCl$ (MIOLATI, *B.* 25, 700). — Spiefse. Schmelzp.: 58—59°. Wird im Vakuum, über H_2SO_4, wasserfrei und schmilzt dann bei 87—88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ dunkelkirschroth gefärbt. Reagirt neutral. — $C_4H_6N_2O_3(Cu.OH)_2$ (CRISMER, *Bl.* [3] 3, 121).

Diacethydroxamsäure (**Acethydroxamsäureacetat**) $C_4H_7NO_3 = CH_3.C(OH).N.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von $NH_3O.HCl$ mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* 25, 703). — Nadeln. Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt leicht in Essigsäure und Acethydroxamsäure.

3. Propionamid, Propanamid $C_3H_7NO = C_2H_5.CO.NH_2$. *B.* Aus Propionsäureäthylester und Ammoniak (SESTINI, *Z.* 1871, 34). — *D.* Durch Erhitzen von Ammonium-

propionat auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 981). — Krystallisirt (aus $CHCl_3$) in Blättern. Schmelzp.: 79°; Siedep.: 213° (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 517). Spec. Gew. = 1,0335 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekulare Verbrennungswärme = 435,6 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 229). — $2(C_3H_5O.NH_2).HCl$ (SESTINI). — $(C_3H_5O.NH)_2Hg$. Quadratische Tafeln (SESTINI).

Propionbromamid $C_3H_6BrNO = C_3H_5O.NHBr$. *D.* Man versetzt ein Gemisch von (1 Mol.) Propionamid und (1 Mol.) Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit und schüttelt dann mit Aether aus (HOFMANN, *B.* 15, 753). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 80°. Wird von Alkalien in CO_2, HBr und Aethylamin gespalten.

Versetzt man ein Gemisch von (1 Mol.) Propionamid und (2 Mol.) Brom, in der Kälte, mit (2 Mol.) Aetznatron, so scheidet sich

Propionbromamidnatriumdibromid $C_3H_5O.NNaBr.Br_2$ in gelben Blättern ab. Es wird von Wasser sofort zerlegt unter Bildung von Propiondibromamid $C_3H_5O.NBr_2$ das in röthlichen Nadeln krystallisirt und gegen 100° schmilzt.

Diacetopropiondiamid (?) $C_7H_{14}N_2O_3 = NH_2.C_3H_5O + NH(C_2H_3O)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). $2C_2H_5.CN + 2C_2H_3O.OH + H_2O = (C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 + C_2H_5O.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 220°. Zerfällt, durch Kalilauge, in Essigsäure, Propionsäure und NH_3.

Nach COLBY und DODGE (*Am.* 13, 4) entsteht aus Propionitril und Eisessig bei 250° das bei 86° schmelzende **Acetopropionamid** $C_5H_9NO_2 = C_2H_3O.NH.C_3H_5O$.

Dipropionamid $C_6H_{11}NO_2 = NH(C_3H_5O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Propionamid im HCl-Strom (OTTO, TRÖGER, *B.* 23, 760). Aus Propionitril mit Propionsäure bei 200° (O., TR.). Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Propionylchlorid und Propionitril und Behandeln des Produktes mit Wasser (OTTO, TRÖGER, *B.* 22, 1455). — Perlmutterglänzende Täfelchen; lange seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°; Siedep.: 210—220°. Sublimirt schon bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

2-Chlorpropionamid $C_3H_6ClNO = CH_3.CHCl.CO.NH_2$. *B.* Durch Schütteln von α-Chlorpropionsäureäthylester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1592). — Schüppchen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dichlorpropionamid $C_3H_5Cl_2NO$. a. ***2,2-Derivat*** $CH_3.CCl_2.CO.NH_2$. *B.* Aus 2,2-Dichlorpropionsäureäthylester und verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO, *B.* 3, 467). Aus 2,2-Dichlorpropionsäurechlorid und NH_3 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Krystallisirt (aus schwachem Weingeist) in monoklinen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Blättern. Schmelzp.: 116°. In Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser. — $2(C_3H_3Cl_2O.NH_2).HgO$. Kleine Nadeln (OTTO, *A.* 132, 184).

b. ***3,3-Derivat*** $CHCl_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus 3,3-Dichlorpropionsäureäthylester und konc. wässerigem NH_3, in der Kälte (OTTO, *A.* 239, 269). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in $CHCl_3$.

Dimonobrompropionamid $C_6H_9Br_2NO_2 = NH(CO.CHBr.CH_3)_2$. *B.* Aus Propionitrilbromid $CH_3.CHBr.CN.HBr$ und Wasser (ENGLER, *A.* 142, 71). — Nadeln. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol.

3-Jodpropionamid $C_3H_6JNO = CH_2J.CH_2.CO.NH_2$. Tafeln. Schmelzp.: 100° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128). Leicht löslich in Wasser.

α-Aminopropionamid (?) $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *V.* Normal im Harn, in kleiner Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *D.* Der Harn wird zum Syrup verdampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 und fällt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und zum dicken Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch starken Alkohol vom Harnstoff befreit. — Kleine Säulen. Schmilzt oberhalb 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, zerfliefsliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2, NH_3 und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_8N_2O.HCl$.

Cyanpropionamid $C_4H_6N_2O$. a. ***2-Cyanpropionamid*** $CH_3.CH(CN).CO.NH_2$. Schmelzp.: 81°; siedet nicht unzersetzt bei 267° (HENRY, *J.* 1889, 638). Unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether und Benzol.

b. ***3-Cyanpropionamid*** $CH_2(CN).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Aethylencyanid, beim Digeriren von Aethylenbromid mit KCN und Alkohol (PINNER, *B.* 16, 360). —

Groſse, glänzende, gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem.

Tetrachlorcyanpropionamid $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$ s. S. 1219.

Thiopropionamid $C_3H_7NS = C_2H_5.CS.NH_2 = C_2H_5.C(SH).NH$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von (5 Mol.) Propionamid mit (1 Mol.) P_2S_5 und (4—5 Thln.) Benzol (Hubacher, *A.* 259, 229). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 41—43°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Chloraceton erzeugt 5-Methyl-2-Aethylthiazol C_6H_9NS.

Propionhydroxamsäure $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH_2.C(:N.OH).OH$. *B.* Beim Kochen von (2 Mol.) Propionsäureanhydrid mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (Miolati, *B.* 25, 700). — Groſse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol.

4. Buttersäureamide C_4H_9NO.

1. ***Normalbutyramid, Butanamid*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *D.* Durch 5—6stündiges Erhitzen von buttersaurem Ammoniak auf 230° (Hofmann, *B.* 15, 982). — Tafeln. Schmelzp.: 115° (Chancel, *A.* 52, 294). Siedep.: 216° (Buckton, Hofmann, *J.* 1856, 516). Sehr löslich in Wasser.

2,2,3-Trichlorbutyramid $C_4H_6Cl_3NO = CH_3.CHCl.CCl_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Trichlorbutyrchlorid und NH_3 (Judson, *B.* 3, 788). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. In kaltem Wasser schwer löslich.

2,3-Dibrombutyramid $C_4H_7Br_2NO = CH_3.CHBr.CHBr.CO.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril durch alkoholische Salzsäure, in der Kälte (Palmer, *Am.* 11, 91; Lippmann, *M.* 12, 405). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3-Aminobutyramid $C_4H_{10}N_2O = CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus β-Chlorbuttersäureäthylester und koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak bei 80—90° (Balbiano, *B.* 13, 312). — Syrupöse Flüssigkeit; löst sich reichlich in Wasser und heiſsem Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_4H_{10}N_2O.HCl$. Undeutlich krystallinisch. — $(C_4H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol.

2-Cyanbutyramid $C_5H_8N_2O = C_2H_5.CH(CN).CO.NH_2$. *B.* Aus α-Cyanbuttersäureester und NH_3 (Henry, *J.* 1889, 638). — Seideglänzende Tafeln. Schmelzp.: 113°; Siedepunkt: 276°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. ***Isobutyramid, Methylpropanamid*** $(CH_3)_2.CH.CO.NH_2$. *D.* Durch 5—6stündiges Erhitzen von trockenem Ammoniumisobutyrat auf 230° (Hofmann, *B.* 15, 982). — Schmelzp.: 128—129°. Siedep.: 216—220° (Letts, *B.* 5, 672) (Hofmann). In Wasser leicht löslich.

Isobutyrbromamid $C_4H_8BrNO = C_4H_7O.NHBr$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 2 Mol. Isobutyramid und 1 Mol. Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Lösung (Hofmann, *B.* 15, 755). — Groſse, durchsichtige Nadeln. Schmelzp.: 92°. Zerfällt, bei der Destillation, in Brom, Isobutyramid und Diisobutyramid. Beim Erwärmen mit trockener Soda tritt Zerlegung in HBr und Isopropylcarbonimid ein.

Diisobutyramid $C_8H_{15}NO_2 = NH(C_4H_7O)_2$. *B.* Entsteht, neben Isobutyramid, beim Behandeln von Isobutyrylchlorid mit NH_3 (Hofmann, *B.* 15, 981). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt schon unter 100°. Zerfällt, bei rascher Destillation, in Isobuttersäure und Isobutyronitril. Unlöslich in Wasser (Trennung vom Isobutyramid).

Isobutyrisopropylamid $C_7H_{15}NO = C_4H_7O.NH(C_3H_7)$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Isopropylamin (V. Meyer, Warrington, *B.* 20, 505). Beim Erhitzen von Isobutyroxim mit Acetylchlorid (M., W.). $[(CH_3)_2.CH]_2.C:N.OH = (CH_3)_2.CH.CO.NH.CH(CH_3)_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 102°; Siedep.: 210°. Sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2-Bromisobutyramid $C_4H_8BrNO = (CH_3)_2.CBr.CO.NH_2$. Tafeln. Schmilzt bei 147° (Bischoff, *B.* 24, 1044).

5. Valeriansäureamide $C_5H_{11}NO$.

1. ***Normalvaleramid, Pentanamid*** $CH_3(CH_2)_3.CO.NH_2$. Sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 114—116° (Weidel, Ciamician, *B.* 13, 69). Riecht schweiſsartig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2-Cyanvalerianamid $C_6H_{10}N_2O = CH_3CH_2.CH_2.CH(CN).CO.NH_2$. Lamellen. Schmelzp.: 118°; Siedep.: 281° (HENRY, *J.* 1889, 638).

2. ***Isovaleramid, 2-Methylbutanamid(4)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.NH_2$. *D.* Durch Erhitzen von isovaleriansaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Schmelzp.: 126—128°; Siedep.: 230—232° (LETTS, *B.* 5, 673).

3. ***Isobutylameisensäureamid*** schmilzt bei 135° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

2-Aminoisovaleramid $C_5H_{12}N_2O = (CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Auflösen von 3 g salzsaurem α-Aminoisovaleronitril in 10 g rauch. Salzsäure (LIPP, *A.* 205, 14). — $C_5H_{12}N_2O.HCl$. Monokline Tafeln oder Nadeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 809). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol. Durch Ag_2O wird daraus das freie Amid $C_5H_{12}N_2O$ abgeschieden, das krystallinisch und leicht löslich in Wasser ist. Es reagirt alkalisch, zieht CO_2 an und zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in NH_3 und Aminoisovaleriansäure. — $(C_5H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, tetragonale (HAUSHOFER, *A.* 205, 16) Prismen. Leicht löslich in Wasser.

2-Cyanisovalerianamid $C_6H_{10}N_2O = (CH_3)_2.CH.CH(CN).CO.NH_2$. Große, seideglänzende Tafeln. Schmelzp.: 125°; Siedep.: 277° (HENRY, *J.* 1889, 639).

4. ***Trimethylacetamid, Dimethylpropanamid*** $(CH_3)_3.C.CO.NH_2$. *B.* Man erhitzt trimethylessigsaures Ammoniak, im Rohr, auf 220—230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 238; vgl. BUTLEROW, *A.* 174, 374). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°; Siedep.: 212° bei 766,5 mm (von 18°). Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, N_2O.

Trimethylacetmethylamid $C_6H_{13}NO = C_4H_9.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus $(CH_3)_3C.CO.Cl$ und Methylamin, beide gelöst in Aether (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 240). — Schmelzp.: 91°; Siedep.: 203—204°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure N_2O.

Trimethylacetdimethylamid $C_7H_{15}NO = C_4H_9.CO.N(CH_3)_2$. Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 185—186° bei 754 mm von 13°; spec. Gew. = 0,912 bei 17° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 241). Sehr leicht löslich in Wasser. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, kein Gas, sondern erzeugt Nitrodimethylamin.

Trimethylacetäthylamid $C_7H_{15}NO = C_4H_9.CO.NH.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 49°; Siedep.: 203—204° bei 705 mm von 17° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 241). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Trimethylacetdiäthylamid $C_9H_{19}NO = C_4H_9.CO.N(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 203°; spec. Gew. = 0,891 bei 15° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 243). Ist in Wasser bei 0° viel löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur.

5. ***Amid der Säure*** $C_5H_{10}O_2$ ***aus Harzessenz.*** Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 86—87° (LWOW, *B.* 20, 1020). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

6. Capronsäureamide $C_6H_{13}NO$.

1. ***Normalcapronamid, Hexanamid*** $CH_3(CH_2)_4.CO.NH_2$. *D.* Durch Erhitzen von capronsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Krystallblätter. Schmelzp.: 100° (H., *B.* 17, 1411). Siedep.: 255° (HENRY, *B.* 2, 490). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Dicapronamid $C_{12}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_{11}O)_2$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: 92,5° (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 [2] 637). Schwer löslich in Aether.

2. ***Methylpropylacetamid, 2-Methylpentanamid*** $CH_3.CH(C_3H_7).CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 95° (KELBE, WARTH, *B.* 15, 311). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Hg(C_6H_{12}NO)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 158°.

3. ***Isobutylacetamid, 2-Methylpentanamid(5)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *D.* Durch Erhitzen von isobutylessigsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Schmelzp.: 120° (H., *B.* 17, 1411).

2-Cyanisobutylessigsäureamid $C_7H_{12}N_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CN).CO.NH_2$. Seideglänzende Tafeln. Schmelzp.: 93°; Siedep.: 275° (HENRY, *J.* 1889, 639).

4. ***Amid der aktiven Capronsäure, 3-Methylpentanamid*** $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Man erhitzt das β-methyläthylpropionsaure Ammoniak auf 230° (ROMBURGH, *R.* 5, 224; 6, 155). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

5. ***Diäthylacetamid, Pentan-3-Methylamid*** $(C_2H_5)_2.CH.CO.NH_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°; Siedep.: 230—235° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 190). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. ***Methylisopropylacetamid, 2,3-Dimethylbutanamid*** $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CO.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 129° (ROMBURGH, *R.* 5, 232, 237). Sublimirt leicht.

Dimethylketoximessigsäureamid $C_6H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).C(N.OH).CH_3$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 12,6 g des entsprechenden Nitrils mit 5,6 g KOH und 80 g H_2O (WALLACH, *A.* 248, 165). Man schüttelt die Lösung mit viel Aether aus. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 162—164° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol.

7. Oenanthsäureamid, Heptanamid $C_7H_{15}NO = C_7H_{13}O.NH_2$.

D. Durch Erhitzen von önanthsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 95° (MALERBA, *A.* 91, 103). Siedep.: 250—258° (MEHLIS, *A.* 185, 368). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (LWOW, *B.* 20, 1021).

Oenanthmethylamid $C_8H_{17}NO = C_7H_{13}O.NH.CH_3$. *B.* Durch fünfstündiges Erhitzen auf 230° von Oenanthsäure und Methylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 248). — Wird bei 0° fest und schmilzt dann bei 9°. Siedep.: 265,5—266,5° (i. D.) bei 758 mm von 0°; spec. Gew. = 0,895 bei 15°. Löst sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur viel weniger als bei 0°.

Oenanthdimethylamid $C_9H_{19}NO = C_7H_{13}O.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Oenanthsäure und $NH(CH_3)_2$ bei 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 248). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 242,5—243,5° (i. D.) bei 758,5 mm von 0°; spec. Gew. = 0,894 bei 15°.

Oenanthäthylamid $C_9H_{19}NO = C_7H_{13}O.NH(C_2H_5)$. Schmelzp.: 5—6°; Siedep.: 267,5 bis 268,5° bei 767 mm von 0° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 248).

Oenanthdiäthylamid $C_{11}H_{23}NO = C_7H_{13}O.N(C_2H_5)_2$. Bleibt bei —15° flüssig. Siedepunkt: 257,5—258,5° bei 765 mm von 0°; spec. Gew. = 0,881 bei 15° (FR., KL., *R.* 6, 249).

8. Caprylsäureamid, Oktanamid $C_8H_{17}NO = C_8H_{15}O.NH_2$.

1. ***Normalcaprylsäureamid.*** Blätter. Schmelzp.: 110°. Siedet nicht unzersetzt (FELLETAR, *J.* 1868, 624).

Das durch Erhitzen von caprylsaurem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 15, 983) oder aus Nonansäureamid $C_8H_{17}.CO.NH_2$ bereitete ***Caprylsäureamid*** schmilzt bei 105—106° (HOFMANN, *B.* 17, 1408). 100 Thle. siedendes Wasser lösen 0,454 Thle. Amid; fast unlöslich in kaltem Wasser.

2-Aminocaprylamid $C_8H_{18}N_2O = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril, durch Einleiten von Salzsäuregas in dessen wässerige Lösung, ohne abzukühlen (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 128). Der erhaltene Niederschlag des salzsauren Salzes wird aus Alkohol umkrystallisirt, durch NH_3 zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallinisch, reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Aminocaprylsäure und NH_4Cl.

$C_8H_{18}N_2O.HCl$. Kleine, flache Säulen. — $(C_8H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Tafeln, in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. — Aus dem salzsauren Salz wird durch Natriumdicarbonat das Salz einer complicirten Carbaminsäure gefällt. $(C_8H_{18}N_2O)_2.CO_2 = C_8H_{17}N_2O.CO.O(C_8H_{19}N_2O)$. Die Lösung dieses Salzes giebt, erst beim Kochen mit $BaCl_2$, einen Niederschlag von $BaCO_3$.

2. ***Amid der Säure aus Harzessenz*** (LWOW, *B.* 20, 1023). Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 84—85°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

9. Amide $C_9H_{19}NO$.

1. ***Pelargonsäureamid*** $C_9H_{17}O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 92—93° (SCHALFEJEW, *B.* 6, 1252; *Ж.* 6, 119).

Das Amid, durch Erhitzen von pelargonsaurem Ammoniak auf 230° bereitet (mit Pelargonsäure aus Undecylensäure), bildet eine perlmutterglänzende Krystallmasse. Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *B.* 15, 984). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. ***Isononylamid.*** Aus Isononylnitril und alkoholischem Kali entsteht ein bei 80—81° (KULLHEM, *A.* 173, 322) und aus Isononylsäureäthylester mit NH_3 ein bei 105° schmelzendes Amid (KULLHEM, *A.* 176, 308).

3. ***Amid der Säure aus Harzessenz*** (LWOW, *B.* 20, 1023). Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 77—78°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

10. Caprinsäureamid $C_{10}H_{21}NO = C_{10}H_{19}O.NH_2$. *D.* Durch Erhitzen von caprinsaurem Ammoniak auf 230° (die Caprinsäure durch Oxydation von Fuselöl bereitet) (HOFMANN, *A.* 15, 984). — Schmelzp.: 98° (H.; vgl. ROWNEY, *A.* 79, 243).

11. Undekylsäureamid $C_{11}H_{23}NO$.

Amid der Säure aus Harzessenz (LWOW, *B.* 20, 1023). Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 80—81°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

12. Laurinsäureamid $C_{12}H_{25}NO = C_{12}H_{23}O.NH_2$. *D.* Aus Laurinsäurechlorid und NH_3 (KRAFFT, STAUFFER, *B* 15, 1729). Aus Duodekylnitril $C_{12}H_{25}.CN$ und Schwefelsäure (LUTZ, *B.* 19, 1441). — Schmelzp.: 102° (K., ST.); 97° (L.).

13. Tridekylsäureamid $C_{13}H_{27}NO = C_{13}H_{25}O.NH_2$. *B.* Man löst 1 Vol. Tridekylnitril $C_{12}H_{25}.CN$ in 1 Vol. Vitriolöl und fällt die Lösung, nach 24 Stunden, durch Wasser (LUTZ, *B.* 19, 1439). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

14. Myristinsäureamid $C_{14}H_{29}NO = C_{14}H_{27}O.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Trimyristin $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MASINO, *A.* 202, 174). Aus Myristinsäureäthylester und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 250°; durch Erhitzen von myristinsaurem Ammoniak, im Rohr, auf 230° (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). — Schuppen. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether.

15. Lactarsäureamid $C_{15}H_{31}NO = C_{15}H_{29}O.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 158). Schwer löslich in Aether.

16. Palmitinsäureamid $C_{16}H_{33}NO = C_{16}H_{31}O.NH_2$. Schmelzp.: 101,5° (CARLET, *J.* 1859, 367); 106—107° (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730); 104—105° (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 991).

17. Stearinsäureamid $C_{18}H_{37}NO = C_{18}H_{35}O.NH_2$. *B.* Aus Stearinsäureäthylester und Ammoniak (CARLET, *J.* 1859, 367) bei 180° (HOFMANN, *B.* 15, 984). Beim Erhitzen von stearinsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN). Aus rohem Stearinsäurechlorid und konc. Ammoniak (TURPIN, *B.* 21, 2186). Beim Erhitzen von Hexadekylmalonaminsäure auf 130 bis 150° (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2781). — Schmelzp.: 108,5—109° (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730).

18. Arachinsäureamid $C_{20}H_{41}NO = C_{20}H_{39}O.NH_2$. Schmelzp.: 98—99° (SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 262).

C. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. 3,3-Dichlorakrylsäureamid $C_3H_3Cl_2NO = CCl_2:CH.CO.NH_2$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 112—113° (WALLACH, *A.* 193, 25).

2. Crotonsäureamid, 2-Butenamid $C_4H_7NO = CH_3.CH:CH.CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben β-Chlorbuttersäureäthylester, beim Stehen von salzsaurem Chlorbutyrimidoäthyläther an der Luft (PINNER, *B.* 17, 2008). $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl = C_4H_7NO + C_2H_5Cl + HCl$. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 149—152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Aus Crotonsäure direkt vermochten BEILSTEIN und WIEGAND (*B.* 18, 483) nur ein flüssiges Amid darzustellen.

α-Chlorcrotonamid $C_4H_6ClNO = CH_3.CH:CCl.CO.NH_2$. *B.* Aus α-Chlorcrotonsäurechlorid und wässerigem Ammoniak (SARNOW, *A.* 164, 103). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von blausaurem Butyrchloral in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). $C_4H_5Cl_3O.CNH + 4NH_3 = C_4H_4ClO.NH_2 + 2NH_4Cl + NH_4.CN$. — Blättchen. Schmelzp.: 107°; Siedep.: 230—240° (S.); Schmelzp.: 112° (P., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

2,3-Dijodcrotonsäureamid $C_4H_5J_2NO = CH_3.CJ:CJ.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid jener Säure und NH_3 (BRUCK, *B.* 26, 844). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 175—176°, unter völliger Zersetzung.

3. Amide C_5H_9NO.

1. ***Tiglinsäureamid.*** **Chlortiglinsäureamid** $C_5H_8ClNO = CH_3.CCl:C(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von s-α-dichlordimethylsuccinaminsaurem Ammonium in Alkohol (von 50%) (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 471). — Prismen. Schmelzp.: 108°.

2. ***Amid*** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. α-**Cyanallylessigsäureamid** $C_6H_8N_2O = CH_2:CH.CH_2.CH(CN).CO.NH_2$. Schmelzp.: 98°; Siedep.: 289° (HENRY, *J.* 1889, 639). Unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

3. ***Tetramethylencarbonsäureamid, Cyclobutanmethylamid*** $CH_2\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CO.NH_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von tetramethylencarbonsaurem Ammon auf 230 bis 250° (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2694). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Siedep.: 240°. Leicht löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Kalilauge und Brom, eine Base C_4H_9N.

4. Hexanaphtencarbonsäureamid $C_7H_{13}NO = C_6H_{11}.CO.NH_2$.

Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 123,5° (ASCHAN, *B.* 23, 874). Ziemlich löslich in Wasser sehr leicht in Alkohol u. s. w.

5. Heptanaphtencarbonsäureamid $C_8H_{15}NO = C_7H_{13}.CO.NH_2$.

Silberglänzende Platten oder Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 133°. Siedet, unter partieller Zersetzung, gegen 250° (O. ASCHAN, *B.* 24, 2713).

6. Nonaphtensäureamid $C_9H_{17}NO = C_8H_{15}.CO.NH_2$.

Schmelzp.: 128—130° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 156). Gleicht dem Dekanaphtenamid.

7. Amide $C_{10}H_{19}NO$.

1. ***Campholsäureamid*** $C_{10}H_{17}O.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und NH_3 (ERRERA, *G.* 22, [1] 212). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2. ***Dekanaphtensäureamid.*** Dünne, kurze, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 101—105° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 156). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch konc. HCl leicht zerlegt.

8. Undekanaphtensäureamid $C_{11}H_{21}NO = C_{10}H_{19}.CO.NH_2$.

Schmelzp.: 126—129° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 157).

9. Oelsäureamid $C_{18}H_{35}NO = C_{18}H_{33}O.NH_2$.

D. Man lässt Mandelöl (ROWNEY, *J.* 1856, 532) oder Haselnussöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, *J.* 1859, 368). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 75° (C.), 78—81° (R.).

Elaïdinsäureamid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *B.* Aus Elaïdin (elaïdinsaurem Glycerin) und alkoholischem NH_3 (ROWNEY, *J.* 1855, 532). — Krystalle; Schmelzp.: 92—94°.

10. Amide $C_{22}H_{43}NO = C_{22}H_{41}O.NH_2$.

1. ***Erucasäureamid.*** *B.* Aus Erucasäureanhydrid und NH_3 (REIMER, WILL, *B.* 19, 3326). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

2. ***Brassidinsäureamid.*** Schmelzp.: 90° (REIMER, WILL).

D. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Pentachlorpentolsäureamid, Pentachlor-2,4-Pentadiënamid $C_5H_2Cl_5NO = CCl_2:CCl.CCl:CCl.CO.NH_2$.

B. Beim Stehen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von γγ-Hexachlorketo-r-Penten $\left.{CCl.CCl_2 \atop CCl.CCl_2}\right\rangle CO$ in Benzol (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2222). —

Rhomboëder (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

2. Sorbinsäureamid $C_6H_9NO = C_6H_7O.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Sorbinsäure und Ammoniak (HOFMANN, *A.* 110, 138). — Nadeln. Leicht schmelzbar. Löslich in Wasser und Alkohol.

3. Campholensäureamid (Isocampheroxim) $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{15}.CO.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils dieser Säure mit alkoholischem Kali (NÄGELI, *B.* 17, 808). Entsteht auch beim Erhitzen von campholensaurem Ammoniak auf 250° (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* 17, 2071). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 125°. Destillirt nur in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Wasser. Löslich in koncentrirten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Liefert mit Natriumäthylat und Methyljodid keinen Methyläther.

E. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Die Amide der Oxysäuren $OH.R_nH_{2n}.CO_2H$ entstehen, analog jenen der einbasischen Säuren, durch Behandeln der Anhydride $C_nH_{2n-2}O_2$ oder der Ester $OH.R_nH_{2n}.CO_2.R_1$ mit Ammoniak (resp. primären Alkoholbasen). Man kann sie aber auch aus den Estern der substituirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ erhalten: $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + CH_3.NH_2 + H_2O = OH.CH_2.CO.NH(CH_3).HCl + C_2H_5.OH$. Sie entstehen ferner durch Behandeln der zugehörigen Nitrile mit Säuren. $CCl_3.CH(OH).CN + H_2O = CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$.

Da die Aethersäuren $RO.C_nH_{2n}.CO_2H$ sich durchaus wie beständige einbasische Säuren verhalten, so entstehen begreiflicherweise bei der Einwirkung von Ammoniak (resp. primärer Alkoholbasen) auf die Ester jener Säuren Amide, welche von Alkalien oder Säuren, ganz wie die Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ zerlegt werden. $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH$ und $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2 + KHO = C_2H_5O.CH_2.CO_2K + NH_3$. Es wird also nur das Alkoholradikal an der Carboxylgruppe durch das Ammoniak verdrängt.

Die Amide der γ-Oxysäuren bereitet man durch Schütteln der γ-Oxysäureanhydride mit konc. wässerigem NH_3. Beim Erhitzen für sich oder, bei längerem Kochen mit Wasser, zerfallen sie in NH_3 und die Anhydride (FITTIG, *A.* 256, 148).

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ — die Kohlensäure — unterscheidet sich von den homologen Säuren wesentlich dadurch, dass sie eine zweibasische Säure ist. Dem entsprechend liefert auch die Kohlensäure Amide, welche von den Amiden der übrigen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ theilweise abweichen. Es leiten sich von der Kohlensäure ab: eine Aminsäure $NH_2.CO.OH$, ein Imid $NH.CO$ und ein Amid $NH_2.CO.NH_2$, d. h. Derivate, wie sie von zweibasischen Säuren bekannt sind. Auch das Verhalten jener Derivate entspricht ganz jenem der analogen Derivate zweibasischer Säuren. Ersetzt man in den Homologen der Kohlensäure das Hydroxyl des Alkoholrestes durch Amid, so entstehen keine Aminsäuren (wie bei der Kohlensäure), sondern man erhält die bereits früher beschriebenen Aminosäuren. $OH.CH_2.CO_2H$ — Glykolsäure, $OH.CH_2.CO.NH_2$ — Glykolsäureamid, $NH_2.CH_2.CO_2H$ — Aminoessigsäure, $NH_2.CH_2.CO.NH_2$ — Aminoacetamid.

I. Amide der Kohlensäure.

Die Amide der Kohlensäure verkohlen nicht, beim Erhitzen, sondern geben CO_2, NH_3, Cyansäure und Mellon. Beim Schmelzen mit Kali liefern sie Kaliumcyanat und, beim Glühen mit wasserfreiem CaO, Cyanamid (EMICH, *M.* 10, 351).

1. **Carbaminsäure** (**Aminoameisensäure**) $CH_3NO_2 = NH_2.CO.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt. Carbaminsaure Salze finden sich im Serum des Hundeblutes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 423). Carbaminsaures Ammoniak bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase. Es verbinden sich zwei Volume NH_3 mit einem Volum CO_2 (GAY-LUSSAC; DAVY; ROSE, *A.* 30, 47). $2NH_3 + CO_2 = NH_2.CO_2.NH_4$. (Dieses Salz findet sich daher auch im käuflichen, festen Ammoniumcarbonat.) Selbst beim Einleiten von NH_3 und CO_2 in Wasser entsteht carbaminsaures Salz (DIVERS, *J.* 1870, 269; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 184). Dasselbe Salz entsteht auch bei der Oxydation von Glycin, Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 417; 16, 187). Natriumcyanamid geht, beim Erhitzen mit wässerigem Alkohol, zum Theil in carbaminsaures Natrium über (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 329). $CN.NHNa + 2H_2O = NH_2.$

$CO_2Na + NH_3$. — Versetzt man ein carbaminsaures Salz mit einer Mineralsäure, so wird sofort CO_2 entwickelt. $NH_2.CO_2.NH_4 + HCl = NH_4Cl + NH_2.CO_2H$ und $NH_2.CO_2H = CO_2 + NH_3$. Die carbaminsauren Salze sind beständiger, doch zersetzen sie sich in wässeriger Lösung schon in der Kälte, wenn auch langsam, rasch in der Wärme, unter Bildung von NH_3 und kohlensaurem Salz. $NH_2.CO_2K + H_2O = NH_3 + KHCO_3$. Von den Carbonaten unterscheiden sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser. Carbaminsaure Alkalien geben, in verdünnter Lösung, mit $CaCl_2$ keinen Niederschlag. Die carbaminsauren Alkalien zerfallen, beim Glühen, in Wasser und Cyanate. $NH_2.CO_2K = CNOK + H_2O$. Die Salze der Erden unterliegen einer gleichen Zerlegung, nur zersetzen sich die gebildeten Cyanate gleich weiter. $(NH_2.CO_2)_2Ca = (CNO)_2Ca + 2H_2O$ und $(CNO)_2Ca = CN.NCa + CO_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 199). Weit beständiger als die Salze sind die Ester der Carbaminsäure.

Salze: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 180. — $NH_4.CH_2NO_2$. *D.* Man leitet in abgekühlten, absoluten Alkohol trockenes Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die Krystalle mit dem Alkohol, im Rohr, auf 100—110° und presst sie dann ab (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283). Darstellung: DIVERS, *J.* 1870, 269; MENTE, *A.* 248, 235. — Zerfliefsliche Blättchen. Schmilzt nicht beim Erhitzen. Löst sich unzersetzt und unter merklicher Abkühlung in $1^1/_2$ Thln. Wasser; die Lösung hält bald kohlensaures Ammoniak. Löst sich in 2 Thln. koncentrirtem Ammoniak von 15° und kann daraus, durch Abkühlen, krystallisirt werden (DIVERS). Zerfällt bei 59—60° vollständig in CO_2 und NH_3. Dissociationsspannung: NAUMANN, *A.* 160, 1; *B.* 18, 1157; HORSTMANN, *A.* 187, 48; ERCKMANN, *B.* 18, 1154. Geht beim Erhitzen, im Rohr, auf 130—140° in Harnstoff über. — $Na.CH_2NO_2 + xH_2O$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Ammoniak mit Natriumäthylat (DRECHSEL). — Prismen. Verliert, über Schwefelsäure, alles Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterlässt beim Glühen Natriumcarbonat; das wasserfreie Salz hinterlässt Natriumcyanat. — $K.CH_2NO_2$. Zerfliefslich. — $Ca(CH_2NO_2)_2 + H_2O$. *D.* Man leitet in starkes Ammoniak CO_2 ein und setzt Kalkmilch hinzu, solange diese sich löst. Dann filtrirt man direkt in das gleiche Volum auf 0° abgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starkem Ammoniak gewaschen (DRECHSEL). — Feines Krystallpulver. Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird rasch trübe. Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beständiger, je koncentrirter das Ammoniak ist. Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft. Wird von Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Brausen zerlegt. Hinterlässt bei 100° ein Gemenge von $CaCO_3$ und unzersetztem Salz. $2Ca(CH_2NO_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3 + N_2H_4Ca_2C_3O_7$ [$= CaCO_3 + (CH_2NO_2)_2Ca$]. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium CN.NCa. — Verhalten von carbaminsaurem Ammoniak gegen $CaCl_2$: DIVERS, *J.* 1870, 270; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169 und 183. — $Sr(CH_2NO_2)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich noch schneller als jene des Calciumsalzes. — $Ba(CH_2NO_2)_2$. Aeufserst unbeständig. Wie es scheint, bildet das Baryumsalz mit $BaCl_2$ ein beständigeres Doppelsalz.

Carbaminsäurechlorid. Durch Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzten Salmiak erhält man das Chlorid $NH_2.COCl$ (s. S. 1254). In gleicher Weise liefern die Salze primärer Basen Chloride der alkylirten Carbaminsäuren. $NH_2.CH_3 + COCl_2 = NH(CH_3).COCl + HCl$ (GATTERMANN, *A.* 244, 30). Diese Chloride werden, durch Wasser, in HCl und primäre Basen zerlegt. $NH(CH_3).COCl + H_2O = HCl + NH_2.CH_3 + CO_2$. Mit Alkohol liefern sie Carbaminsäureester oder Allophansäureester und mit Basen alkylirte Harnstoffe. $NH(CH_3).COCl + C_2H_5.OH = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HCl$. — $NH(CH_3).COCl + NH_2.C_2H_5 = NH(CH_3)CO.NH(C_2H_5) + HCl$.

Carbaminsäureester entstehen (die Literaturnachweise s. beim Aethylester) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameisenester oder auf Kohlensäureester. $ClCO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl$; — $CO_3(C_2H_5)_2 + NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Sie bilden sich ferner beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (neben Allophansäureester): $NH.CO + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5$, und beim Stehenlassen einer Lösung von Chlorcyan in Alkoholen (WÜRTZ, *A.* 60, 264; 79, 286): $CNCl + C_2H_5.OH = C_2H_5Cl + CO.NH$ und $CO.NH + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5$. Aus Carbaminsäurechlorid und Alkoholen. $NH_2.COCl + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$. Harnstoff verbindet sich, in höherer Temperatur, mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern. $CO(NH_2)_2 + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3$. (Um das freie Ammoniak zu binden, wendet man salpetersauren Harnstoff an.)

Die Carbaminsäureester sind fest, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether, und unzersetzt flüchtig. Durch Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, zerfallen sie in Harnstoff und Alkohole; mit P_2O_5 liefern sie Alkylcarbonimide. Beim Behandeln mit (1 Mol.) alkoholischem Kali zerfallen sie in Kaliumcyanat und Alkohole (ARTH, *A. ch.* [6] 8, 430).

$NH_2.CO_2.C_4H_9 + KOH = CNOK + C_4H_9.OH + H_2O$. Der Wasserstoff der Aminogruppe kann in ihnen durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersteren Art entstehen durch Vereinigen von Alkylcarbonimiden mit Alkoholen. [$C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$] oder durch Vermischen von Chlorameisenester mit Alkoholbasen [$Cl.CO_2.C_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HCl$]. Durch Behandeln der Carbaminsäureester mit Säurechloriden können Säureradikale eingeführt werden: $NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.Cl = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + HCl$. Gegen Aldehyde verhalten sich die Carbaminsäureester wie Alkoholbasen, d. h. sie verbinden sich mit Aldehyden direkt und unter Wasseraustritt. Namentlich bei Gegenwart von etwas starker Salzsäure erfolgt die Vereinigung rasch (Bischoff, *B.* 7, 608, 1078).

Die alkylirten Carbaminsäuren sind ebensowenig existenzfähig als die freie Carbaminsäure. Dafür lassen sich aber die Chloride dieser alkylirten Säuren leicht gewinnen, z. B. $N(C_2H_5)_2.COCl$. Dieselben sind als Amide der Chlorameisensäure beim Chlorameisensäureamid abgehandelt.

Methylester (**Urethylan**) $C_2H_5NO_2 = NH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus CNCl und Holzgeist (Echevarria, *A.* 79, 110). Aus $NH_2.COCl$ und Holzgeist (Gattermann, *A.* 244, 39). — Längliche Tafeln. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 177°. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 217 Thle., und 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 73 Thle.

Aethylester (**Urethan**) $C_3H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisenester und NH_3 (Dumas, *A.* 10, 284). Aus Kohlensäurediäthylester und Ammoniak (Cahours, *A.* 56, 266). Die Lösung von Chlorcyan in Alkohol hält, nach einiger Zeit, Kohlensäureester und Carbaminsäureester (Würtz, *A.* 79, 286). Beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (Liebig, Wöhler, *A.* 54, 370; 58, 260). Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol auf 120—130° (Bunte, *A.* 151, 181). Entsteht schon bei längerem Kochen von Harnstoff mit Alkohol (Hofmann, *B.* 4, 268). Aus Cyan und alkoholischer Salzsäure (s. Cyan). Aus $NH_2.COCl$ und Weingeist (Gattermann, *A.* 244, 40). — Blättchen. Schmelzp.: 49—50° (Creath, *B.* 8, 384). Siedep.: 180° (Würtz); 184° (Cloëz, *A.* 104, 324). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn (Jaffé, *H.* 14, 396). Geht, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180°, in Harnstoff über. Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° entsteht Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen für sich auf 200° wird Cyanursäure gebildet (Smolka, *M.* 11, 199). Das Natriumsalz liefert mit Chlorameisensäureäthylester Iminodicarbonsäurediäthylester $NH(CO_2.C_2H_5)_2$. Chlor, bei 90—100°, in Urethan geleitet, erzeugt Dichloräthylidenurethan (s. S. 1257). Zerfällt, schon in der Kälte (Mulder, *R.* 6, 170), mit (1 Mol.) alkoholischem Kali in Kaliumcyanat und Alkohol (Arth, *Bl.* 41, 334). Beim Erhitzen mit $CO.Cl_2$ und Benzol auf 75° entsteht Allophansäureäthylester. Beim Erhitzen mit Acetessigester auf 150° entsteht Carboxylaminocrotonsäurediäthylester (s. Aminocrotonsäure). Beim Eintragen von Natrium (nicht aber von Kalium) in eine ätherische Urethanlösung entsteht ein Salz $NHNa.CO_2.C_2H_5$, das unlöslich in Aether, aber sehr leicht löslich in Alkohol ist (Mulder); aus der alkoholischen Lösung scheidet sich allmählich Natriumcyanat aus. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Urethan, $HgCl_2$ und KOH entsteht ein gelatinöser Niederschlag $NHg.CO_2.C_2H_5$ (Mulder; vgl. Jacquemin, *Bl.* 46, 306).

Chloräthylester $C_3H_6ClNO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorameisensäure-2-Chloräthylester (Nemirowsky, *J. pr.* [2] 31, 174). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Ein **Chloräthylester** $NH_2.CO_2.CH_2.CH_2Cl$ entsteht aus Chloräthylalkohol $CH_2Cl.CH_2.OH$ und $NH_2.COCl$ (Gattermann, *A.* 244, 41). Derselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättern. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Propylester $C_4H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_7$. a. ***Normalpropylester.*** *B.* Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff (Cahours, *J.* 1873, 748). Aus Chlorameisensäurepropylester und NH_3 (Roemer, *B.* 6, 1102). — Lange Prismen. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 194—195° (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether.

2,3-Dichlorpropylester $C_4H_7Cl_2NO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. Grofse, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 75° (Otto, *J. pr.* [2] 44, 22).

b. ***Isopropylester.*** Nadeln. Schmelzp.: 36—37° (Spica, Varda, *G.* 17, 166).

s-Dichlorisopropylester $C_4H_7Cl_2NO_2 = NH_2.CO_2.CH(CH_2Cl)_2$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 80° (Otto, *J. pr.* [2] 44, 20).

Isobutylester $C_5H_{11}NO_2 = NH_2.CO_2.C_4H_9$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 206—207° (Mylius, *B.* 5, 973). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (Humann, *A.* 95, 372).

Isoamylester $C_6H_{13}NO_2 = NH_2.CO_2.C_5H_{11}$. Nadeln. Schmelzp.: 60°. Siedep.: 220° (Medlock, *A.* 71, 106). Löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.

Sekundäroktylester $C_9H_{19}NO_2 = NH_2.CO_2.CH(CH_3).C_6H_{13}$. *B.* Aus CNCl und Methylhexylcarbinol bei 100° (ARTH, *A. ch.* [6] 8, 431). — Krystalle. Schmelzp.: 54—55°; Siedep.: 230—232°; 135° bei 20 mm. Hinterlässt, bei der Destillation an der Luft, etwas Cyanursäure. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Allylester $C_4H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_5$. Sehr zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 21,5—22°; Siedep.: 203—204° (TORNÖE, *B.* 21, 1288).

Aethylenester $C_4H_8N_2O_4 = (NH_2CO_2)_2.C_2H_4$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Glykol (GATTERMANN, *A.* 244, 42). — Krystallinische Flocken. Schmelzp.: 147—149°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol oder Eisessig, schwer in CS_2 und Aether.

Glycerinester $C_6H_{11}N_3O_6 = (NH_2.CO_2)_3.C_3H_5$. *B.* Aus $NH_2.COCl$ und Glycerin (GATTERMANN). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig; unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Carbaminsäurechlorid $CO.NH.HCl = NH_2.CO.Cl$. *B.* Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über Kaliumcyanat (WÖHLER, *A.* 45, 357). Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über, auf 400° erhitzten, Salmiak, bei Abschluss von Sonnenlicht (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 30). — Flüssig. Krystallisirt zuweilen in langen Säulen. Schmelzp.: 50°. Siedep.: 61—62° (G., SCH.). Riecht äufserst heftig. Wird von Wasser stürmisch in CO_2 und NH_4Cl zerlegt. Mit Alkoholen entstehen Carbaminsäureester und Allophansäureester. Zerfällt bald in HCl und Cyamelid. Mit ungelöschtem Kalk entsteht heftig Calciumcyanat. Wirkt heftig auf Basen ein unter Bildung von substituirten Harnstoffen. Reagirt, in Gegenwart von $AlCl_3$, leicht auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther, unter Bildung (aromatischer) Säuren.

Methylcarbaminsäure $NH(CH_3).CO_2H$. **Methylester** $C_3H_7NO_2 = NH(CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Methylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 353). — Flüssig. Siedep.: 158° bei 766,3 mm von 16,5°; spec. Gew. = 1,065 bei 15° (FR., KL.).

Nitrosoderivat $C_3H_6N_2O_3 = N(NO)(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,218 bei 15° (KLOBBIE, *R.* 9, 139).

Nitroderivat $C_3H_6N_2O_4 = N(CH_3)(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Salze $N(CH_3)(NO_2)$ und Chlorameisensäuremethylester (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 297). — Flüssig. Ammoniak, in die ätherische Lösung geleitet, zerlegt in $NH_2.CO_2.CH_3$ und $NH(CH_3)(NO_2)$.

Aethylester $C_4H_9NO_2 = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 170° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124).

Nitrosoderivat $C_4H_8N_2O_3 = N(NO)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Gelbrothe Flüssigkeit. Siedep.: 70° bei 27 mm; spec. Gew. = 1,133 bei 15° (KLOBBIE, *R.* 9, 139). Der Dampf wirkt sehr reizend. Wässeriges Ammoniak wirkt lebhaft ein. $C_4H_8N_2O_3 + NH_3 = N_2 + CH_3.OH + NH_2.CO_2.C_2H_5$. Ebenso entsteht mit Dimethylamin: $N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Mit Urethan entstehen CO_2, N_2 und $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Kalilauge bewirkt Spaltung in CO_2, N_2, $CH_3.OH$ und $C_2H_5.OH$. Durch Zinkstaub (und Essigsäure) erfolgt wahrscheinlich die Bildung des Hydrazinderivates $NH_2.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$, das von Oxydationsmitteln leicht in Dimethyltetrazodicarbonsäureester $[= N.N(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$ übergeführt wird.

Methylcarbaminsäurechlorid $C_2H_4ClNO = NH(CH_3).COCl$. *B.* Beim Ueberleiten bei 250—300° von $COCl_2$ über salzsaures Methylamin (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 34). — Krystallblätter. Schmelzp.: 90°. Siedet bei 93—94°, dabei in HCl und Methylcarbonimid zerfallend, die sich beim Erkalten wieder verbinden.

Dimethylcarbaminsäure $N(CH_3)_2.CO_2H$. **Methylester** $C_4H_9NO_2 = C_3H_6NO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 131°; spec. Gew. = 1,012 bei 15° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 299). Höchst konc. HNO_3 erzeugt den Ester $N(CH_3)(NO_2).CO_2.CH_3$.

Aethylester $C_5H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 139—140° (SCHREINER). Siedep.: 147° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9725 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 3, 233). Löst sich in höchst konc. HNO_3 unter Bildung von $N(CH_3)(NO_2).CO_2.CH_3$ (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 298). Liefert mit Ammoniak k e i n e n a-Dimethylharnstoff.

Aethylcarbaminsäuremethylester $C_4H_9NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Aethylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 355). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 769,8 mm bei 14°; spec. Gew. = 1,019 bei 15°.

Nitrosoderivat $C_4H_8N_2O_3 = N(NO)(C_2H_5).CO_2.CH_3$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,143 bei 15° (KLOBBIE, *R.* 9, 140).

Aethylester $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Aethylcarbonimid $C_2H_5.N.CO$ mit absolutem Alkohol auf 100° (WÜRTZ, *J.* 1854, 565). Aus Aethylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Flüssig. Siedep.: 174—175°. Spec. Gew. = 0,9862 bei 21°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, NH_3, CO_2 und Aethylamin.

Aethylcarbaminsäurechlorid $C_3H_6ClNO = NH(C_2H_5).CO.Cl = C_2H_5.N.CO.HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Aethylcarbonimid oder beim Destilliren von salzsaurem s-Diäthylharnstoff (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 107). $(C_2H_5.NH)_2.CO + 2HCl = C_2H_5.N.CO.HCl + C_2H_5.NH_2.HCl$. Beim Ueberleiten von $COCl_2$ bei 250—270° über salzsaures Aethylamin (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 36). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Thränen reizt. Siedet, unter Spaltung in HCl und $C_2H_5.N.CO$, bei 92—93° (G., SCH.; vgl. GAL, *Bl.* 6, 435). Wird von Wasser heftig zersetzt in CO_2 und salzsaures Aethylamin. Liefert mit Anilin Aethylphenylharnstoff. Beim Destilliren über CaO entsteht Aethylcarbonimid. Mit Toluol und $AlCl_3$ entsteht das Aethylamid der p-Toluylsäure. — $C_2H_5.N.CO.HBr$. Flüssig. Siedep.: 118—122° (GAL).

β-Oxäthylcarbaminsäure $C_3H_7NO_3 = OH.CH_2.CH_2.NH.CO_2H$.

Anhydrid $C_3H_5NO_2 = \begin{matrix} CH_2.O \\ CH_2.NH \end{matrix}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von 8 g β-Bromäthylaminhydrobromid mit 100 g H_2O und 12 g $AgCO_3$ (GABRIEL, *B.* 21, 568). $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr + Ag_2CO_3 = C_3H_5NO_2 + 2AgBr + H_2O$. — Flache Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Wasser.

Propylcarbaminsäure $C_4H_9NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2H$. **Methylester** $C_5H_{11}NO_2 = C_4H_8NO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 180° bei 755 mm; spec. Gew. = 0,992 bei 15° (THOMAS, *R.* 9, 71).

Propylnitrocarbaminsäuremethylester $C_5H_{10}N_2O_4 = N(NO_2,C_3H_7).CO_2.CH_3$. *D.* Man tröpfelt (1 Thl.) Propylcarbaminsäuremethylester in (3—4 Thle.) eiskalte, höchst koncentrirte Salpetersäure, gieſst das Gemisch auf angefeuchtete Sodakrystalle und schüttelt mit Aether aus (THOMAS, *R.* 9, 71). — Bleibt bei —20° flüssig. Explodirt bei 200°; spec. Gew. = 1,187 bei 15°.

Propylcarbaminsäureäthylester $C_6H_{13}NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Propylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Siedep.: 186°.

Anhydrochloroxypropylcarbaminsäure $CH_2Cl.\overset{|\!-\!-\!-\!O\!-\!-\!-\!|}{CH.CH_2.NH.CO}$ s. S. 307.

Isopropylcarbaminsäuremethylester $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.NH.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 165,5°; spec. Gew. = 0,981 bei 15° (THOMAS, *R.* 9, 71).

Isopropylnitrocarbaminsäuremethylester $C_5H_{10}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.N(NO_2).CO_2.CH_3$. Flüssig. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,1585 bei 15° (THOMAS, *R.* 9, 73).

Isoamylcarbaminsäureäthylester $C_8H_{17}NO_2 = NH(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$. *B.* Dickflüssiges, bitterschmeckendes Oel. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,93 (CUSTER, *B.* 12, 1329). Fast unlöslich in Wasser.

Diisoamylcarbaminsäureäthylester $C_{13}H_{27}NO_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 246—247° (CUSTER, *B.* 12, 1334).

Septdekylurethan $C_{20}H_{41}NO_2 = NH(C_{17}H_{35}).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus $C_{17}H_{35}.N.CO$ und Alkohol (TURPIN, *B.* 21, 2491). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

Aethylendicarbaminsäure $C_2H_4(NH.CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_6H_{12}N_2O_4 = C_2H_4(NH.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol. Aethylendiamin und 2 Mol. Kohlensäuredimethylester bei 100° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 258). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 132—133°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether und Benzol. Liefert mit HNO_3 ein Dinitroderivat.

Dinitroderivat $C_6H_{10}N_4O_8 = C_2H_4[N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$. *B.* Beim Auflösen von Aethylendicarbaminsäuredimethylester in höchst koncentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 259). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Aether. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Liefert mit Ammoniak Dinitroäthylendiamin und Carbaminsäuremethylester.

Aethylendiurethan $C_8H_{16}N_2O_4 = C_2H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Chlorameisensäureäthylester mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Aethylendiamin (E. FISCHER, KOCH, *A.* 232, 228). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum. Entsteht auch aus Aethylendiamin und Diäthylcarbonat (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 260). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.

Dinitroderivat $C_8H_{14}N_4O_8 = C_2H_4[N(NO_2).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Auflösen von Aethylendiurethan in höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 260). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 83—84°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Beim Destilliren mit Kalilauge werden Alkohol und Aethylendinitramin abgespalten.

Trimethylendicarbaminsäuredimethylester $C_7H_{14}N_2O_4 = CH_2(CH_2.NH.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen von (1 Mol.) Trimethylendiamin mit (2 Mol.) Dimethylcarbonat (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 347). — Lange Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Dinitroderivat $C_7H_{12}N_4O_8 = CH_2[CH_2.N(NO_2)CO_2.CH_3]_2$. *B.* Beim Behandeln von (1 Thl.) Trimethylendicarbaminsäuredimethylester mit (5 Thln.) höchst konc. Salpetersäure (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 349). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 89—90°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert mit Ammoniak Dinitrotrimethylendiamin und Carbaminsäuremethylester.

Trimethylendiurethan $C_9H_{18}N_2O_4 = CH_2(CH_2.NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Trimethylendiamin (Fischer, Koch, *A.* 232, 225). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 42°; siedet unzersetzt bei 210° bei 30 mm. Zerfällt bei der Destillation an der Luft fast völlig in Trimethylencarbamid $C_3H_6.N_2H_2.CO$, Diäthylcarbonat u. s. w. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tetramethylendicarbaminsäuredimethylester $C_8H_{16}N_2O_4 = C_4H_8(NH.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Dimethylcarbonat mit Tetramethylendiamin (Dekkers, *R.* 9, 95). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 128°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser.

Dinitroderivat $C_8H_{14}N_4O_8 = C_4H_8(N.NO_2,CO_2.CH_3)_2$. Kleine, glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 61—62° (Dekkers). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Pentamethylendicarbaminsäuredimethylester $C_9H_{18}N_2O_4 = C_5H_{10}(NH.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Bei 2tägigem Stehen von (2 Mol.) Dimethylcarbonat mit (1 Mol.) Pentamethylendiamin (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 350). — Feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Sehr leicht löslich in heifsem, absol. Alkohol und in $CHCl_3$.

Dinitroderivat $C_9H_{16}N_4O_8 = C_5H_{10}[N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$. *B.* Aus Pentamethylendicarbaminsäuredimethylester und 5 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 351). — Kleine, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Liefert mit Ammoniak Dinitropentamethylendiamin.

Acetylcarbaminsäure $NH(C_2H_3O).CO_2H$. **Methylester** $C_4H_7NO_3 = C_3H_4NO_3.CH_3$. *B.* Aus Carbaminsäuremethylester und Acetylchlorid (Franchimont, Klobbie, *R.* 8, 292; 9, 140). — Tafeln. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Wird von (wässeriger) salpetriger Säure in Essigsäure, CO_2, N_2 und Holzgeist zerlegt.

Aethylester $C_5H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Carbaminsäureäthylester und Acetylchlorid (Salomon, Kretzschmar, *J. pr.* [2] 9, 299) oder Essigsäureanhydrid (M'Creath, *B.* 8, 1182) auf 100°. Beim Erhitzen von Carbaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen nur Acetamid, CO_2 und Essigester. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = NH_2(C_2H_3O) + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischem Kali entstehen $C_2H_3O_2.C_2H_5$, K_2CO_3 und NH_3 (Kretzschmar, *B.* 8, 104).

Methylacetcarbaminsäureäthylester $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_3O.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 30 g $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit 60 g Essigsäureanhydrid und 4 g $ZnCl_2$ (Klobbie, R. 9, 142). — Schmilzt bei —9 bis —8°. Siedep.: 189° (kor.) bei 768,5 mm; spec. Gew. = 1,083 bei 15°.

Butyrcarbaminsäuremethylester $C_6H_{11}NO_3 = NH(C_4H_7O).CO_2.CH_3$. Lange, flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 107—108° (Fr., Kl., *R.* 8, 293).

Iminodicarbonsäure $NH(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_4H_7NO_4 = NH(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Carbaminsäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester, gelöst in der vierfachen Menge Toluol, mit (2 At.) Natrium (Franchimont, Klobbie, R. 8, 294; Kl., R. 9, 141). Der erhaltene Niederschlag wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt. — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn. Wird von salpetriger und von konc. Salpetersäure nicht angegriffen.

Diäthylester (Carboxäthylurethan) $C_6H_{11}NO_4 = NH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureester und KCNO, in Gegenwart von alkoholhaltigem Aether (Würtz, Henniger, *Bl.* 44, 30). Der Körper entsteht nur infolge eines Alkoholgehaltes im Aether. Er ist das einzige Einwirkungsprodukt, wenn man Chlorameisensäureäthylester, KCNO und absoluten Alkohol auf einander wirken lässt. $CO.N.CO_2.C_2H_5 + C_2H_6O = C_6H_{11}NO_4$. Er entsteht auch beim Erhitzen von Chlorameisenester mit Urethan auf 115—120°. Bei einer Operation, wo der Rückstand von der Darstellung des Diäthylcarboxäthylcyanurates

länger erhitzt wurde, entstand Aethyldicarboxäthylcyanurat. — Lange Prismen. Schmelzpunkt: 49—50°; Siedep.: 144—145° bei 20 mm; 215° (KRAFT, *B.* 23, 2786). Wird von konc. wässerigem Ammoniak bei 100° in Alkohol und Biuret gespalten. Wird von Chlorameisensäureäthylester nicht verändert — $Ag.C_6H_{10}NO_4$. Würfel.

Oxalcarbaminsäureäthylester $C_7H_{11}NO_5 = NH\langle{CO_2.C_2H_5 \atop C_2O_2.OC_2H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Urethan (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 292). $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = (CO_2.C_2H_5).NH(C_2O_3.C_2H_5) + HCl$. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°.

Cyancarbaminsäure (Cyanaminokohlensäure) $NH(CN).CO_2H$ s. Cyanamid.

Guanolin (Guanidokohlensäureäthylester) $C_4H_9N_3O_2 + {}^1/_2H_2O = CH_4N_3(CO_2.C_2H_5) + {}^1/_2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem NH_3 auf 100° (NENCKI, *B.* 7, 1589). $CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + NH_3 = C_4H_9N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Blätterige Krystalle des rhombischen Systems. Schmilzt bei 100° und wasserfrei bei 114 bis 115°. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

$(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_9N_3O_2.HNO_3$. Rhombische Säulen (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 238). — $C_4H_9N_3O_2.H_2SO_4$. Rhomboëdrische Krystalle (charakteristisch).

Guanidodikohlensäurediäthylester $C_7H_{13}N_3O_4 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3$. *B.* Aus Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisenester (NENCKI, *B.* 7, 1588). $CH_5N_3 + 2ClCO_2.C_2H_5 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + 2HCl$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether.

Carbaminsäureester und Aldehyde. 1. **Derivate des Acetaldehyds. Aethylidenurethan** $C_8H_{16}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Aldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 160). Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 629). Bei mehrtägigem Zusammenstehen von Aldehydammoniak mit Chlorameisensäureäthylester, in der Kälte (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 24, 124). — Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, rasch in Aldehyd und Urethan.

Chloräthylidenurethan $C_8H_{15}ClN_2O_4 = CH_2Cl.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 630). Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, *B.* 5, 81). Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Aethylidenurethan in absolutem Alkohol (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 24, 122) (Darstellung von Chloräthylidenurethan). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Verhalten: BISCHOFF, *B.* 5, 83.

Dichloräthylidenurethan $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 = CHCl_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber (STENHOUSE, *A.* 33, 92; BISCHOFF, *B.* 5, 82). In dieser Reaktion entsteht, durch Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber, Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert. Andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure. Urethan und Dichloracetal reagiren dann aufeinander, bei Gegenwart von Salzsäure: $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + 2C_2H_6O$. Beim Einleiten von Chlor in, auf 90—100° erwärmtes, Urethan (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 24, 120). I. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + Cl_6 = CHCl_2.CHO + COCl_2 + NH_4Cl + HCl$. — II. $2C_3H_7NO_2 + CHCl_2.CHO = C_8H_{14}Cl_4N_2O_4 + H_2O$. (Darstellung von Dichloräthylidenurethan). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 120° (B.); 122° (SCHMIDT). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure und in warmem Ammoniak.

Aethylidenpropylurethan $C_{10}H_{20}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2C_3H_7)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Carbaminsäurepropylester in Aldehyd mit etwas Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1082). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Chloralurethan $C_5H_8Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 631). — Blättrige Masse. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; wird von heifsem Wasser in Chloral und Urethan gespalten. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, schon bei 100° in seine Komponenten. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid + Kalilauge entsteht ein Anhydroderivat $C_5H_6Cl_3NO_2$ (Schmelzp.: 143°) (MOSCHELES, *B.* 24, 1803).

Bromalurethan $C_5H_8Br_3NO_3 = CBr_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie Chloralurethan (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser.

2. **Derivat des Butyrchlorals** $C_7H_{12}Cl_3NO_3 = C_4H_5Cl_3(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Butyrchloral, Urethan und Salzsäure (Bischoff, *B.* 7, 632). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 123—125°.

3. **Derivat des Isovaleraldehyds** $C_{11}H_{22}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig koncentrirter Salzsäure (Bischoff, *B.* 7, 633). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Urethan und Isovaleraldehyd.

Chlorderivat $C_{11}H_{21}ClN_2O_4 = C_5H_9Cl.(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus gechlortem Isovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (Bischoff). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Beständiger als das chlorfreie Produkt. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nur allmählich.

Dimethyltetrazondicarbonsäure $C_4H_8N_4O_4 = CO_2H.N(CH_3).N:N.N(CH_3).CO_2H$.

Dimethylester $C_6H_{12}N_4O_4 = C_4H_6N_4O_4(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt das Nitrosoderivat $N(CH_3)(NO).CO_2.CH_3$ mit Zinkstaub und verd. Essigsäure und fällt die Lösung durch Bromwasser (Klobbie, *R.* 9, 150). — Schmelzp.: 184°.

Diäthylester $C_8H_{16}N_4O_4 = C_4H_6N_4O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 127—128° (Kl.). Sublimirbar.

Diäthyltetrazondicarbonsäuredimethylester $C_8H_{16}N_4O_4 = [=N.N(C_2H_5).CO_2.CH_3]_2$. *B.* Aus $N(NO)(C_2H_5).CO.CH_3$ mit Zinkstaub und verd. Essigsäure u. s. w. (Klobbie, *R.* 9, 151). — Schmelzp.: 88—89°.

Monothiocarbaminsäure $CH_3NSO = NH_2.CSOH$. Es existiren zwei Reihen isomerer Ester dieser Säure:

$NH_2.CO.SR$	$NH_2.CS.OR$
Carbaminthiolsäure	Carbaminthionsäure, Thiocarbaminsäure.

Salze konnten nur von der Carbaminthiolsäure dargestellt werden. Beide Esterarten entstehen bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Alkoholen (Blankenhorn, *J. pr.* [2] 16, 358). $C_2H_6O + CNSK + HCl = CH_2NSO.C_2H_5 + KCl$. Mit Holzgeist entsteht vorzugsweise der Ester $NH_2.CO.SCH_3$, mit Weingeist aber in gröſserer Menge der Ester $NH_2.CS.OC_2H_5$. Beim Behandeln von Aethylrhodanid mit Alkohol und Salzsäure erhält man Carbaminthiolsäureester. $C_2H_5.SCN + H_2O = C_2H_5S.CO.NH_2$.

a. ***Carbaminthiolsäure*** $NH_2.CO.SH$. Ammoniaksalz $NH_2.CO.SNH_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid (Berthelot, *J.* 1868, 160). $COS + 2HN_3 = NH_2.COS.NH_4$. Entsteht auch beim Einleiten von COS in wässeriges Ammoniak, namentlich bei 0° (Schmidt, *B.* 10, 191). — *D.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trocknem Ammoniakgas und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz muss rasch filtrirt und mit Aether gewaschen werden (Kretzschmar, *J. pr.* [2] 7, 474). — Farblose Krystalle. Aeuſserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung im Rohr auf 100° entsteht kein Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat. $NH_2.COS.NH_4 + 2H_2O = (NH_4)HS + (NH_4)HCO_3$. Das trockne Salz zerfällt, im Rohr bei 130—140°, in H_2S und Harnstoff (K.). Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wässerige Lösung des Salzes, in der Kälte, mit Bleicarbonat oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat schüttelt. (Rasche Darstellung von Harnstoff.) Beim Behandeln des Ammoniaksalzes mit Quecksilberoxyd, in der Kälte, entsteht zunächst Ammoniumcyanat und dann erst Harnstoff (Fleischer, *B.* 9, 438). $NH_2.COS.NH_4 + HgO = CNO.NH_4 + HgS + H_2O$. Säuren entwickeln aus dem Ammoniaksalz sofort Kohlenoxysulfid. Das Ammoniaksalz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt, z. B. mit Bittermandelöl: $NH_2.COS.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.COS.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (Mulder, *A.* 168, 240). — Dass dem Ammoniumsalz die oben angenommene Formel und nicht etwa $NH_2.CS.ONH_4$ entspricht, ergiebt sich daraus, dass dasselbe mit Aethylbromid den Ester $NH_2.COS.C_2H_5$ liefert (Fleischer, *B.* 9, 991). — $Hg_2(CH_2NSO)_2$. Niederschlag (Marchesini, *G.* 22 [1] 352).

Methylester $C_2H_5NSO = NH_2.CO.SCH_3$. *B.* Entsteht, neben wenig des isomeren Esters, beim Versetzen einer kochenden, koncentrirten Lösung von Rhodankalium in Holzgeist mit überschüssiger Salzsäure (Blankenhorn, *J. pr.* [2] 16, 375). — Groſse monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—98°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und heiſsem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, in Methylmerkaptan $CH_3(SH)$ und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen Methylmerkaptan, Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Ammoniak.

Aethylester (Thiourethan) $C_3H_7NSO = NH_2.CO.SC_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in Thiochlorameisenester $Cl.COS.C_2H_5$ (Salomon, *J. pr.* [2] 7, 256). Aus $NH_2.COS.NH_4$ und

Aethylbromid (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester $CO(SC_2H_5)_2$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 32) und bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). Bei längerem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Aethylrhodanid in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1083). — Blättrige Tafeln. Schmelzp.: 102° (PINNER); 108° (FLEISCHER). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr auf 150°, glatt in Merkaptan und Cyanursäure (P.). Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak, in Harnstoff und Merkaptan; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden NH_3 und Merkaptan gebildet. Wird von P_2O_5 in Aethylrhodanid übergeführt. — Giebt mit $AgNO_3$, $CuSO_4$ und $HgCl_2$ weifse Niederschläge (C., S.).

Aethylcarbaminthiolsäureäthylester $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CO.SC_2H_5$. *B.* Aus Merkaptan und $CO.NC_2H_5$, bei 120° (HOFMANN, *B.* 2, 118). — Oel. Schwerer als Wasser. Siedep.: 204—208°. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren, in Merkaptan, CO_2 und Aethylamin.

Isoamylester $C_6H_{13}NSO = NH_2.CO.S.C_5H_{11}$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in das Chlorid $C_5H_{11}S.COCl$ (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 247). Man zieht den gebildeten Ester durch Aether aus. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in NH_3, CO_2 und $C_5H_{11}.SH$. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen $C_5H_{11}.SH$ und Harnstoff. Anilin spaltet in NH_3, $C_5H_{11}.SH$ und $CO(NH.C_6H_5)_2$.

Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$. *B.* Versetzt man ein rhodanessigsaures Salz mit Salzsäure, so geht die freiwerdende Rhodanessigsäure sofort in Carbaminthioglykolsäure über (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 11; CLAESSON, *B.* 10, 1350). $CN.S.CH_2.CO_2H + H_2O = NH_2.CO.S.CH_2.CO_2H$. — Rechtwinklige Tafeln oder rhombische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 132—134° (CL.), bei 143° (N.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 180. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, weniger in Aether. Die trockne Säure zerfällt beim Schmelzen in Cyansäure und Thioglykolsäure (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 69). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von Thioglykolsäure. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure entstehen Thioglykolsäure und Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H$. Mit Salzen schwerer Metalle ($Ag.NO_3$ ...) wird sofort thioglykolsaures Salz gebildet. Alkalien wirken langsam ein unter Bildung von NH_3 und Thioglykolsäure. Salpetersäure oxydirt zu Sulfoessigsäure $(SO_3H).CH_2.CO_2H$, Oxalsäure, CO_2, NH_3, H_2SO_4. — $K.C_3H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (CLAESSON). — $Ca(C_3H_4NSO_3)_2 + 2H_2O$. Feine Prismen (CL.).

Methylester $C_4H_7NSO_3 = C_3H_4NSO_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen der freien Säure mit Holzgeist und HCl; entsteht auch beim Versetzen einer siedenden Lösung von rhodanessigsaurem Kalium in Holzgeist mit Schwefelsäure (von 50%) oder beim Erhitzen von rhodanessigsaurem Methylester mit verdünnter Salzsäure (CLAESSON). — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 75—80°. Liefert, beim Behandeln mit Sublimat, die Quecksilberverbindung von thioglykolsaurem Methylester. $2C_3H_4NSO_2.CH_3 + HgCl_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 2NH_4Cl + (CH_3.O.CO.CH_2.S)_2Hg$. Beim Kochen des Methylesters mit Holzgeist und Methyljodid wird Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ gebildet.

Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H = CO\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$ (?) — s. S. 1228.

Carboiminocarbamindithioglykolsäure $C_6H_8N_2S_2O_5 = NH.C\left\langle\begin{matrix}S.CH_2.CO_2H\\NH.CO.S.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem Aether (CLAESSON, *B.* 14, 731). $2SCN.CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_8N_2S_2O_5$. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, in Carbaminthioglykolsäure, resp. CO_2, NH_3 und Thioglykolsäure. Zerlegt Carbonate, wird aber von Basen sehr leicht in Carbaminthioglykolsäure übergeführt.

Carbaminthiomilchsäure $C_4H_7NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von (10,5 g) Xanthogenamid mit (20 g) β-Jodpropionsäure (LANGLET, *B.* 24, 3849). Entsteht auch, in geringer Menge, beim Kochen von β-Jodpropionsäureäthylester mit KCNS und Alkohol und Erhitzen des öligen Reaktionsproduktes mit HCl (L.). — Glasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 147,5°. — $Ca(C_4H_6NSO_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_4H_5NSO_3$. Niederschlag.

Anhydrid (**Sinapanpropionsäure**) $C_4H_5NSO_2 = CO\langle{S.CH_2 \atop NH.CO}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (10,5 g) Xanthogenamid mit (20 g) β-Jodpropionsäure und (10 g) Essigsäureanhydrid (LANGLET, *B.* 24, 3851). — Breite Nadeln oder rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit HgO entsteht Thiomilchsäure.

b. ***Carbaminthionsäureester (Thiocarbaminsäureester)*** $NH_2.CS.OR$. Die Ester der Thiocarbaminsäure entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Ester der Xanthogensäuren. $RO.CS_2.R_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1(SH)$. Es sind krystallisirte, nicht flüchtige Körper, welche von alkoholischem Kali in Rhodankalium und Alkohole zerlegt werden. $RO.CS.NH_2 + KOH = CNSK + H_2O + R(OH)$. Auch alkoholisches Ammoniak bewirkt, bei höherer Temperatur, Spaltung in Rhodanammonium und Alkohole (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 33). Die Thiocarbaminsäureester verbinden sich, nach Art primärer Basen, mit Aldehyden unter Wasseraustritt: $2C_2H_5O.CS.NH_2 + C_5H_{10}O = (C_2H_5O.CS.NH)_2.C_5H_{10} + H_2O$.

Methylester $C_2H_5NSO = NH_2.CSO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Ester $CH_3O.CS_2.CH_3$ oder $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Schmelzp.: 43°.

Aethylester (**Xanthogenamid**) $C_3H_7NSO = NH_2.CS.OC_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylxanthogensäureäthylester $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$ (DEBUS, *A.* 75, 128), Aethylxanthogensäuremethylester (CHANCEL, *J.* 1851, 513) oder auf Aethyldioxysulfocarbonat (DEBUS, *A.* 72, 11). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS.NH_2 + C_2H_5O.CS_2.NH_4 + S$. — Monokline Pyramiden. Schmelzp.: 38° (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Merkaptan, Cyansäure und Cyanursäure. $NH_2.CSO.C_2H_5 = C_2H_5(SH) + CNOH$. Mit Aetzbaryt oder alkoholischem Kali entstehen Weingeist und Rhodanmetall. P_2O_5 erzeugt Aethylrhodanid (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 34). Mit Kupferchlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt $C_6H_{10}N_2SO_2$.

Verbindungen: DEBUS, *A.* 82, 262. — $C_3H_7NSO.CuCl$. *B.* Beim Fällen einer wässerigen Lösung des Aethylesters mit überschüssigem Kupfersulfat und dann mit Salzsäure. — Kleine, weiſse, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich (mit brauner Farbe) in heiſsem Alkohol. — $2C_3H_7NSO.CuCl$. Farblose, schiefe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heiſsem Alkohol. — $3C_3H_7NSO.CuCl$. — $4C_3H_7NSO.CuCl$. Groſse, wasserklare, rhombische Krystalle. — $2C_3H_7NSO.CuJ$. — $3C_3H_7NSO.CuJ$. — $C_3H_7NSO.Cu(CNS)$. — $2C_3H_7NSO.3Cu(CNS)$. — $C_3H_7NSO.10Cu(CNS)$. — $2C_3H_7NSO.PtCl_3$ (DEBUS, *A.* 72, 15).

Oxysulfocyanester $C_6H_{10}N_2SO_2 = S\langle{CN.OC_2H_5 \atop CN.OC_2H_5}$ (?). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser angerührtes, Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 82, 277). $2C_2H_5O.CS.NH_2 + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2SO_2 + 2H_2O + S + N_2O$. Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid mit Kupferchlorid. $6C_3H_7NSO + 4CuCl_2 = 4(C_3H_7NSO.CuCl) + C_6H_{10}N_2SO_2 + 4HCl + S$. — Dünne, prismatische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Alkohol, NH_3 und Schwefel. — Giebt keine Fällungen mit $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AgNO_3$.

Xanthogenamid und **Isovaleraldehyd**. Versetzt man ein Gemenge beider Körper mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Wasser die **Verbindung** $C_5H_{10}.(NH.CS\,OC_2H_5)_2$ krystallinisch gefällt (BISCHOFF, *B.* 7, 1083). — Dieselbe bildet kleine Blättchen, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 108°. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und Cyansäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, in Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.

Isobutylester $C_5H_{11}NSO = NH_2.CS.OC_4H_9$. *B.* Aus Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9O.CS_2)_2$ und alkoholischem Ammoniak (MYLIUS, *B.* 5, 976). Entsteht auch, neben dem isomeren Ester $NH_2.CO.SC_4H_9$, bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von Isobutylalkohol und Rhodankalium (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 380). — Gelblichweiſse, rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 36°. Zerfällt bei der Destillation gröſstentheils in Isobutylmerkaptan und Cyansäure.

Isoamylester $C_6H_{13}NSO = NH_2.CS.OC_5H_{11}$. Oelig (JOHNSON, *A.* 84, 337). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Alkylirte Thiocarbaminsäureester. **Aethylthiocarbaminsäureäthylester** $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$. *B.* Aus Aethylsenföl und Weingeist bei 110° (HOF-

MANN, *B.* 2, 117). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 204—208°. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren, in Alkohol, CO_2, H_2S und Aethylamin. Mit konc. H_2SO_4 entsteht COS.

Allylthiocarbaminsäureäthylester $C_6H_{11}NSO = NH(C_3H_5).CS.OC_2H_5$. *B.* Aus Allylsentöl und Weingeist bei 100° (HOFMANN, *B.* 2, 119). Entsteht auch, neben dem Salze $NH(C_3H_5).CS_2K$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Senföl (WILL, *A.* 52, 30). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 210—215° (HOFMANN); spec. Gew. = 1,036 bei 14° (WILL). Giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag (WILL).

Dithiocarbaminsäure $CH_3NS_2 = NH_2.CS.SH$. *B.* Das Ammoniaksalz bildet sich beim Zusammentreffen von CS_2, NH_3 und Alkohol, in der Kälte (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 96; DEBUS, *A.* 73, 26). $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2.NH_4$.

Aus dem Ammoniaksalz, kann durch verdünnte Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf 0—10°, die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln gefällt werden. Sie reagirt sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in CS_2 und dithiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, *A.* 168, 232). $2NH_2.CS_2H = CS_2 + NH_2.CS_2.NH_4$. Die freie Säure geht, in koncentrirter, wässeriger Lösung, rasch in Rhodanwasserstoff über. $NH_2.CS_2H = CNSH + H_2S$. Die Salze gehen bei 100° in Rhodanide über. $NH_2.CS_2Mé = CNS.Mé + H_2S$.

Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid weifs wird. (Unterschied der dithiocarbaminsauren Salze von den Rhodaniden.)

Salze: DEBUS. — $NH_4.(NH_2.CS_2)$. *D.* Man leitet in 600 Thln. Alkohol von (95%) das Ammoniak aus 150 Thln. NH_4Cl (und 300 Thln. Kalk), fügt 96 Thle. CS_2 hinzu und lässt bei 30° krystallisiren (MULDER, *A.* 168, 232). — Lange, dünne, citronengelbe Prismen. Zerfliefst an feuchter Luft. Löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt. $NH_2.CS_2.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 235). — $Zn(NH_2.CS_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb(NH_2.CS_2)_2$. Weifser Niederschlag. — $Cu(NH_2.CS_2)_2$. Gelber, pulveriger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Diallylidenammoniumsalz $NH_2.CS_2.N(C_3H_4)_2$ siehe S. 958.

Aethylester $C_3H_7NS_2 = NH_2.CS_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in Aethylrhodanid (JEANJEAN, *J.* 1866, 501). Das Einleiten von H_2S muss unter dem Druck einer Wassersäule von sechs Fufs Höhe und bei 100° erfolgen (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 29). — Rhombische Krystalle (aus Aether), von unangenehmem Geruche. Schmelzp.: 41—42°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Merkaptan und Rhodanammonium. Aehnlich wirkt alkoholisches Kali: $NH_2.CS_2.C_2H_5 + KOH = C_2H_5(SH) + KSCN + H_2O$. Giebt mit $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $CuSO_4$ weifse Niederschläge (S., C.). Verbindet sich direkt mit Alkyljodiden zu krystallisirten Verbindungen. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5J$.

Isopropylester $C_4H_9NS_2 = NH_2.CS_2.C_3H_7$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 97° (GERLICH, *A.* 178, 82).

Alkylirte Dithiocarbaminsäuren. Salze dieser Säuren entstehen beim Zusammenbringen von CS_2 mit primären Alkoholbasen: $2NH_2R + CS_2 = NHR.CS_2.NH_3R$. Versetzt man diese Salze mit Sublimat, so wird das entsprechende Quecksilbersalz erhalten, und dieses zersetzt sich, bei der trockenen Destillation, unter Bildung von Senföl (Darstellung von Senfölen). $2NHR.CS_2.NH_3R + HgCl_2 = 2NH_3RCl + (NHR.CS_2)_2Hg$ und $(NHR.CS_2)_2Hg = 2RN.CS + HgS + H_2S$.

Aethyldithiocarbaminsaures Aethylamin $C_5H_{14}N_2S_2 = NH(C_2H_5).CS_2.NH_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Aethylamin und CS_2 (HOFMANN, *B.* 1, 25). — *D.* Man versetzt eine, im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche, Lösung von Aethylamin in absolutem Aether allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, *Ж.* 10, 188). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Die alkoholische Lösung zerfällt, schon auf dem Wasserbade, zum Theil in H_2S und Diäthylthioharnstoff $CS(NH.C_2H_5)_2$. Jod wirkt auf eine alkoholische Lösung des Salzes nach der Gleichung: $5C_5H_{14}N_2S_2 + 6J = 2CS.NC_2H_5 + CS(NH.C_2H_5)_2 + 2CS_2 + 6NH_2(C_2H_5).HJ + 3S$ (RUDNEW).

Die freie Säure wird aus dem Aethylaminsalz, durch wenig Salzsäure, als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Durch überschüssige Salzsäure wird sie in CS_2 und Aethylamin zersetzt. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der, beim Kochen mit Wasser, in Schwefelsilber und Aethylsenföl zerfällt (HOFMANN, *B.* 1, 170). $2NH(C_2H_5).CS_2Ag = Ag_2S + 2CSN.C_2H_5 + H_2S$.

Diäthyldithiocarbaminsaures Diäthylamin $C_9H_{22}N_2S_2 = N(C_2H_5)_2.CS_2.NH_2(C_2H_5)_2$. *B.* Aus CS_2 und Diäthylamin (GRODZKI, *B.* 14, 2756). — Destillirt fast unzersetzt. Wird von Metalloxyden nicht entschwefelt, sondern wird von ihnen in Diäthylamin und di-

äthyldithiocarbaminsaures Salz zerlegt. Jod bewirkt glatte Spaltung in Diäthylamin und Teträthylthiuramdisulfid.

Trimethylcarbindithiocarbaminsäure $C_5H_{11}NS_2 = NH.C(CH_3)_3].CS_2H$. Das Trimethylcarbinsalz $NH(C_4H_9).S_2.NH_3.C(CH_3)_3$ dieser Säure entsteht beim Eingiefsen von CS_2 in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung von Trimethylcarbinamin $NH_2.C(CH_3)_3$ (RUDNEW, Ж. 11, 170). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, ist aber sehr unbeständig und entwickelt leicht Trimethylcarbamin.

Isoamyldithiocarbaminsäure $C_6H_{13}NS_2 = NH(C_5H_{11}).CS_2H$. Das Isoamylaminsalz $NH(C_5H_{11}).CS_2.NH_3(C_5H_{11})$ dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Isoamylamin und Aether (HOFMANN, *J.* 1859, 379). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser oder Aether. Salzsäure scheidet die freie Säure als ein allmählich erstarrendes Oel ab.

Hexyldithiocarbaminsäure $C_7H_{15}NS_2 = NH(C_6H_{13}).CS_2H$. Das Hexylaminzalz $NH(C_6H_{13}).CS_2.NH_3(C_6H_{13})$ entsteht aus CS_2 und Normalhexylamin. Es bildet eine strahlig-krystallinische Masse (FRENTZEL, *B.* 16, 746).

Septdekyldithiocarbaminsaures Septdekylamin $C_{35}H_{74}N_2S_2 = NH(C_{17}H_{35}).CS_2.NC_{17}H_{38}$. *B.* Aus Septdekylamin und CS_2, in der Kälte (TURPIN, *B.* 21, 2489). — Glänzendes Pulver. Schmilzt bei 90° unter Zersetzung.

Allyldithiocarbaminsäure $C_4H_7NS_2 = NH(C_3H_5).CS_2H$. *B.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylensenföl mit den alkoholischen Lösungen von Alkalisulfhydraten (WILL, *A.* 92, 60; vgl. *A.* 52, 35). $C_3H_5.NCS + KHS = C_4H_6NS_2.K$. — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen leicht unter Bildung von Senföl und von Sulfiden. — $NH_4.C_4H_6NS_2$. Blättchen. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $K.\bar{A}$. Grofse rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Citronengelber Niederschlag, färbt sich bald gelblich grau (WILL, *A.* 52, 36).

Propargyldithiocarbaminsäure $C_4H_5NS_2 = CH:C.CH_2.NH.CS.SH$. *B.* Bei Kochen einer alkoholischen Lösung von Propargylamin mit CS_2 (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3041) — Nadeln (aus verd. Alkohol); Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Camphyldithiocarbaminsäure $C_{11}H_{19}NS_2 = NH(C_{10}H_{17}).CS_2H$. *B.* Aus Camphylamin $C_{10}H_{19}N$, CS_2 und Natronlauge (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 713). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. — Camphylaminsalz $C_{11}H_{19}NS_2.C_{10}H_{19}N$. Entsteht aus Camphylamin und CS_2. Wird, aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn gefällt. Schmelzp.: 110—116°.

Piperazyldithiocarbaminsaures Piperazin $(CS_2.C_4H_{10}N_2)_2$. *B.* Aus Diäthylendiamin und CS_2, beide gelöst in Alkohol (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 23, 3243). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 230—236°. Schwer löslich.

μ **Merkapto-c-Thiazolin** $C_3H_5NS_2 = \begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.SH$. *B.* Man vermischt (6 g) Bromäthylaminhydrobromid $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$ mit (20 ccm) dreifach-normaler Natronlauge, fügt dann (3 g) CS_2 und, unter Kühlung, (36 ccm) Alkohol hinzu (GABRIEL, *B.* 22, 1152). Man dampft ein, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus Holzgeist um. — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 106—107°. Löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und warmem Benzol, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkalien, unlöslich in Säuren und CS_2. Bei der Oxydation durch Bromwasser entstehen Taurin, CO_2 und H_2SO_4.

μ-**Methylmerkapto-c-Thiazolin** $C_4H_7NS_2 = C_3H_4NS_2(CH_3)$. *B.* Beim Versetzen von (5 g) *μ*-Merkapto-c-Thiazolin mit alkoholischem Kali (mit 2,4 g KOH) und dann, unter Kühlung, mit (7 g) CH_3J (GABRIEL, *B.* 22, 1153). — Oel. Siedep.: 216—217°. Unlöslich in Alkalien. Liefert mit Bromwasser Taurin und Methansulfonsäure.

Acetyldithiocarbaminsäureäthylester $C_5H_9NS_2O = NH(C_2H_3O).CS_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Thiacetsäure mit Aethylrhodanid (CHANLAROW, *B.* 15, 1987). $C_2H_4OS + C_2H_5S.CN = C_5H_9NS_2O$. — Glänzende gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122 bis 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Reagirt schwach sauer; löst sich leicht in kaltem Barytwasser und wird aus der Lösung, durch Säuren, gefällt. Zerfällt, bei der Destillation, in Thiacetsäure und Aethylrhodanid. Wird beim Kochen mit Barytwasser in Merkaptan und Essigsäure zerlegt. $2C_5H_9NS_2O + 2Ba(OH)_2 = 2C_2H_5(SH) + Ba(SCN)_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl wird Dithiocarbaminsäureester gebildet. $C_5H_9NS_2O + H_2O = NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH$.

Thiuramsulfid (Thiocarbaminsulfid) $C_2H_4N_2S_3 = (NH_2.CS)_2S$. Das Ammoniumsalz dieser Säure bildet sich, neben trithiokohlensaurem Ammoniak $CS_3(NH_4)_2$, aus CS_2,

NH_3 und absolutem Alkohol in der Kälte (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 98). $4NH_3 + 2CS_2 = (NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + H_2S$. Aus der Lösung krystallisirt zunächst das trithiokohlensaure Salz und dann erst das Thiuramsulfidsalz. Giebt man dem Alkohol aber etwas Campher, Phenol u. s. w. hinzu, so krystallisirt zuerst das Thiuramsulfidsalz (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 137). Bei der Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Rhodankalium (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 62). — $(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3$. *D.* Man lässt ein Gemisch von je 20 g CS_2, 2 g Campher und 40 g wässerigem Ammoniak im verstöpselten Gefäſse an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgeschieden werden. Dann gieſst man die Flüssigkeitsschichten ab (die obere, orangerothe Schicht darf dabei nicht mit den Krystallen in Berührung kommen), lässt die Krystalle an der Luft liegen, bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunstet die Lösung im Exsiccator über Aetzkalk (HLASIWETZ, KACHLER). — Schiefprismatische, farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Sehr zersetzlich. Das feuchte Salz zerfällt, nach einigen Wochen, in H_2S und Rhodanammonium. $(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 = 2NH_4.SCN + H_2S$. Giebt mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. Durch Chlor oder saure Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfid. Aus dem Ammoniaksalz lässt sich, durch verdünnte Mineralsäuren, das freie Thiuramsulfid als ein Oel abscheiden. Dasselbe ist aber äuſserst unbeständig und zerfällt rasch in CS_2, H_2S, Schwefel und Rhodanammonium. Das Thiuramsulfid verhält sich wie eine zweibasische Säure. — $Cu.C_2H_2N_2S_3$. Canariengelber Niederschlag. Ziemlich beständig. Wird von H_2S nicht angegriffen.

Thiuramdisulfid (Thiocarbamindisulfid) $C_2H_4N_2S_4 = NH_2.CS.S.S.CS.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfidammonium (ZEISE, *A.* 48, 95; HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 141). $2(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + 2FeCl_3 = C_2H_4N_2S_4 + 2NH_4.SCN + 2NH_4Cl + 2FeCl_2$. Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak (DEBUS, *A.* 73, 27). $2NH_2.CS_2.NH_4 + J_2 = (NH_2.CS_2)_2 + 2NH_4J$. Beim Versetzen einer konc. wässerigen Rhodankaliumlösung mit konc. HCl, namentlich in Gegenwart von H_2S (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 60). $4HCNS + 4H_2O = C_2H_4N_2S_4 + CO_2 + 2NH_3 + CH_2O_2$. — *D.* Man säuert eine verdünnte Lösung von Thiuramsulfidammonium stark mit Salzsäure an und setzt so lange sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, bis die blutrothe Rhodanfärbung nicht mehr verschwindet (H., K.). — Perlglänzende Schuppen. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CS_2, Schwefel und Rhodanammonium. Löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung von Rhodankalium und (Mehrfach-) Schwefelkalium. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen $NH_2.CS.NH(C_6H_5).HSCN$, $CS(NH.C_6H_5)_2$, NH_4SCN, H_2S und Schwefel (KL.).

Teträthylthiuramdisulfid $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [CS.N(C_2H_5)_2]_2S_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylamin (GRODZKI, *B.* 14, 2756). $2N(C_2H_5)_2.CS_2.NH_2(C_2H_5)_2 + J_2 = C_{10}H_{20}N_2S_4 + 2NH(C_2H_5)_2.HJ$. — Krystalle. Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Natronlauge und Salzsäure nicht gelöst und wenig angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin.

Dimethylthiocarbazinsäure $C_3H_8N_2S_2 = N(CH_3)_2.NH.CS.SH$. *B.* Das Dimethylhydrazinsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). $CS_2 + 2(CH_3)_2N.NH_2 = N(CH_3)_2.NH.CS_2H.N(CH_3)_2.NH_2$. — Das Salz bildet eine krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Bleiacetat ein Bleisalz, das beim Kochen, unter Senfölgeruch, zersetzt wird.

2. Carbonimid, Carbimid CO.NH.

a. ***Cyansäure (Isocyansäure).*** *B.* Beim Erhitzen von Cyanursäure (WÖHLER, LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 11, 84). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (WELTZIEN, *A.* 107, 219). Kaliumcyanat entsteht beim Glühen von KCN mit Braunstein (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 3, 78; 4, 92) oder bei der Elektrolyse von Cyankalium (KOLBE, *A.* 64, 237); beim Einleiten von Cyan in Kalilauge oder beim Glühen von Potasche in Cyangas (WÖHLER); beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge; beim Glühen von carbaminsaurem Kali (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169). Cyansaures Ammoniak entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Benzoldampf oder Acetylen (aber nicht Aethylen) und NH_3 über eine Platinspirale, welche in einer Röhre auf Dunkelrothgluth erhitzt wird (HERROUN, *Bl.* 38, 410). — *D.* Man erhitzt wasserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrome in einem rechtwinkelig gebogenen Verbrennungsrohr. Zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr (BAEYER, *A.* 114, 165). Der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet.

Sehr flüchtige, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Der Dampf reizt stark zu Thränen. Ein Tropfen der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt, unter

heftigen Schmerzen, eine weiße Blase. Cyansäure wandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde ruhig in das amorphe, isomere Cyamelid um. Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch heraus, so erfolgt die Umwandlung explosionsartig (WÖHLER, LIEBIG). Spec. Gew. = 1,140 bei 0°; = 1,1558 bei —20°. Dampfdichte = 1,50 (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 314). Bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyamelid entwickelt 1 g Cyansäure 410 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99). Transformationstension der Cyansäure: TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 315. 1 g Cyansäure entwickelt beim Verbrennen 2,290 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). Cyansäure löst sich in Eiswasser, die Lösung hält sich um so besser, je verdünnter sie ist; oberhalb 0° zerfällt die wässerige Lösung rasch in Kohlensäure und Ammoniak. In Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophansäureestern. Dabei verbinden sich jedesmal 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. eines ein- oder mehratomigen Alkohols. Verbindet sich mit (1 Mol.) HCl. Verbindet sich mit Epichlorhydrin zum Anhydrid der Anhydrochloroxypropylcarbaminsäure (S. 307). Mit Acetaldehyd vereinigt sich Cyansäure zu Trigensäure. Beim Behandeln von Kaliumcyanat mit Natriumamalgam entsteht Formamid. — Cyansaure Alkalien (mit Ausnahme von $NH_4.CNO$) vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen, zerfallen aber, beim Kochen mit Wasser, in NH_3 und Carbonate. Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und wahrscheinlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen, beim Erhitzen, in CO_2 und Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 208). $Ca(CNO)_2 = CaN.CN + CO_2$. Das Ammoniaksalz wandelt sich, beim Erwärmen der wässerigen Lösung, in Harnstoff um. In gleicher Weise gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren, substituirten Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind keiner analogen Umwandlung fähig. Triäthylphosphin führt Cyansäure in Cyanursäure und Aethylcarbonimid in Cyanursäureäther über (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 58).

$NH_4.CON$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und $(NH_4)_2SO_4$. — Leicht löslich in Wasser. — Na.CON. Krystallpulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (MULDER, *R.* 6, 181). — K.CON. *D.* Man erhitzt auf einer flachen Eisenpfanne ein Gemisch aus 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 1 Thl. scharf getrocknetem Braunstein, bis die Masse butterartig geworden ist. Die erkaltete Masse wird höchst fein gerieben und mit Alkohol (von 82 Vol. Proc.) ausgekocht (WÖHLER, *P.* 1, 117; LIEBIG, *A.* 38, 108; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 44). Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. getrockneter Potasche zusammen, lässt etwas erkalten und giebt der noch flüssigen Masse allmählich 15 Thle. Mennige hinzu. Dann kommt der Tiegel wieder ins Feuer, man rührt um, lässt das Blei absitzen und gießt das geschmolzene Kaliumcyanat ab (CLEMM, *A.* 66, 382). — LEA (*J.* 1861, 789) verwendet 850 g Blutlaugensalz, 318 g K_2CO_3 und setzt alle 10 Minuten je 300—400 g (total 1900 g) Mennige hinzu. Nach dem letzten Zusatz von Mennige erhält man die Masse noch ½ Stunde lang im Schmelzen. Das ausgegossene Kaliumcyanat wird mit Alkohol (von 86%) ausgekocht. Man trägt ein inniges Gemisch von 4 Thln. trockenem Blutlaugensalz und 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in Portionen von 3—5 g, in eine (auf dem Gasbrenner) nicht bis zum Glühen des Bodens erhitzte eiserne Schale ein, wobei man jedesmal abwartet, bis das Eingetragene völlig verkohlt ist. Man rührt fortwährend um und vermeidet, dass ein Schmelzen der Masse erfolgt. Man kocht das Produkt wiederholt mit dem fünffachen Volumen Alkohol (von 80%) aus (BELL, *Chem. News*, 32, 100; GATTERMANN, *B.* 23, 1224). Um reines geschmolzenes Kaliumcyanat darzustellen, trägt man Melam in schmelzendes Kali ein, bis eine erkaltete Probe sich in Wasser mit fast neutraler Reaktion löst (VOLHARD, *Privatmitth.*). Man tröpfelt 63 g $KMnO_4$, gelöst in 1 l Wasser, in eine abgekühlte Lösung von 39 g KCN und 10 g KOH in 100 ccm Wasser (VOLHARD, *A.* 259, 378). Geeignet zur Darstellung von Harnstoff. — Kleine Blättchen und Nadeln. Spec. Gew. = 2,048 (MENDIUS, *J.* 1860, 17), = 2,056 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, wässerigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich, beim Stehen, unter Bildung von NH_3 und K_2CO_3. H_2S, über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt K_2S, KCNS und etwas $(NH_4)_2S$ (WÖHLER; JAQUEMIN, *J.* 1860, 239). Bildungswärme des Kaliumcyanats: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Lösungswärme = —5,170 Cal. (BERTHELOT, *J.* 1873, 77). — $KCNO.KCl.PtCl_4 + H_2O$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von $PtCl_4$ und KCNO (CLARKE, OWENS, *Am.* 3, 350). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

$Ba(CNO)_2$. *D.* Man fällt eine mit Baryumacetat versetzte Lösung von Kaliumacetat mit Alkohol. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. — Tl.CNO (KUHLMANN, *A.* 126, 78). — $Pb(CNO)_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. Das trockene Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure. Mit Ammoniaksulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff. Zu seiner

Darstellung fällt man das rohe Kaliumcyanat mit $Ba(NO_3)_2$ (zur Entfernung von K_2CO_3) und das Filtrat davon mit $Pb(NO_3)_2$ (WILLIAMS, *Z.* 1868, 352). — $Co(CNO)_2 + 2KCNO$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 206). — Ag.CNO. Weifser Niederschlag. Spec. Gew. = 4,004 (MENDIUS, *J.* 1860, 17). Wenig löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in NH_3; aus der Lösung krystallisiren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit NH_3 (WÖHLER). Löslich in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung. Trockenes Salzsäuregas scheidet, unter Erhitzung, Cyansäure ab, die sofort in Cyamelid übergeht, wenn nicht für Abkühlung gesorgt wird.

Alkylcarbonimide (Isocyansäureäther, Cyansäureäther von WÜRTZ) R.N.CO. *B.* Bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat. Daneben entstehen, durch Polymerisation, Cyanursäureester (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 43). Bei der Oxydation der Isonitrile mit HgO (GAUTIER, *A.* 149, 313). Rasch werden sie erhalten durch Behandeln von Silbercyanat mit Alkyljodiden bei niederer Temperatur. Sie entstehen auch bei der Destillation der Alkylcarbaminsäurechloride mit ungelöschtem Kalk. $NH(C_2H_5).COCl = C_2H_5.N.CO + HCl$. Die Alkylcarbonimide sind leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind. Beim Aufbewahren wandeln sie sich, zuweilen schon nach einigen Tagen, in die isomeren Cyanursäureester um. Beim Kochen mit wässerigem (WÜRTZ) oder alkoholischem (A. HALLER, *Bl.* 45, 706) Kali zerfallen sie in CO_2 und primäre Alkoholbasen. $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$. Mit Wasser liefern sie CO_2 und (symmetrische) disubstituirte Harnstoffe. $2C_2H_5.N.CO + H_2O = CO_2 + (C_2H_5.NH)_2.CO$. Mit Alkoholen verbinden sie sich direkt zu alkylirten Carbaminsäureestern. $C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$. Organische Säuren bewirken Spaltung in CO_2 und alkylirte Säureamide. $C_2H_5.NCO + C_2H_3O.OH = CO_2 + C_2H_5.NH(C_2H_3O)$. Mit Säureanhydriden erhält man tertiäre Säureamide $C_2H_5.NCO + (C_2H_3O)_2O = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_3O)_2$. Mit NH_3, primären und sekundären (aber nicht mit tertiären) Basen verbinden sich die Alkylcarbonimide zu substituirten Harnstoffen. $C_2H_5.N.CO + (C_2H_5)_2.NH = (C_2H_5).NH.CO.N(C_2H_5)_2$. Von P_2S_5 werden sie in Senföle R.N. CS umgewandelt.

Methylcarbonimid $C_2H_3NO = CH_3.N.CO$. *D.* Durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. KCNO mit 2 Thln. $CH_3.KSO_4$ (WÜRTZ). — Siedep.: 43—45° (GAUTIER, *A.* 149, 313).

Aethylcarbonimid $C_3H_5NO = C_2H_5.N.CO$. Siedep.: 60°; spec. Gew. = 0,8981 (WÜRTZ). Der völlig reine Aether hält sich jahrelang unverändert. Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt das Aethylcarbonimid gröfstentheils in Cyanurester um (HOFMANN, *J.* 1861, 515; vgl. *A.* 103, 353; 115, 275). Verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Triäthylamin. Lange Zeit damit in Berührung, geht es in Cyanursäureester über (HOFMANN, *J.* 1862, 335).

Isopropylcarbonimid $C_4H_7NO = C_3H_7.N.CO$. *B.* Aus Isopropylbromid und Silbercyanat oder beim Erwärmen von Isobutyrbromamid mit trockener Soda (HOFMANN, *B.* 15, 756). — Siedep.: 67°.

Butylcarbonimide $C_5H_9NO = C_4H_9.N.CO$. a. ***Isobutylderivat*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.N.CO$. Siedep.: 110° (BRAUNER, *B.* 12, 1877).

b. ***Tertiärbutylderivat*** $(CH_3)_3.C.N.CO$. *B.* Isobutyljodid wirkt auf trockenes Silbercyanat heftig ein und erzeugt nur wenig Isobutylcarbonimid, sondern tertiäres Butylcarbonimid, mit Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymeres Butylcarbonimid (BRAUNER, *B.* 12, 1874). — Aromatisch, hintennach stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8676 bei 0°. Bleibt bei —25° flüssig. Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisirt. Spaltet sich, bei längerem Erhitzen auf 180°, vollständig in Isobutylen und Cyansäure.

c. ***Polymeres (Iso-?) butylderivat*** $(C_4H_9.NCO)_x$. *B.* Bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbercyanat. Bleibt beim Abdestilliren des Butylcarbonimids zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen (BRAUNER, *B.* 12, 1876). — Unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische, zähe Masse.

Isoamylcarbonimid $C_6H_{11}NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.N.CO$. Siedep.: 100° (WÜRTZ, *J.* 1849, 428). Siedep.: 134—135° (CUSTER, *B.* 12, 1330). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Wird von einer ätherischen Triäthylphosphinlösung zu Cyanurat $(C_5H_{11}.N.CO)_3$ polymerisirt (C.).

Hexylcarbonimid $C_7H_{13}NO = C_6H_{13}.N.CO$. Siedet oberhalb 100° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 526).

Allylcarbonimid $C_3H_5.N.CO$. Siedep.: 82° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 297).

Cyansäurechloral $2C_2HCl_3O + CNOH$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral (BISCHOFF, *B.* 5, 86). Die Masse wird mit mäfsig starker Salzsäure ausgekocht

und der Rückstand aus Aether krystallisirt. — Mikroskopische Prismen, schmilzt bei 167 bis 170° unter theilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, mäfsig löslich in kaltem Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3, CO_2, $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Mischt man nicht zu koncentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanat, so scheiden sich, unter Kohlensäureentwickelung, Krystallflitter $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ aus. Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich. Sie lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren gefällt; zersetzen sich bei 200°, ohne zu schmelzen (WALLACH, *B.* 8, 1327). Beim Erhitzen des Körpers $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ mit verdünnter Salzsäure werden, unter Aufschäumen, Krystallblättchen $C_4H_3Cl_2NO_4$ gefällt, während Salmiak in Lösung bleibt. Die Blättchen sublimiren zum Theil unzersetzt in rhombischen Tafeln; sie lösen sich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 154° (CECH, *B.* 9, 1255).

Blausäurecyansäurechloral $C_4H_3Cl_3N_2O_2 = C_2HCl_3O.CNH.CNHO$. *B.* Aus Blausäurechloral und Kaliumcyanatlösung (CECH, *B.* 8, 1174; 9, 1253). — *D.* Man giefst Kaliumcyanatlösung in eine verdünnte Mischung von Chloralhydrat und Cyankaliumlösung. — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heifses Wasser bewirkt Zersetzung und Abscheidung von HCN und Ameisensäure. Schmelzp.: 80°; sublimirt theilweise unzersetzt bei 100°. Verdünnte Säuren wirken langsam ein. Mit wässeriger Cyankaliumlösung in Berührung, geht der Körper in die Verbindung $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ (siehe oben) über. Aethylamin wirkt lebhaft ein und bildet $C_4H_7Cl_2NO = CCl_2(NH.C_2H_5).CHO$. Dieser Körper entsteht auch aus Chloräthylamin und KCN. Er krystallisirt aus Alkohol oder Aether in gelben Körnern, schmilzt bei 45° und ist sublimirbar. Mit H_2O, Säuren oder Alkalien gekocht, wird er zerlegt (CECH, *B.* 10, 880).

Polymeres Carboxäthylcarbonimid $C_{12}H_{15}N_3O_9 = (CO.N.CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 33 g Chlorameisensäureäthylester mit 25 g Kaliumcyanat 24 Stunden lang auf 60° und dann vier bis fünf Tage lang auf 100° (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 26). $Cl.CO_2.C_2H_5 + KNCO = C_4H_5NO_3 + KCl$. Man entfernt, durch Destillation im Vakuum, den überschüssigen Chlorameisenester und behandelt den Rückstand mit käuflichem Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und lässt dann den Rückstand stehen. Allmählich scheiden sich Krystalle aus, die man abpresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 118—119°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder bei der Destillation, in CO_2 und Cyanursäureester. $3C_4H_5NO_3 = (CNO.C_2H_5)_3 + 3CO_2$.

Aethyldicarboxäthylcyanurat $C_{11}H_{15}N_3O_7 = (CO.N.CO_2.C_2H_5)_2 + CO.N.C_2H_5$. *B.* Siehe Iminodicarbonsäurediäthylester (s. S. 1256) (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 28). — Krystalle. Schmelzp.: 123°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cyanursäureester. $C_{11}H_{15}N_3O_7 = 3(CNO.C_2H_5) + 2CO_2$.

Diäthylcarboxäthylcyanurat $C_{10}H_{15}N_3O_5 = CO.N.CO_2.C_2H_5 + 2CO.N.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben Iminodicarbonsäureester, bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Kaliumcyanat, in Gegenwart von wasserhaltigem Aether (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 29). Man verdunstet die abfiltrirte ätherische Lösung und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser. Das Ungelöste krystallisirt bald; es wird abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die wässerigen Filtrate dienen zur Darstellung von Iminodicarbonsäureester. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 107°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cyanurester. $C_{10}H_{15}N_3O_5 = CO_2 + (CNO.C_2H_5)_3$.

b. ***Normale Cyansäure*** CN.OH. Im freien Zustande unbekannt; es sind nur Fster bekannt, denen die rationelle Formel CN.OR zukommt. Diese Ester entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate. Sie unterscheiden sich von den isomeren Alkylcarbonimiden durch ihren schwachen aromatischen Geruch, eine geringe Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen Kali und Salzsäure, wobei Cyansäure, resp. Cyanursäure gebildet wird.

Methylester $C_2H_3NO = CN.OCH_3$. *D.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. reinem Holzgeist (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). — Flüssig. Erstarrt nach einiger Zeit, zuweilen sehr bald, unter Abscheidung von Cyanursäuremethylester und Aminocyanursäuredimethylester.

Aethylester (Cyanätholin) $C_3H_5NO = CN.OC_2H_5$. *B.* Man leitet CNCl in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, destillirt die vom NaCl abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit Wasser (CLOËZ, *A.* 102, 355). Wendet man bei der Darstellung von Cyanätholin CNBr, absoluten Alkohol (und Aether) an, so wird zunächst ein Körper $(CNO.C_2H_5 + C_2H_6O)x$ gebildet. Diesem wird, durch das zugesetzte Wasser, der Alkohol entzogen, und es bleibt der Ester $CNO.C_2H_5$, aus

welchem sich Normalcyanursäureester abscheidet. Gleichzeitig entsteht etwas Urethan (PONOMAREW, *B.* 15, 515; MULDER, *R.* 1, 210; 2, 133). MULDER (*R.* 3, 306) löst 3 g Natrium in einem Gemisch aus 50 g absolutem Alkohol und 116 g Aether, giebt die Lösung von 19 g Bromcyan in 70—75 g absoluten Aether hinzu und destillirt die filtrirte Lösung im Wasserbade. Zum Rückstande fügt er 86 g Wasser und wäscht das gefällte Oel zweimal mit 43 ccm Wasser. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,1272 bei 15°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Zerfällt mit Kali in Alkohol und Kaliumcyanat. Beim Einleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Cyanursäure ein (GAL, *Bl.* 6, 439). Liefert mit Brom ein krystallisirtes, in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt (Unterschied von Aethylcarbonimid) (MULDER, *R.* 1, 41).

Isoamylester $C_6H_{11}NO = CN.OC_5H_{11}$. Siedet unter Zersetzung bei etwa 200° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275).

c. ***Cyamelid (unlösliche Cyansäure)*** $(CNOH)_x$. *B.* Cyansäure wandelt sich rasch in Cyamelid um. Entsteht bei gelindem Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Kaliumcyanat und Oxalsäure (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 86). — Weifses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Geht beim Destilliren in Cyansäure über. Löslich in Kalilauge; die Lösung liefert, beim Eindampfen, cyansaures Kali. Giebt, beim Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, erst Cyanursäure (WELTZIEN, *A.* 132, 222) und dann CO_2 und NH_3 (L., W.).

d. ***Cyanursäure (Isocyanursäure, Tricarbonimid, Triuret)*** $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH$ (?) $+ 2H_2O$. *B.* Aus festem Chlorcyan und Wasser (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 86). Beim Erhitzen von Harnsäure (SCHEELE; WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 82) oder von Harnstoff (WÖHLER). Beim Erhitzen von Säureverbindungen des Harnstoffes (DE VRY, *A.* 61, 249; PELOUZE, *A.* 44, 106; WIEDEMANN, *A.* 68, 324 u. s. w.). Beim Erwärmen von Cyamelid mit koncentrirter Schwefelsäure (WELTZIEN). In kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf $COCl_2$ (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). Beim Erhitzen von Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 72, 20). Bei der Einwirkung von Säuren (HCl) auf Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan, Thioprussiamsäuren. Bei der Oxydation von Guanamid mit Salpetersäure (NENCKI, *B.* 9 235). Beim Erhitzen gleicher Theile Biuret und Urethan oder KCON (BAMBERGER, *B.* 23, 1862). $C_2H_5N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_3H_3N_3O_3 + C_2H_6O + NH_3$. Durch Polymerisation von Cyansäure. Versetzt man eine wässerige Lösung von Kaliumcyanat mit Aether und dann mit HCl, schüttelt um und verdunstet die ätherische Lösung, so hinterbleibt Cyanursäure, neben Spuren von Cyamelid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 129). — Die Cyanursäure entspricht, dem Verhalten ihrer Salze und Ester nach, der gewöhnlichen Cyansäure CO.NH oder Isocyansäure. Sie müsste daher Isocyanursäure genannt werden. Da aber dieser Name einige Zeit für die Fulminursäure in Gebrauch war, so scheint es gerathen, den altgewohnten Namen Cyanursäure für die Säure beizubehalten. — *D.* Man unterwirft Harnstoff einer allmählich gesteigerten Temperatur und wäscht das Produkt mit kaltem Wasser. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Kochen und giebt allmählich Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die filtrirte Lösung wird mit HCl angesäuert (GÖSSMANN, *A.* 99, 375). Oder man löst die Säure in koncentrirter Schwefelsäure, entfärbt durch Zutröpfeln von Salpetersäure und fällt mit Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 83). Man löst in koncentrirter H_2SO_4, verdünnt die Lösung mit dem 20—30-fachen Volumen Wasser, erhält einige Tage lang nahe am Sieden und dampft dann ab. Man erhitzt 1 Thl. Cyanurbromid mit 3—4 Thln. Wasser vier Stunden lang, im Rohr, auf 130—140° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2896). Man übergiefst 1 Thl. Harnstoff mit etwas über 2 Thln. Brom (SMOLKA, *M.* 8, 65). — Krystallisirt aus Wasser (mit $2H_2O$) in monoklinen Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 375; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 436); aus koncentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoktaëdern (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 83; VOIT, *A.* 132, 222). Spec. Gew. = 1,768 (bei 0°); = 2,500 (bei 19°); = 2,228 (bei 24°); = 1,725 (bei 48°) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99); = 1,722—1,735 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). 1 g Cyanursäure entwickelt beim Verbrennen 1940 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft. Löslich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem Alkohol. 100 Thle. Alkohol von 22° lösen 0,349 Thle. Säure (HERZIG, *B.* 12, 175); 0,1 Thl. (SENIER, *B.* 19, 1647). Absorptionsspektrum; HARTLEY (*Soc.* 41, 48). (Die Blausäure besitzt kein Absorptionsspektrum). Zerfällt bei der trockenen Destillation in Cyansäure; die krystallwasserhaltige Säure entwickelt daneben natürlich CO_2 und NH_3. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; zerfällt nur bei längerem Erhitzen mit dieser Säure in CO_2 und NH_3. Wird von koncentrirter Salpetersäure, bei kurzem Kochen nicht angegriffen. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 festes

Chlorcyan (BEILSTEIN). — Dreibasische Säure; bildet aber vorzugsweise ein- und zweibasische Salze.

Reaktionen: Verhalten in der Hitze (Bildung von Cyansäure, am Geruche kenntlich). — Man erwärmt die wässerige Lösung der Säure mit koncentrirter Natronlauge auf einem Uhrglase. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes $Na_3.C_3N_3O_3$ aus, welche beim Erkalten verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu koncentrirt war (HOFMANN, *B.* 3, 770). — Beim Vermischen einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit der Lösung von $CuSO_4$ in sehr verdünntem Ammoniak entsteht, in der Wärme, ein amethystfarbener Niederschlag (WÖHLER).

Salze: WÖHLER, *A.* 62, 241; CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 208. — $Na.C_3H_2N_3O_3 + H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit Soda erhalten. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (PONOMAREW, *B.* 18, 3269). — $Na_2.C_3HN_3O_3 + H_2O$. Prismen (PONOMAREW). — $Na_3.C_3N_3O_3$. Siehe oben. Leicht löslich in Wasser. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt das Dinatriumsalz. — $K.C_3H_2N_3O_3$. Würfel; sehr schwer löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kali, in Kaliumcyanat über (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 166). Krystallisirt mit $1H_2O$ in kleinen Nadeln (PONOMAREW). Schwer löslich in Wasser. — $K_2.C_3HN_3O_3$. Feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das einbasische Kaliumsalz. Krystallisirt mit $1H_2O$ in feinen Prismen (P.). Aus der wässerigen Lösung krystallisirt, beim Eindampfen, das Salz $K.C_3H_2N_3O_3$ (LIEBIG, WÖHLER). $K_2.C_3N_3HO_3$ zerfällt beim Erhitzen in Cyansäure und Kaliumcyanat (LIEBIG, *A.* 26, 122). — $Mg(C_3H_2N_3O_3)_2 + C_3H_3N_3O_3 + 3H_2O$. Kleine, feine Nadeln, erhalten durch Eintragen von $MgCO_3$ in eine kochende Cyanursäurelösung (CL., P.). — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). Kleine, glänzende, unlösliche Nadeln (PONOMAREW). Verliert erst bei 280° alles Wasser. — $Ba.C_3HN_3O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (W.). Hält $4H_2O$ (P.). — $Zn.C_3N_3HO_3(NH_4)_2$. Glänzende Krystalle (CL., P.). — $Zn(C_3N_3O_3)_2H_2(NH_4)_2$. Krystallinisch (CL., P.). — $Cd(C_3N_3O_3)_2H_2(NH_4)_2$. Krystallinisch (CL., P.). — $Pb_3(C_3N_3O_3)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zerfällt in $NH_4.CN$, Harnstoff und Blei. Hält $2H_2O$ (P.). — $Mn(C_3H_2N_3O_3)_2 + C_3H_3N_3O_3$. Undeutlich krystallinisch (CL., P.). — $Co(C_3H_2N_3O_3)_2 + 6H_2O$. Rothe Blättchen. Wird bei 100° dunkelblau (CL., P.). — $Ni(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2C_3H_3N_3O_3 + 8H_2O$. Hellgrüne, glänzende Blättchen (CL., P.). — $Ni(C_3H_2N_3O_3)_2 + 4NH_3$. Grünblaue Nadeln; verliert bei 100° $2NH_3$ (CL., P.). — $Cu.C_3HN_3O_3 + 3H_2O$. Graublauer Niederschlag, erhalten aus $Na.C_3H_2N_3O_3$ und $CuSO_4$ (CL., P.). — $Cu_3(C_3N_3O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grüner Niederschlag, erhalten aus dem Magnesiumsalz und $CuSO_4$ (CL., P.). Beim Uebergiefsen mit konc. NH_3 entsteht hieraus das tiefviolette Salz $Cu.C_3HN_3O_3 + 2NH_3$ (CL., P.). — $C_3N_3O_3(Cu.OH)_3 + 3H_2O$. Bläulich grünes Pulver, erhalten durch längeres Kochen von $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2NH_3$ mit Wasser oder durch Eintragen von $Cu(OH)_2$ in eine kochende, wässerige Cyanursäurelösung (CL., P.). — $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + C_3H_3N_3O_3 + NH_3 + H_2O$. Bläulich (CL., P.). — $Cu.C_3HN_3O_3.2NH_3 + H_2O$. Kleine amethystrothe Krystalle, kaum löslich in Ammoniak. — $Cu.(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2NH_3$. Entsteht beim Fällen einer heifsen wässerigen Cyanursäurelösung mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Braune Blätter (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). Amethystfarben oder violett; das Pulver ist pfirsichblüthroth (CL., P.). Die Lösung in konc. NH_3 ist blau und hält: $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 4NH_3$. Dieses Salz verliert aber, schon in der Kälte, $1NH_3$ und hinterlässt das Salz $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 3NH_3$ in violetten, kleinen Nadeln (CL., P.). — $Ag_2.C_3HN_3O_3$. Durch Vermischen heifser Lösungen von Cyanursäure und Silberacetat, in Gegenwart freier Essigsäure. — Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Ag_2.C_3HN_3O_3.2NH_3$. Entsteht durch Digeriren des Salzes $Ag_2.C_3HN_3O_3$ mit NH_3. Unlöslich in Ammoniak. — $Ag_3.C_3N_3O_3$. Beim Fällen einer heifsen Lösung von Cyanursäure und $AgNO_3$ mit Ammoniak. Niederschlag, unlöslich in Wasser (W.; LIEBIG, *A.* 26, 123; DEBUS, *A.* 72, 21). Wird am leichtesten rein erhalten durch Eintröpfeln des Trinatriumsalzes in eine kochende Lösung von $AgNO_3$ und halbstündiges Kochen (P.). — $Ag_3.C_3N_3O_3 + (NH_4)_3(C_3N_3O_3)$ (?). — $Ag_4Pb(C_3N_3O_3)_2 + H_2O$.

Tetramethyliumsalz $C_3H_2N_3O_3.N(CH_3)_4 + H_2O$. Glänzende Säulen (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 225).

Guanidinsalz s. S. 1162.

Cyanursäureester. Dieselben werden durch Destillation von Kaliumcyanurat mit ätherschwefelsaurem Kalium $RKSO_4$ bereitet (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 57). Sie entstehen auch, in kleiner Menge, bei der Destillation von Kaliumcyanat mit ätherschwefelsaurem Kalium. Die Ester der Cyansäure (die Alkylcabronimide) CO.NR wandeln sich, namentlich im unreinen Zustande, rasch in Cyanursäureester um. — Die Cyanursäureester sind krystallinisch, unzersetzt flüchtig und geruchlos. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ganz wie die Alkylcarbonimide, in CO_2 und Alkoholbasen (WÜRTZ).

Dimethylester (**Dimethylcyanursäure**) $C_5H_7N_3O_3 = (CH_3)_2H(CNO)_3$. *B.* Bei der

trocknen Destillation von Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 14, 2728). Normaler Cyanursäuredimethylester zerfällt beim Erhitzen in Cyanursäuredimethyl- und- Trimethylester (HOFMANN, *B.* 19, 2069). Bei langsamem Erhitzen von Methylharnstoff (H., *B.* 19, 2071). $3NH(CH_3).CO.NH_2 = C_5H_7N_3O_3 + 2NH_3 + NH_2.CH_3$. — Monokline (FOCK, *B.* 19, 2071), dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 222°. Entwickelt bei der Destillation Methylcarbonimid. Die Salze sind wenig beständig. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure wird, durch $CuSO_4$, ein violettes, schön krystallisirtes Kupfersalz gefällt, das beim Kochen mit Wasser Säure verliert und grün wird. — $Ag.C_5H_6N_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (H., *B.* 19, 2071). Krystallisirt und ist wenig löslich in Wasser.

Trimethylester $C_6H_9N_3O_3 = C_3N_3O_3.(CH_3)_3$. *B.* Wie der Triäthylester (WÜRTZ). Entsteht auch, neben dem Trimethylester der normalen Cyanursäure, aus Trisilbercyanurat und CH_3J (PONOMAREW, *B.* 18, 3271). Je niedriger hierbei die Temperatur ist, und je kleiner der Ueberschuss von CH_3J, um so mehr bildet sich vom Normalcyanursäureester. Aus dem Silbersalze des Dimethylesters und CH_3J (HOFMANN, *B.* 19, 2096). Der ölige Cyansäuremethylester $CN.OCH_3$ wandelt sich, beim Stehen, in einen polymeren Körper um, der bei 132° schmilzt, und beim Behandeln mit Kali, in Holzgeist und Cyanursäure zerfällt. Wird derselbe destillirt, so geht er in den bei 175° schmelzenden Cyanursäuretrimethylester über (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). — Monokline (FOCK, *B.* 19, 2066) Prismen. Schmelzp.: 175—176°; Siedep.: 274° (WÜRTZ). Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Liefert mit PCl_5 bei 200°: HCl, PCl_3 und den normalen Trichlortrimethylester $[CNO.CH_2Cl]_3$. — $(CH_3.OCN)_3.HgCl_2$. Lange Prismen. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,68 Thle. (HOFMANN, *B.* 19, 2093).

Verbindungen mit Formamid (GAUTIER, *A.* 149, 313). a. $C_7H_{12}N_4O_4 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + NH_2(CHO)$. *B.* Beim Erwärmen von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd, zuletzt auf 160°. $4NC.CH_3 + 5O = C_7H_{12}N_4O_4 + CO$. — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimirt theilweise bei 175°. Zersetzt sich bei 250°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, kein Ammoniak.

b. $C_8H_{12}N_4O_5 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + NH(CHO)_2$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd. $4NC.CH_3 + O_5 = C_8H_{12}N_4O_5$. — Krystalle. Schmelzp.: 163°. Siedep.: 168° (bei 24 mm).

Diäthylester (Diäthylcyanursäure) $C_7H_{11}N_3O_3 = \begin{matrix} CO.NH.CO \\ C_2H_5.\dot{N}\ .\ CO.\dot{N}.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyanursäuretriäthylester und bleibt beim Umkrystallisiren des Letzteren in der Mutterlauge (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 112). Beim Erhitzen von (symmetrischem) Diäthylharnstoff (WÜRTZ, *J.* 1856, 700). Entsteht, neben Cyanursäure, beim Erhitzen von wasserfreiem Monokaliumcyanurat $K.C_3H_2N_3O_3$ mit viel Aethyljodid auf 170—180° (PONOMAREW, *B.* 18, 3270). Beim Erhitzen von normalem Cyanursäurediäthylester (HOFMANN, *B.* 19, 2078). — *D.* Die alkoholische Mutterlauge des Triäthylesters wird verdunstet und der Rückstand so lange mit Baryt gekocht, als noch Basen entweichen. Dann sättigt man mit CO_2 und verdunstet, wobei zunächst öliges Triäthylbiuret sich ausscheidet und dann Rinden von diäthylcyanursaurem Baryum, die man mit Alkohol wäscht und mit H_2SO_4 zerlegt (H., L.). — Hexagonale Säulen (FOCK, *B.* 19, 2078). Schmelzp.: 173°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in NH_3, fixen Alkalien und Baryt und daraus unverändert auskrystallisirend. Wird von Kalilauge oder Barytwasser schwer angegriffen: beim Erhitzen damit, im Rohr, auf 100° wird nur ein Theil in CO_2 und Aethylamin zerlegt. Das Bleisalz giebt, beim Destilliren mit $C_2H_5.KSO_4$, Cyanursäuretriäthylester. — $Ba(C_7H_{10}N_3O_3)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.). — $C_7H_{10}N_3O_3.Ag$. Nadeln. Wird durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Diäthylcyanursäure. — Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen rosarothen, mit Bleilösung einen farblosen Niederschlag.

Triäthylester (Triäthylcarbonimid) $C_9H_{15}N_3O_3 = C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (WÜRTZ). Beim Erwärmen von cyanursaurem Silber ($Ag_2.C_3HN_3O_3$ oder $Ag_3.C_3N_3O_3$) mit Aethyljodid auf 120° (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 102). Hierbei entsteht zugleich der isomere Ester der normalen Cyanursäure und zwar in um so gröfserer Menge, je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung war (PONOMAREW, *B.* 18, 3271). Entsteht, neben Cyanursäure, aus wasserfreiem Dikaliumcyanurat und Aethyljodid bei 150—200° (P.). Die Verbindungen von Aethylcarbonimid mit HCl oder HBr zerfallen, beim Erhitzen im Rohr auf 100°, in HCl, resp. HBr und Cyanursäuretriäthylester (GAL, *A.* 137, 127). Bei 2stündigem Kochen von normalem Cyanursäuretriäthylester (s. d.). — Kleine trimetrische Prismen (RAMMELSBERG, *J.* 1857, 273; FOCK, *B.* 19, 2076). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 276°. Leicht flüchtig mit Wasser-

dämpfen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in starkem Alkohol und in Säuren. Wird von PCl_5 in der Wärme nicht angegriffen. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, nicht sofort in CO_2 und Aethylamin: beim Erwärmen mit Barytwasser tritt Spaltung in CO_2 und Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2$ ein. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat werden Aethylen, Aethylamin, Triäthylguanidin $C_7H_{17}N_3$ und Triäthylbiuret gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 516). Chlor wirkt, in der Hitze, substituirend. Mit Brom entsteht kein Additionsprodukt (MULDER, *R.* 1, 199).

Verbindungen mit Bromcyan: MULDER, *R.* 4, 147.

Tetrachlortriäthylester $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 150° erhitzten, Cyanursäuretriäthylester (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 109). — Fest, zuweilen krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag. Wird von alkoholischem Kali, schon in der Kälte, zerlegt in CO_2, HCl und einen zähen Körper $C_8H_{11}Cl_2N_3O_2$. $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3 + 4KOH = C_8H_{11}Cl_2N_3O_2 + 2KCl + K_2CO_3 + 2H_2O$.

Cyanursaures Oxamethan — s. Oxalursäureester.

Triacetyltricarbonimid $(C_3H_3NO_2)_3 = (CNO)_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Eintragen von Trisilbercyanurat $Ag_3.C_3N_3O_3$ in ein Gemisch aus Acetylchlorid und absolutem Aether (PONOMAREW, *B.* 18, 3273). Man destillirt aus dem Gemische den Aether ab und kocht den Rückstand mit alkoholfreiem Chloroform aus. — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, löslich in Essigsäureanhydrid. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Abgabe von Essigsäureanhydrid. Löst sich in warmem Wasser, dabei glatt in Essigsäure und Cyanursäure zerfallend. Auch beim Lösen in Alkohol tritt Zersetzung ein.

e. ***Cyanilsäure*** $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. *B.* Man kocht Mellon mit Salpetersäure und lässt die Lösung erkalten (LIEBIG, *A.* 10, 34). — Breite Blätter (aus Wasser), vierseitige Prismen (aus Salpetersäure). In kaltem Wasser leichter löslich als Cyanursäure. Wird die Säure in konc. H_2SO_4 gelöst und dann Wasser zugegeben, so fällt Cyanursäure aus. Verhält sich beim Erhitzen wie gewöhnliche Cyanursäure. Die mit NH_3 neutralisirte Säure giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen Niederschlag $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Beim Fällen von cyanilsaurem Kalium mit $AgNO_3$ entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung des cyanursauren Silbers. Aus den cyanilsauren Alkalien scheiden Mineralsäuren freie Cyanilsäure aus.

f. ***Normale Cyanursäure*** $C(OH)\left\langle\begin{matrix}NC(OH)\\NC(OH)\end{matrix}\right\rangle N$ (?). Es ist noch unentschieden, ob und welche der obigen isomeren Cyanursäuren als normale Säure zu betrachten ist. Jedenfalls existirt eine Reihe von Estern, denen die obige Struktur zukommt. Dieselben entstehen, neben den normalen Cyansäureestern von CLOËZ, bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Natriumalkoholate und scheiden sich beim Stehen dieser (flüssigen) Ester krystallinisch aus. Vielleicht geht hierbei auch eine Polymerisation der Ester von CLOËZ in Normalcyanursäureester vor sich. Bei der Destillation gehen sie in die isomeren Cyanursäureester über. Von Alkalien werden sie in Alkohol und Cyanursäure gespalten.

Dimethylester $C_5H_7N_3O_3 = (CH_3O)_2.C_3N_3.OH$. *D.* Man erhitzt, im Rohr, 1½ Stunden lang auf 100°, die Lösung von 2 g Natrium in 15 g absol. Methylalkohol mit 15 g normalem Cyanursäuretrimethylester und zerlegt das gebildete Natriumsalz durch Essigsäure. Ebenso aus 3 g Trithiocyanursäuretrimethylester und 1,3 g Natrium, gelöst in 15 g Holzgeist (HOFMANN, *B.* 19, 2067). — Kleine, längliche, sechsseitige Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Ammoniak, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure über. Erweicht gegen 165—170° und zerfällt, etwas höher erhitzt, unter starker Wärmeentwickelung in Cyanursäuredimethylester (Schmelzp.: 222°) und etwas Cyanursäuretrimethylester (Schmelzp.: 175°). — $Na.C_5H_6N_3O_3$ (bei 100°). Feinhaarige Krystalle.

Trimethylester $(CH_3O.CN)_3$. *B.* Aus Natriummethylat und Chlorcyan (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). Aus trockenem Natriummethylat und Cyanbromid oder Cyanurbromid (PONOMAREW, *B.* 18, 3264; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 131). Aus Trisilbercyanurat und CH_3J in der Kälte (s. Triäthylcarbonimid S. 1269) (PONOMAREW; vgl. dagegen HOFMANN, *B.* 19, 2093). — *D.* Man versetzt 3 Mol. Natriummethylat, gelöst in dem 10—15fachen Gewicht absol. Holzgeist, mit 1 Mol. Cyanurchlorid, filtrirt siedend heifs und verdunstet die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur. Der ausgeschiedene Trimethylester wird erst aus Aether und dann aus Wasser umkrystallisirt (HOFMANN, *B.* 19, 2063). — Lange, trimetrische (FOCK, *B.* 19, 2065) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 265° (HOFMANN). Wandelt sich, bei längerem Sieden, in den isomeren Cyanursäureester (Schmelzp.:

175°) um. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. Wird durch Kochen mit HCl oder Kalilauge in Holzgeist (resp. CH_3Cl) und Cyanursäure zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 200°: Cyanurchlorid, CH_3Cl und $POCl_3$ (HOFMANN, *B.* 18, 2799). Wandelt sich, beim Kochen mit Natriumäthylat, in den normalen Cyanursäuretriäthylester um.

Verbindung $(CH_3O.CN)_3.HgCl_2$. Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser) (PONOMAREW). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,95 Thle. (HOFMANN, *B.* 19, 2093).

Trichlortrimethylester $C_6H_6Cl_3N_3O_3 = (CH_2ClO.CN)_3$. *B.* Bei 6—8 stündigem Erhitzen auf 220—230° von je 3 g Cyanursäuretrimethylester (Schmelzp.: 175°) mit 12 g PCl_5 (HOFMANN, *B.* 19, 2088). — Dünne, sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, in Cyanursäure, HCl und Formaldehyd. Wird von Salpetersäure nicht verändert.

Diäthylester $C_7H_{11}N_3O_3 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3.OH$. *B.* Beim Erwärmen des Triäthylesters mit koncentrirtem Barytwasser auf dem Wasserbade (PONOMAREW, *B.* 18, 3267; HOFMANN, *B.* 19, 2077). — Dicke Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen in Cyanursäurediäthylester (Schmelzp.: 173°) und wenig Cyanursäuretriäthylester. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Säuren wird Cyanursäure abgeschieden. Behandelt man das Bleisalz mit reinem Aethyljodid, so erhält man den Triäthylester (Schmelzp.: 29°) der normalen Cyanursäure; ist das Aethyljodid aber etwas jodhaltig (also gefärbt), so entsteht gleichzeitig Cyanursäuretriäthylester (Schmelzp.: 95°). — $Ba(C_7H_{10}N_3O_3)_2$. Krystallisirt, aus sehr koncentrirten heifsen Lösungen, mit $3H_2O$, aus verdünnten Lösungen in mikroskopischen Nadeln mit $12H_2O$. Leicht löslich in Wasser, besonders in warmem. — Das Bleisalz ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Triäthylester $(C_2H_5O.CN)_3$. *B.* Scheidet sich beim Stehen von rohem Cyanätholin ab (E. MULDER, *B.* 15, 70; *R.* 2, 133). Entsteht beim Eintragen von trockenem Natriumäthylat in eine ätherische Lösung von Bromcyan oder Cyan und wird in gröfserer Menge erhalten beim Behandeln von Natriumäthylat mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid (PONOMAREW, *B.* 15, 513; 18, 3265). Aus cyanursaurem Silber $Ag_3.C_3N_3O_3$ und C_2H_5J, in der Kälte, neben dem isomeren Ester der Cyanursäure (s. d.) (P.). Beim Kochen von normalem Cyanursäuretrimethylester oder von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Natriumäthylat (HOFMANN, *B.* 19, 2075). — *D.* Man trägt allmählich 25 g Cyanurchlorid in die Lösung von 9 g Natrium in absol. Alkohol ein (HOFMANN, *B.* 19, 2074). — Scheidet sich meist ölig ab. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei 29° (M.). Siedet unzersetzt bei 275° (CLAËSSON, *J. pr.* [2] 33, 131). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,7 Thle. des Esters; die Lösung trübt sich beim Erwärmen auf 29°, wird aber beim Erkalten wieder klar (MULDER, *R.* 1, 195). Die wässerige Lösung giebt mit NESSLER'schem Reagenz eine voluminöse Fällung. Wandelt sich, durch längeres Erhitzen auf 180—200°, in Cyanursäureester (Schmelzp.: 95°) um. Beim Behandeln mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, wird (gewöhnliche) Cyanursäure abgeschieden. Verseift man den Triäthylester durch verdünnte, wässerige Natronlauge, so entsteht das Salz des Diäthylesters (E. MULDER, *R.* 4, 91). Mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid. Beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 170—180° entstehen Melamin und Ammelin (PONOMAREW). Die wässerige Lösung scheidet mit Bromwasser gelbe, feine Nadeln eines unbeständigen Additionsproduktes $(CNO.C_2H_5.Br_2)_3$ aus. Bildung und Verhalten des Triäthylesters gegen KOH und HCl: MULDER, *R.* 5, 99.

Hydrat $(CNO.C_2H_5)_3 + 12H_2O$. Scheidet sich, beim Stehen einer wässerigen Lösung des Esters bei 0°, in langen feinen Nadeln ab, die rasch verwittern (MULDER, *R.* 1, 203).

Verbindung $(C_2H_5OCN)_3.HgCl_2$. *D.* Man erwärmt den Triäthylester mit einer verdünnten Lösung von $HgCl_2$ (PONOMAREW, *B.* 18, 3265). — Seideglänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung wird der Triäthylester regenerirt.

Triisoamylester $(C_5H_{11}O.CN)_3$. Syrup. Destillirt unter geringer Zersetzung (Bildung von Isoamylcarbonimid) oberhalb 360° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 131).

Polymere Cyansäureester $(CNO.Me)_x$. **Methylcarbonimid** verwandelt sich, bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin, augenblicklich und unter starker Wärmeentwickelung in Krystalle, die bei 98° schmelzen (HOFMANN, *B.* 3, 765).

Aethylcarbonimid $C_2H_5N.CO$ wird von $P(C_2H_5)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisirt, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Das polymerisirte Produkt krystallisirt, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit gewöhnlichem Cyanursäuretriäthylester (H.).

Rhodanwasserstoff (Thiocyansäure) $CN.SH$. *V.* Allylrhodanid findet sich, mit Glykose und Kaliumdisulfat verbunden, als myronsaures Kalium, im Senfsamen. Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. hält konstant kleine Mengen Rhodanverbindungen. Die Bildung der Letzteren findet im Speichel statt (GSCHEIDLEN, *J.* 1877, 1001). — *B.* Rhodanmetalle entstehen durch einfache Anlagerung von Schwefel an Cyanmetalle (PORRET, *Gilbert's Ann.* 53, 184; BERZELIUS, *Berzel. Jahresb.* 1, 48). Cyankalium nimmt, sowohl beim Schmelzen, als auch in wässeriger Lösung, direkt Schwefel auf und geht in Rhodankalium über. Blausäure verbindet sich mit Mehrfachschwefelammonium zu Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126). $CNH + (NH_4)_2S_2 = CN(NH_4)S + (NH_4)HS$. Beim Ueberleiten von Cyan über erhitztes Mehrfachschwefelkalium entsteht Rhodankalium (WÖHLER, *P.* 3, 181). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak entsteht Rhodanammonium (ZEISE, *A.* 47, 36). $CS_2 + 4NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S$. (Daher das Rhodanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken.) Beim Ueberleiten von CS_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92). $CS_2 + Na.NH_2 = NH_2.CS.SNa = CN.SNa + H_2S$. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von $(NH_4)SH$, unter Anwendung von Gaskohle-Elektroden, entsteht etwas Rhodanammonium (MILLOT, *Bl.* 46, 246).

Die freie Rhodanwasserstoffsäure erhält man durch Zerlegen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271 [1829]; HERMES, *Z.* 1866, 417). Erhitzt man eine 10procentige, wässerige Lösung der Rhodanwasserstoffsäure, im Vakuum, auf 40° und leitet die Dämpfe durch ein $CaCl_2$-Rohr und dann in ein Kältegemisch, so kondensirt sich die freie Rhodanwasserstoffsäure zu einer sehr scharf riechenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich, aus dem Kältegemisch herausgenommen, nach wenigen Minuten, unter starker Erhitzung, in einen gelben, amorphen Körper umwandelt (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 403). Eine wässerige Lösung von $HCNS$ erhält man aus $Ba(SCN)_2$ und verd. H_2SO_4, oder man versetzt eine stark abgekühlte Lösung von $KSCN$ mit (1 Mol.) stark abgekühlter Salzsäure und destillirt die Lösung, im Vakuum, bei höchstens 40 mm Druck (KLASON). Eine wässerige, 5procentige Lösung von $CNSH$ ist beständig. Eine 10—20procentige Lösung riecht stechend und bildet mit NH_3 Nebel. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 305. Eine stark verdünnte, wässerige Lösung von Rhodanwasserstoff wird durch Mineralsäuren kaum verändert. Die koncentrirte, wässerige Lösung von $CNSH$ zerfällt (bei Abwesenheit von Mineralsäuren oder bei Gegenwart geringer Mengen Säure) in HCN und Persulfocyansäure; sind gröfsere Mengen Säure vorhanden, so erhält man COS und NH_3, sowie Dithiocarbaminsäure, CO_2, Ameisensäure und die Körper $C_2H_4N_2S_3$ und $C_2H_4N_2S_4$ (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 59). Beim Kochen von $NH_4.SCN$ mit H_2O_2 (+ HCl) entsteht Pseudoschwefelcyan $H(CN)_3S_3$. Organische Säuren zerfallen mit Rhodanwasserstoff in COS und Säurenitrile oder Säureamide: $CNHS + C_2H_3O(OH) = COS + C_2H_3O.NH_2 = C_2H_3N + CO_2 + H_2S$. Diese Reaktion erfolgt schon beim Erwärmen von $CNSK$ oder $CNS(NH_4)$ mit den Säuren (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Erwärmt man Rhodanammonium mit Eisessig auf höchstens 80°, so entsteht Acetylpersulfocyansäure $C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$; erst in höherer Temperatur erhält man Acetamid und COS (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903). Essigsäureanhydrid verhält sich gegen Rhodanammonium wie Essigsäure. Von H_2S wird die Säure in NH_3 und CS_2 zerlegt (VÖLCKEL). Mit Zink und Salzsäure entstehen Trithioformaldehyd $(CH_2S)_3$, NH_3, Methylamin und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 179). I. $CNSH + H_4 = CH_2S + NH_3$ und II. $CNSH + H_2 = CNH + H_2S$. In dieser Reaktion entstehen zunächst nur HCN und H_2S. Dann setzt sich der Rhodanwasserstoff mit dem Schwefelwasserstoff um $(HCNS + H_2S = NH_3 + CS_2)$, und man erhält nun Trithioformaldehyd und Methylamin als Reduktionsprodukte von CS_2 und von HCN (SESTINI, FUNARO, *G.* 12, 184). Beim Einleiten von HCl in geschmolzenes $NH_4.SCN$ entstehen Melamin, Persulfocyansäure und Dithiocyansäure (KLASON).

Die Rhodanmetalle sind gröfstentheils in Wasser löslich, die meisten lösen sich auch in Alkohol. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser sind ausgezeichnet: Rhodansilber, -kupfer, -quecksilber. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen, beim Glühen, in Stickstoff, Cyan, CS_2 und Metallsulfid (WÖHLER). Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sie Ammoniumcarbonat (CLAUS, *J. pr.* 15, 410). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Blausäure. Chlor, in die wässerige Lösung von Rhodankalium geleitet, erzeugt einen Niederschlag von Pseudoschwefelcyan. Dieser Körper entsteht auch bei der Elektrolyse einer koncentrirten wässerigen Lösung von Rhodanammonium, namentlich bei 50° (LIDOW, *Ж.* 16, 271). Von H_2S werden Rhodanquecksilber und -silber leicht und vollständig in Sulfide umgewandelt, ebenso Rhodanblei und -kupfer (JAMISON, *A.* 58, 264; vgl. VÖLCKEL, *P.* 58, 135; 65, 312). Rhodanquecksilber wird durch HCl leicht zerlegt (WÖHLER), Rhodansilber wird aber von verdünnten Chlor- oder Brommetallen gar nicht oder nur theilweise zerlegt (VOLHARD, *A.* 190, 24). Chlorsilber wird, in ammoniakalischer Lösung, durch Rhodanammonium völlig in Rhodansilber umgesetzt (VOLHARD).

— Die (in Wasser löslichen) Rhodanmetalle werden leicht erkannt an der blutrothen Färbung, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben [Bildung von $Fe(SCN)_3$; vgl. übrigens: Rhodankalium]. Eine Lösung von HSCN oder KSCN färbt sich, auf Zusatz einiger Tropfen $CuSO_4$, smaragdgrün (COLASANTI, *G.* 18, 398). Reaktionen des Rhodanwasserstoffes: COLASANTI, *G.* 20, 303, 307.

Quantitative Bestimmung der (in Wasser löslichen) *Rhodanide.* Durch Titriren mit Normalsilberlösung (wie bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor) (VOLHARD, *A.* 190, 1). — Anwendung von Rhodanammonium in der Maſsanalyse: VOLHARD; zur quantitativen Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe: ZIMMERMANN, *A.* 199, 1.

Additionsprodukte des Rhodanwasserstoffes (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 407).

Verbindung mit Methylalkohol $CNSH + 2CH_4O$. *D.* Man leitet (nicht ganz 1 Mol.) HCl in ein abgekühltes Gemisch aus 100 g $NH_4.SCN$ und 400 ccm Holzgeist und destillirt das Produkt im Vakuum. Man fängt das Destillat in einer auf -18^0 abgekühlten Vorlage auf und fraktionnirt es im Vakuum. — Sehr erstickend riechende Flüssigkeit. Zieht auf der Haut Blasen. Bildet mit NH_3 dicke Nebel. Unbeständig. — Aethylalkoholat $CNSH + 2C_2H_6O$. Siedet im Vakuum bei 35^0. — Isoamylalkoholat $CNSH + 3C_5H_{12}O$. Siedet im Vakuum bei 54^0. — Verbindung mit Aether $CNSH + C_4H_{10}O$. Flüssig. Raucht an der Luft, unlöslich in Wasser. Riecht erstickend. Sehr unbeständig. Siedet im Vakuum nicht unzersetzt bei 50^0.

Rhodanmetalle: CLAUS, *Berz. Jahresber.* 19, 263; MEITZENDORFF, *Berz. Jahresber.* 23, 157; HERMES, *Z.* 1866, 417. Bildungswärme der Rhodanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 534.

$NH_4.SCN$. *B.* Aus CS_2 und NH_3; aus HCN und $(NH_4)_2S_x$ (s. S. 1272). — *D.* Man lässt ein Gemisch von 3000 Thln. koncentrirtem Ammoniak, 3000 Thln. Alkohol und 700—800 Thln. CS_2 einen oder mehrere Tage lang stehen, destillirt bis auf $^1/_3$ ab und filtrirt die farblos gewordene, noch heiſse Flüssigkeit (CLAUS, *A.* 179, 112 und MILLON, *J.* 1860, 237; vgl. GRIES, *J.* 1861, 340). Man wendet am besten 600 g Alkohol (von 95 %), 800 g NH_3 (spec. Gew. = 0,912) und 350—400 g CS_2 an; Ausbeute: 280 g $NH_4.SCN$ (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 518). — Tafeln oder Blätter. Schmelzp.: 159^0 (REYNOLDS, *Z.* 1869, 99). Spec. Gew. = 1,3075 bei 13^0 (CLARKE, *J.* 1877, 43). Mol. Verbrennungswärme = 344 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 84). 100 Thle. Wasser lösen bei 0^0 122,1 Thle. und bei 20^0 162,2 Thle. $NH_4.SCN$. Beim Mischen von 133 Thln. $NH_4.SCN$ mit 100 Thln. Wasser von $13,2^0$ sinkt die Temperatur auf -18^0 (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Beim Lösen von 90 g $NH_4.SCN$ in 90 g Wasser von 17^0 sinkt die Temperatur auf -12^0 (CLOWES, *Z.* 1866, 190). Leicht löslich in Alkohol. Geht, bei längerem Schmelzen, zum Theil in den isomeren Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ über. Höher erhitzt (auf $170-200^0$), tritt Spaltung in Rhodanwasserstoffguanidin und H_2S [resp. CS_2 und $(NH_4)_2S$] ein. Beim Erhitzen auf $230-260^0$ entstehen Thioprussiamsäuren. Erhitzt man $NH_4.SCN$ auf 260^0, bis nur noch wenige Dämpfe entweichen, so hinterbleiben Melaminrhodanid, Melamrhodanid, Melam u. a. Körper. Mehrere Oxyde (HgO, ZnO, Ag_2O) lösen sich leicht in Rhodanammonium, dabei Doppelrhodanide bildend (FLEISCHER, *A.* 179, 225). — $Hg(CN)_2.NH_4.SCN$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71).

Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Rhodanwasserstoffhydroxylamin entstehen: SO_2, Schwefel, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4.SCH$ und $NH_2.SO_3.NH_4$ (KALL, *A.* 263, 267).

Rhodanwasserstoffäthylamin $NH_2(C_2H_5).CNSH$ und das Isoamylaminsalz $NH_2(C_5H_{11}).CNSH$ wandeln sich, beim Erhitzen, nicht in Thioharnstoffe um (CLERMONT, *B.* 10, 494).

Rhodanwasserstoffäthylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2$. *D.* Aus Aethylendiamin und CNSH (HOFMANN, *B.* 5, 245). — Groſse durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 145^0. Aeuſserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Schmelzen in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium. $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + NH_4.SCN$.

Trimethylendiaminrhodanid siehe S. 1155.

Thialdinsalz siehe S. 919.

Guanidinsalz siehe S. 1162.

LiSCN. Sehr zerflieſsliche Blätter (H.). — NaSCN. *D.* Man erhitzt 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem Natriumhyposulfit (FROEHDE, *J.* 1863, 312). $2(4KCN.Fe[CN]_2) + 12Na_2S_2O_3 = 12NaSCN + 4K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + Na_2S + 2FeS$. — Zerflieſsliche, rhombische Tafeln (M.).

KSCN. *B.* Bei längerem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit K_2S (oder mit Potasche und Schwefel) geht fast alles Salz, unter Fällung von FeS, in KSCN über (LÖWE, *J.* 1853, 407). — *D.* Man schmilzt 17 Thle. K_2CO_3 mit 3 Thln. Schwefel und giebt dazu 46 Thle. entwässertes Blutlaugensalz. Man hält die Masse bei schwacher Glüh-

hitze, bis alles Blutlaugensalz zerstört ist, und erhitzt nur zuletzt etwas stärker zur Zerstörung von $K_2S_2O_3$. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft und durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit (HENNEBERG, *A.* 73, 229; LIEBIG, *A.* 50, 345; 51, 288). — Man bereitet Cyankalium (durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche) und trägt (auf 2 Thle. KCN — 1 Thl.) Schwefel ein (BABCOCK, *Z.* 1866, 666). — Säulen oder Nadeln. Schmelzp.: 161,2° (POHL, *J.* 1851, 59). Spec. Gew. = 1,886—1,906 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17). 100 Thle. Wasser von 0° lösen 177,2 Thle. und bei 20° 217,0 Thle. KSCN (RÜDORFF). Färbt sich, beim Schmelzen im Porzellantiegel, nach einiger Zeit braungrün, zuletzt indigblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weiſs (NÖLLNER, *J.* 1856, 443; *A.* 108, 20). In alkalischer Lösung wird Rhodankalium von $KMnO_4$ zu KCNO und K_2SO_4 oxydirt; in saurer Lösung bleibt die Oxydation bei der Bildung von KCN (resp. HCN) und K_2SO_4 stehen (PÉAN, *J.* 1858, 585). Eine koncentrirte Lösung von Rhodankalium färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure, oder besser noch von salpetriger Säure, intensiv blutroth. Die Färbung ist wenig beständig und verschwindet beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser (BESNOU, *J.* 1852, 439 u. 440; DAVY, *J.* 1865, 294). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (H_2O_2, Cl...) (BESNOU). PCl_5 wirkt auf KSCN, bei gelindem Erwärmen, nach der Gleichung: $KSCN + PCl_5 = CNCl + PSCl_3 + KCl$. Bei höherer Temperatur entstehen $PSCl_3$, Chlorschwefel, Cyanurchlorid und PCl_3 (H. SCHIFF, *A.* 106, 116). — Das Rhodankalium eignet sich vortrefflich zur Bereitung von Kältegemischen. Beim Mischen von 100 Thln. Wasser von 10,8° mit 150 Thln. KSCN sinkt die Temperatur auf —23,7° (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Durch Verdunsten der Lösung kann das Salz wieder gewonnen werden.

$Mg(SCN)_2 + 4H_2O$ (M.). — $Ca(SCN)_2 + 3H_2O$. Zerflieſslich (M.). — $Sr(SCN)_2 + 3H_2O$ (M.). — $Ba(SCN)_2 + 3H_2O$. Zerflieſslich (TCHERNIAC, *B.* 25, 2627). Die siedende alkoholische Lösung hält 32,8% wasserfreies Salz; eine bei 20° gesättigte Lösung hält 30% wasserfreies oder 45,1% wasserhaltiges Salz (TCHERNIAC, HELLON, *B.* 16, 349). — $Ba(SCN)_2 + 2(CH_3.OH)$. Lange, glänzende Nadeln (aus Holzgeist) (TCHERNIAC). — $Zn(SCN)_2$. Nicht sehr löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Zn(SCN)_2 + 2HN_3$ (M.; FLEISCHER, *A.* 179, 233). — $Cd(SCN)_2$ (M.).

$Hg_2(SCN)_2$. *B.* Beim Vermischen eines groſsen Ueberschusses von verdünntem, etwas saurem Quecksilberoxydulnitrat mit KSCN (CLAUS, *J. pr.* 15, 406; PHILIPP, *Z.* 1867, 553; vgl. HERMES, *Z.* 1866, 418). — Weiſser Niederschlag, unlöslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen auf, aber weniger als das Rhodanid $Hg(SCN)_2$. Zerfällt, mit Alkalien gekocht, unter Abscheidung von Quecksilber (PH.). — $Hg(SCN)_2$. Wird durch Mengen von KSCN und $Hg(NO_3)_2$ als weiſser Niederschlag erhalten (HERMES; PHILIPP). Der Niederschlag ist salpetersäurehaltig. Rein erhält man das Salz durch Digeriren von gefälltem HgO mit einer wässerigen Lösung von CNSH (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 402). Löst sich in KSCN und $Hg(NO_3)_2$. Etwas löslich in siedendem Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich am Lichte. Leicht löslich in kalter Salzsäure, NH_4Cl. Das trockene Salz schwillt, beim Erhitzen, sehr stark an („Pharaoschlange"). — $2SCNH + Hg(SCN)_2$. Gelbe Nadeln (HERMES). — $C_2H_3O_2.Hg(SCN)$. Blättchen (BYK, *J. pr.* [2] 20, 332). — $2NH_4.SCN + Hg(SCN)_2$ (FLEISCHER, *A.* 179, 230; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 61). — $3NH_3.2Hg(SCN)_2 + {}^1/_2H_2O$ (FLEISCHER; EHRENBERG). — $KSCN + Hg(SCN)_2$ (CLAUS, *J. pr.* 15, 407; PHILIPP). — $Zn(SCN)_3 + Hg(SCN)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — ClHg.SCN. Monokline (?) Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem (MURTRY, *Soc.* 55, 50). — $(NH_2.Hg).SCN + HgO$ (CLAUS; PHILIPP, *Z.* 1867, 553 und *A.* 180, 341; FLEISCHER, *A.* 179, 228; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 63). — $Yt(SCN)_2 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $La(SCN)_3 + 7H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — Tl(SCN). Blättchen (KUHLMANN, *J.* 1862, 189) oder quadratische Krystalle (MILLER, *J.* 1865, 245). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HERMES, *J.* 1866, 296). — $Sn(SCN)_2$. Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol (CLASEN, *J.* 1865, 294). — $Ce(SCN)_3 + 7H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534). — $Pb(SCN)_2$. Gelbe Krystalle, unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (LIEBIG, *P.* 25, 546). Das trockene Salz fängt bei 190—195° an, sich zu zersetzen (KRÜSS, *B.* 17, 1767). — OH.Pb.SCN. Unlöslicher Niederschlag (LIEBIG, *P.* 15, 546). — Cl.Pb.SCN. Krystalle (GRISSOM, *Am.* 10, 229). — Br.Pb.SCN. Krystalle (GRISSOM). — $PbJ_2 + 3Pb(SCN)_2$. Krystalle (THORP, *Am.* 10, 230). — $Sm(SCN)_3 + 6H_2O$. Zerflieſsliche Nadeln (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). — $Er(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $Di(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $Bi(SCN)_3$. *D.* Aus $Bi(OH)_3$ und verd. Rhodanwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,006) (BERDER, *B.* 20, 724; vgl. MEITZENDORFF). Hellorangefarbene oder bernsteingelbe, trimetrische (MUTHMANN, *B.* 20, 725) Krystalle. Wird durch kaltes Wasser zersetzt — $Bi(SCN)_3.2Bi_2O_3 + 2H_2O$ (M.).

$Cr(SCN)_3$. Schwarzgrüne, amorphe Masse. Zerflieſslich (CLASEN, *Z.* 1866, 102). — $3HSCN.Cr(SCN)_3$. *D.* Aus dem Blei- oder Silberdoppelrhodanid und H_2S (RÖSLER, *A.*

141, 195). Nur in wässeriger Lösung bekannt; Letztere ist weinroth, stark sauer und zerfällt beim Verdunsten in HSCN und $Cr(SCN)_3$. — Doppelrhodanide: RÖSLER. — $3(NH_4.CNS) + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$. — $3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 7H_2O$. Zerfliefsliche Blättchen. — $3KSCN + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$. *D.* Man kocht zwei Stunden lang eine Lösung von 6 Thln. KSCN und 5 Thln. Chromalaun und fällt die koncentrirte Lösung mit Alkohol. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast schwarze, quadratische Krystalle, im durchscheinenden Lichte rubinroth. Spec. Gew. = 1,7107 bei 16°, = 1,7051 bei 17,5° (CLARKE, *J.* 1877, 43). 1 Thl. löst sich in 0,72 Thln. Wasser und in 0,94 Thl. Alkohol. Verdünnte Natronlauge scheidet, erst beim Erwärmen, Chromoxyd ab. NH_3 wirkt nur bei längerem Kochen zersetzend ein; kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium wirken überhaupt nicht ein. Verdünnte Salzsäure wirkt nur in der Hitze ein. — $3Ba(SCN)_2 + 2Cr(SCN)_3 + 16H_2O$. Tiefrubinrothe zerfliefsliche Prismen. — $3Pb(SCN)_2 + 2Cr(SCN)_3 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$; — $Pb(SCN)_2 + Cr(SCN)_3.2Pb(OH)_2 + 2^1/_2 H_2O$.

Chromammonium-Rhodanüre (REINECKE, *A.* 126, 113; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 216; NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* 1, 126). *B.* Beim Zusammenschmelzen von $NH_4.SCN$ mit $K_2Cr_2O_7$ (MORLAND, *J.* 1860, 162) entsteht das Ammoniumsalz der Säure $N_2CrH_6(SCN)_4.H$. — $8NH_4.SCN + Cr_2O_3 = 2N_2H_6Cr(SCN)_4.NH_4 + 2NH_3 + 3H_2O$. — *D.* Man trägt in 200 g schmelzendes Rhodanammonium so lange 40 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$, unter stetem Umrühren, ein, bis die Masse fest geworden ist. Man weicht die Schmelze wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers auf, indem man jedesmal abgiefst. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann abgesogen und an der Luft getrocknet. Kaltes Wasser entzieht dem Niederschlage jetzt das Salz $(N_2H_6Cr)(SCN)_4$; durch Zusatz von NH_4Cl wird aus der Lösung das entsprechende Ammoniaksalz gefällt. Ungelöst bleibt das Salz $NH_4(N_4H_{12}Cr)(SCN)_4$, das sich in siedendem Wasser löst (CHR.). Dann kocht man mit Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch Eintragen von festem Salmiak, das Ammoniaksalz (R.) In 3 Thle. geschmolzenes $NH_4.SCN$ trägt man allmählich 1 Thl. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ein, kocht die zerkleinerte Schmelze mit Alkohol aus, wäscht das getrocknete Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt das gebildete Ammoniaksalz aus siedendem Wasser um (N.). — Die freie Säure erhält man aus dem Quecksilbersalz und H_2S. Sie ist amorph und löst sich mit tief rother Farbe in Wasser. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt sich beim Kochen. Alkalien und Säuren zersetzen die Säure und deren Salze. Verdunstet man die wässerige Lösung der Säure in der Kälte, so scheiden sich rothe Blättchen $N_2H_5Cr(CNSH)_4 + H_2O$ aus (N.). Beim Aufkochen des Ammoniumsalzes mit H_2O_2-Lösung entsteht das Salz $N_2H_6.Cr(SCN)_3$. — $NH_4.N_2H_6Cr(SCN)_4$. Kleine, granatrothe Schuppen oder Rhombendodekaëder. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (CHR.) Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zerfällt, bei längerem Erwärmen, in $NH_4.SCN$, $Cr(SCN)_3$ und etwas Chromoxyd. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $NH_4.N_2.CrH_6(SCN)_4 + 4KOH = 4KSCN + 3NH_3 + Cr(OH)_3 + H_2O$. — $N_2H_6.Cr(SCN)_3 + 2H_2O$. *B.* Man kocht einige Minuten lang 1 Thl. des Salzes $NH_4.N_2H_6Cr(SCN)_4$ mit 6 Thln. Wasserstoffsuperoxydlösung (von 3%), verdunstet die, nach dem Erkalten filtrirte, Lösung in der Kälte (N.). — Purpurfarbene Tafeln. Beständig gegen Säuren. Alkalien scheiden rasch $Cr(OH)_3$ ab. Verbindet sich mit NH_4SCN wieder zu dem Salze $NH_4.N_2H_6.Cr.(SCN)_4$. — Jodid $N_2H_6.Cr.(SCN)_3 + NH_4.SCNJ$. Gelbe bis braune Hexaëder. Unbeständig (N.). — $NH_2(CH_3).HSCN.CrN_2H_6(SCN)_3 + H_2O$. Rothe Nadeln (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 356). — $NH(CH_3)_2.HSCN.CrN_2H_6(SCN)_3$. Rothe Prismen (CHRISTENSEN). — $N(CH_3)_3.HSCN.CrN_2H_6(SCN)_3$ (CHR.). — $NH_2(C_2H_5).HSCN.CrN_2H_6(SCN)_3$ (CHR.). — $NH_2(C_5H_{11}).HSCN.CrN_2H_6(SCN)_3$ (CHR.). — $[N_2H_6.Cr(SCN)_3]_2 + 2HSCN.C_2H_4(NH_2)_2$ (N.); — $[N_2H_6.Cr(SCN)_3]_2 + C_2H_4(NH_2)_2 + 2H_2O$ (N.). — $(CH_2)_5(NH_2)_2[HSCN.CrN_2H_6(SCN)_3]_2 + 2H_2O$ (CHR.). — $Na[N_2.CrH_6(SCN)_4]$. — $K(N_2.CrH_6[SCN]_4)$ (bei 100°). — Jodid $N_2H_6.Cr(SCN)_3 + KSCN.J$ (N.). — $[N_2H_6.Cr(SCN)_3]_2 + Ba(SCN)_2$. Rothe, glänzende Schuppen (N.). — $[N_2H_6.Cr(SCN)_3]_3 + Fe(SCN)_3$. Goldglänzende Blättchen (N.). — $Cd(SCN)_2[CrN_2H_6(SCN)_3]_2 + H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 371). — $Co(6NH_3)(SCN)_3[CrN_2H_6(SCN)_3]_3$ (CHR.). — $Hg[N_2.CrH_6(SCN)_4]_2$. Rosenrother, flockiger Niederschlag. — $Cu_2[N_2.CrH_6(SCN)_4]_2$. Pulveriger, gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in KSCN, NH_3, Cr_2O_3 und Cu_2O.

$Mo(SCN)_3$. (Reaktion auf Molybdän) (BRAUN, *J.* 1863, 679; *Fr.* 6, 86). — $Mn(SCN)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF). — $Fe(SCN)_2 + 3H_2O$. Grüne, schiefe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS, *A.* 99, 49). — $Hg(SCN)_2.Fe(SCN)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $Fe(SCN)_3 + 3H_2O$. Schwarzrothe Würfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS). Die Lösung ist intensiv dunkelblutroth gefärbt. (Empfindliche Reaktion auf Eisen.) Eine wässerige Lösung des reinen Rhodanids wird durch viel Wasser entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge eines unlöslichen,

basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben ebenfalls die Färbung des Eisenrhodanids auf (CLAUS). Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure entfärben zwar auch die Lösungen des Eisenrhodanids, aber durch Zusatz von genügend Salzsäure wird dieselbe wieder hergestellt. Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten Eisenoxydlösung wird durch Soda alles Eisen gefällt. (Unterschied und quantitative Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt) (ZIMMERMANN, *A.* 199, 11). — $Fe(SCN)_3 + 3NH_4.SCN$. Unbeständig (KRÜSS, MORAHT, *A.* 260, 208). — $Fe(SCN)_3 + 9NH_4.SCN + 4H_2O$. Gleicht dem entsprechenden Kaliumsalze. — $Fe(SCN)_3 + 9LiSCN + 4H_2O$. Zerfließlich (KR., M.). — $Fe(SCN)_3 + 9NaSCN + 4H_2O$ (KR., M.). — $Fe(SCN)_3 + 3KSCN$ (KR., M.). — $Fe(SCN)_3 + 9KSCN + 4H_2O$. Dunkelrothe Krystalle mit grünlichem Reflex. Löslich in Wasser. Unlöslich in absolutem Aether; löst sich wasserhaltigem Aether, zerfällt aber dann gleich weiter in seine Komponenten (KRÜSS, MORAHT, *A.* 260, 204).

$Co(SCN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (M.). Dunkelviolette Prismen (CLAUS, *A.* 99, 54). Beim Versetzen einer Kobaltlösung mit alkoholischem Rhodanammonium tritt eine intensive blaue Färbung ein, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. (Quantitative Bestimmung des Kobalts durch Spektralanalyse.) (WOLFF, *Fr.* 18, 38.) **Nachweis von Kobalt, bei Gegenwart von Eisen und Nickel.** Man fällt die Lösung der drei Metalle mit überschüssigem Rhodanammonium und Soda. Das Filtrat schüttelt man mit einer Mischung gleicher Volume Fuselöl und Aether. Bei Gegenwart von Kobalt zeigt die ätherische Lösung den charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D. (Höchst empfindliche Reaktion auf Kobalt) (VOGEL, *B.* 12, 2314). — $Hg(SCN)_2.Co(SCN)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 304). — $Ni(SCN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (M.); — $Ni(SCN)_2 + 4NH_3$ (M.); — $Hg(SCN)_2 + Ni(SCN)_2 + 2H_2O$ (CLÈVE).

Platinrhodanide (BUCKTON, *A.* 92, 280). Die Platindoppelrhodanide sind gelb bis roth. Sie sind leicht entzündlich und entwickeln, bei gelindem Erwärmen, einen eigenthümlichen Geruch. a. Platinrhodanür $Pt(SCN)_2$. Beim Lösen gleicher Theile Rhodankalium und Kaliumplatinchlorür in möglichst wenig Wasser scheidet sich das Doppelsalz $2KSCN + Pt(SCN)_2$ ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rothe, mikroskopische sechsseitige Prismen. 1 Thl. löst sich in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 15,5°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — Giebt mit Silberlösung einen blassgelben Niederschlag $2AgSCN + Pt(SCN)_2$. — Aus dem entsprechenden Baryumsalz kann durch H_2SO_4 die freie Säure $2HSCN + Pt(SCN)_2$ abgeschieden werden. Dieselbe zersetzt sich in wässeriger Lösung, selbst beim Abdampfen im Vakuum. — $Pt(SCN)_2.2NH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von $2KSCN.Pt(SCN)_2$ oder $2KSCN.Pt(SCN)_4$ mit NH_3; aus $2NH_3.PtCl_2$ und KSCN. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 100—110° zu einer granatrothen Flüssigkeit. Wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. — $2Pt(SCN)_2.4NH_3 = Pt(NH_3)_4(SCN)_2 + Pt(SCN)_2$. *B.* Aus $4NH_3.PtCl_2$ und $2KSCN.Pt(SCN)_2$. — Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. — b. Platinrhodanid $Pt(SCN)_4$. Die freie Säure $2HSCN.Pt(SCN)_4$ erhält man aus dem Bleisalze mit H_2S. Sie ist eine starke Säure. Ihre wässerige Lösung ist roth und zersetzt sich beim Verdunsten. — $2NH_4SCN.Pt(SCN)_4$. Carmoisinrothe, hexagonale Tafeln. — $2KSCN.Pt(SCN)_4$. *D.* In eine warme Lösung von 5 Thln. KSCN trägt man 4 Thle $2KCl.PtCl_4$ ein und filtrirt die heiſse Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Carminrothe, sechsseitige Blätter (aus Alkohol). Spec. Gew. = 2,342 bei 18°; 2,370 bei 19° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Löslich in 12 Thln. Wasser von 60° und noch leichter löslich in Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (aus Wasser) in carminrothen, monoklinen (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 11, 417; vgl. KEFERSTEIN, *J.* 1856, 445) Tafeln oder Blättchen (GUARESCHI, *Privatmitth.*). Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: CLAUS, *A.* 99, 56. — $Hg_2(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. Tief orangefarbener Niederschlag, wird beim Kochen mit Wasser blass primelgelb. — $Pb(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. Goldfarbige, hexagonale Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; — $Pb(SCN)_2.Pt(SCN)_4.PbO$. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Fe(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $2AgSCN.Pt(SCN)_4$. Orangegelber Niederschlag.

Dimethylaminsalz $[NH(CH_3)_2.HSCN]_2.Pt(SCN)_4$. Rothe Prismen oder Nadeln. Schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung (GUARESCHI, *Privatmitth.*). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Trimethylaminsalz $[N(CH_3)_3.HSCN]_2.Pt(SCN)_4$. Rothe Prismen. Schmilzt gegen 175°, unter Zersetzung (G.). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (?). — Diäthylaminsalz $[NH(C_2H_5)_2.HSCN]_2.Pt(SCN)_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt bei 58° und, nach dem Entwässern, bei 79—80° (G.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Triäthylaminsalz $[N(C_2H_5)_3.HSCN]_2.Pt(SCN)_4$. Orangegelbe Tafeln. Schmelzp.: 165—167° (G.). — Aethylendiaminsalz $C_2H_8N_2.2HSCN.Pt(SCN)_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 170—180°, unter Zersetzung (G.). — Pentamethylendiaminsalz $C_5H_{14}N_2.2HSCN.Pt(SCN)_4$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich

oberhalb 160°, ohne zu schmelzen (G.). — Guanidinsalz $(CH_5N_3.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$. Rothe Rhomboëder. Zersetzt sich bei 170—175°, ohne zu schmelzen (H.).

Diacetonaminsalz $(C_6H_{13}NO.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 170—180°, unter Zersetzung (Guareschi).

Palladiumdoppelrhodanide: Croft, *Z.* 1867, 671. — $3NH_3.Pd(SCN)_2$. Rothbraune Nadeln.

Kupferrhodanide. 1. Rhodanür. $Cu_2(SCN)_2$. *D.* Man fällt eine mit SO_2 (oder mit $FeSO_4$) versetzte Kupfervitriollösung mit KSCN (Berzelius; Porret; Claus, *J. pr.* 15, 401; Meitzendorff, *A.* 44, 269). — Weifses Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in NH_3. (Trennung des Kupfers von Zn, Fe...). Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CS_2, Cu_2S_2 und Mellon und dann in Schwefel und Mellonkupfer (Liebig, *A.* 50, 347). — $12KSCN + Cu_2(SCN)_2$. Glasglänzende Prismen (Thurnauer, *B.* 23, 770). — 2. Rhodanid. $Cu(SCN)_2$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag (Claus; Meitzendorff). Lässt sich rein erhalten, wenn man eine mäfsig koncentrirte, luftfreie, mit wenig überschüssiger H_2SO_4 versetzte Rhodankaliumlösung mit koncentrirter Kupfervitriollösung mischt (Hull, *A.* 76, 94). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit kaltem Wasser, sogleich beim Erhitzen mit Wasser, dabei zum Theil in Rhodanür übergehend. $6Cu(SCN)_2 + 4H_2O = 3Cu_2(SCN)_2 + 5SCNH + CNH + H_2SO_4$. — $Cu(SCN)_2.2NH_3$. Kleine blaue Nadeln (M.). — $Cu(SCN)_2.Cu_2(SCN)_2$. *D.* Man löst $Cu(SCN)_2$ in einer erwärmten, alkoholischen Rhodankaliumlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme (Hull). — Oppermentgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und KSCN. Wird von Salzsäure nicht verändert. — Rhodansilber AgSCN. Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in NH_3. — $AgSCN.NH_3$. Glänzende Blättchen (Gintl, *J.* 1869, 316; Gössmann, *A.* 100, 76). Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. — $NH_4.SCN + AgSCN$ (Fleischer, *A.* 179, 232). — KSCN.AgSCN. Glänzende Rhombenoktaëder (Hull). Wird von Wasser völlig zersetzt in niederfallendes AgSCN und in KSCN. — $3AgSCN.Cr(SCN)_3$ (Roesler, *A.* 141, 192).

Rhodangold (Clève, *Z.* 1865, 412). a. Goldrhodanür. — $AuSCN.NH_3$. *B.* Beim Fällen des Kaliumdoppelsalzes mit NH_3. — Farblose, mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heifsem zersetzt. Löslich in NH_3. — KSCN.AuSCN. *D.* Man setzt zu einer 80° warmen Rhodankaliumlösung so lange $AuCl_3$, als sich der entstehende Niederschlag löst. — Strohgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt über 100°.

b. Goldrhodanid. — $KSCN.Au(SCN)_3$. *B.* Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Rhodankaliumlösung mit neutralem Goldchlorid. — Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kaltem Wasser unter Zersetzung.

Skey (*J.* 1874, 300) hat Doppelrhodanide von Fe Hg, Fe-Au, Hg-Co, Hg-Mo, Pt-NH_4 und Pt-K beschrieben, aber nicht analysirt.

Alkylrhodanide CN.SR. Man erhält die Alkylrhodanide durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, beim Digeriren von KSCN mit Alkyljodiden oder -bromiden und bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Bleimercaptide. Die Alkylrhodanide sind riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Ihr Verhalten gegen Reagenzien ist eingehend von Hofmann (*B.* 1, 177) untersucht worden und ergiebt sich daraus sehr klar nicht nur die Konstitution der Alkylrhodanide, sondern auch ihre Isomerie mit den Senfölen RN.CS.

1. Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure) werden die Alkylrhodanide in Sulfonsäuren übergeführt. $CH_3.S(CN) + O_2 + H_2O = CH_3.SO_3H + CNH$.

2. Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Alkylrhodanide in Mercaptane und Blausäure. $C_2H_5.SCN + H_2 = C_2H_5.SH + CNH$. Die Blausäure wird durch den Wasserstoff weiter zu Methylamin reducirt. Nebenbei vollzieht sich eine andere Reaktion: $2C_2H_5.SCN + 16H = (C_2H_5)_2S + 2NH_3 + 2CH_4 + H_2S$.

3. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure im Rohr entstehen CO_2, NH_3 und Sulfide, offenbar als Spaltungsprodukte von Cyansäure und Merkaptan. $C_2H_5.S.CN + H_2O = C_2H_5.SH + CNOH$.

4. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf Alkylrhodanide ein und erzeugt CO_2, NH_3 und Dithiokohlensäureester. $2C_2H_5.SCN + 3H_2O = CO_2 + 2NH_3 + CO(SC_2H_5)_2$.

5. Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelkalium wird Rhodankalium gebildet und daneben Alkylsulfide oder Alkyldisulfide.

6. Metallisches Natrium bewirkt glatte Spaltung: $2C_2H_5.SCN + 2Na = (C_2H_5)_2S_2 + 2NaCN$.

7. Die Alkylrhodanide absorbiren bei 100° leicht H_2S und bilden Dithiocarbaminsäureester. $C_2H_5.SCN + H_2S = NH_2.CS.SC_2H_5$.

8. Sie verbinden sich nicht direkt mit Triäthylphosphin (Hofmann, *A. Spl.* 1, 53).

9. Die Alkylrhodanide absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoffgas und bilden krystallisirte Additionsprodukte, welche aber von Wasser momentan in ihre Bestandtheile gespalten werden (HENRY, *J.* 1868, 652).

Methylrhodanid $C_2H_3NS = CH_3S.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Bromcyan auf 100° (CAHOURS, *J.* 1875, 257). $2(CH_3)_2S + CNBr = CH_3.SCN + (CH_3)_3SBr$. — *D.* Man destillirt die koncentrirten, wässerigen Lösungen von gleichen Theilen KCNS und methylschwefelsaurem Calcium (CAHOURS, *A.* 61, 95). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 132,9° bei 757,2 mm; spec. Gew. = 1,0879 (bei 0°) (PIERRE, *J.* 1851, 51). Siedep.: 129,6—130° (i. D.) bei 749,33 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,06935 bei 23,8°/4°; Molek. Brechungsvermögen: 31,75 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Giebt, beim Behandeln mit Salpetersäure, Methansulfonsäure. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3, $(CH_3)_2S_2$, KCN, K_2CO_3. Mit alkoholischem Schwefelkalium werden KCNS und $(CH_3)_2S_2$ gebildet. Reines Methylrhodanid wandelt sich, beim Erhitzen auf 180—185°, theilweise in Methylsenföl um. Erhitzt man aber Methylrhodanid mit einer Spur Salzsäure oder Schwefelsäure, so polymerisirt es sich zu Trithiocyanursäuretrimethylester $(CN.S.CH_3)_3$. Von trocknem Chlor wird Methylrhodanid, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid und CCl_4 (RICHE, *A.* 92, 357), $CSCl_2$ und $CSCl_4$ (JAMES, *Soc.* 51, 268). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° wird Trimethylsulfinjodid gebildet (CAHOURS, *J.* 1875, 257).

Verbindung $C_4H_9NS = (CH_3)_3SCN$. Siehe S. 356.

Aethylrhodanid $C_3H_5NS = C_2H_5.SCN$. *B.* Entsteht nicht aus Quecksilbermercaptid und Jodcyan (HENRY, *B.* 2, 636). $(C_2H_5S)_2Hg + 2CNJ = (C_2H_5)_2S_2 + HgJ_2 + CN_2$. — *D.* Wie Methylrhodanid (CAHOURS, *A.* 61, 99). — Siedep.: 141—142° (MEYER, *A.* 171, 47); 146° (kor.); spec. Gew. = 1,0330 bei 0°; 1,0126 bei 19°; 0,8698 bei 146° (BUFF, *B.* 1, 206). Siedep.: 143,6° (i. D.) bei 748,96 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,00715 bei 22,9°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 39,94 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Wird von Natrium glatt in Cyannatrium und Aethyldisulfid übergeführt (HOFMANN, *B.* 1, 184). Beim Erhitzen mit wässerigem Kali, im Rohr auf 100°, entstehen Aethyldisulfid, KCN und KCNO (BRÜNING, *A.* 104, 198). Mit alkoholischem Kali erhält man Aethyldisulfid, CO_2, NH_3, aber kein Rhodankalium (LÖWIG, *P.* 67, 101). Setzt sich, beim Digeriren mit alkoholischem Schwefelkalium, um in Rhodankalium und Aethylsulfid (LÖWIG). Beim Erhitzen mit konc. wässerigem Ammoniak auf 100° werden Aethyldisulfid, $CN.NH_4$, Harnstoff, Oxalsäure und schwarze Produkte gebildet (KREMER, *J.* 1858, 401; JEANJEAN, *J.* 1862, 364). Verbindet sich mit trockenem Schwefelwasserstoff zu Dithiocarbaminsäureester. Verbindet sich mit Thioacetsäure zu Acetyldithiocarbaminsäureester $NH(C_2H_3O)$. Beim Einleiten von Chlorgas in Aethylrhodanid entstehen Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ und eine bei 134—135° siedende Flüssigkeit $C_2H_3SCl_3$ (JAMES, *J. pr.* [2] 30, 316). Beim Erhitzen mit Triäthylphosphin auf 100° wird viel des Sulfides $P(C_2H_5)_3S$ gebildet und daneben Tetraäthylphosphoniumsalz und stickstoffhaltige Körper (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 53). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 105° entstehen Trimethylsulfinjodid und andere Körper (DEHN, *A. Spl.* 4, 107).

Verbindungen mit Haloïdsäuren (HENRY, *J.* 1868, 652). $C_2H_5.SCN.2HBr$. — $C_2H_5.SCN.HJ$ (?) (vgl. GLUTZ, *A.* 153, 312). Behandelt man Aethylrhodanid mit Jodphosphor und Wasser, so bilden sich Merkaptan, CO_2, NH_3, $CO(SC_2H_5)_2$ und eine, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung $C_2H_5.SH.HJ$ (?) (GLUTZ).

Chloräthylrhodanid $C_3H_4ClNS = CH_2Cl.CH_2.SCN$. *D.* Beim Kochen von (100 Thln.) Aethylenchlorobromid mit (66 Thln.) KCNS und (250 g) Alkohol von $(98°)_0$) (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 352). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 411). — Unangenehm riechendes Oel. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 202 bis 203°; 106—108° bei 400 mm. Zersetzt sich bei 210°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloräthansulfonsäure $CH_2Cl.CH_2(SO_3H)$ oxydirt. Liefert mit Na_2SO_3 Rhodanäthansulfonsäure.

Rhodanäthansulfonsäure $C_3H_5NS_2O_3 = CNS.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Chloräthylrhodanid mit einer nicht zu koncentrirten, wässerigen Lösung von 1 Thl. Na_2SO_3, an der Sonne (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 381).

Verbindung $C_7H_{15}SN = (C_2H_5)_3SCN$. Siehe S. 358.

Propylrhodanide $C_4H_7NS = C_3H_7.SCN$. a. ***Normalpropylrhodanid.*** Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 163° (SCHMIDT, *Z.* 1870, 576).

b. ***Isopropylrhodanid.*** Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 0,963 bei 20° (HENRY, *B.* 2, 496). Siedep.: 152—153° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,989 bei 0°; = 0,974 bei 15° (GERLICH, *A.* 178, 83).

Isobutylrhodanid $C_5H_9NS = C_4H_9.SCN$. Siedep.: 174—176° (REIMER, *B.* 3, 757).

Isoamylrhodanid $C_6H_{11}NS = C_5H_{11}.SCN$. Sedep.: 197° (MEDLOCK, *A.* 69, 222). Spec. Gew. = 0,905 bei 20° (HENRY, *J.* 1847/48, 700). — $C_5H_{11}.S.CN.2HBr$ (L. HENRY, *J.* 1868, 652).

Hexylrhodanide $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}.SCN$. a. Aus KCSN und ***Hexylchlorid*** (aus Petroleumhexan). Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 0,922 bei 12° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 526).

b. ***Sekundärhexylrhodanid.*** Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206 bis 207,5° (UPPENKAMP, *B.* 8, 55).

Sekundäroktylrhodanid $C_9H_{17}NS = C_8H_{17}.SCN$. *B.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und KCNS. — Siedep.: 142° (JAHN, *B.* 8, 805).

Allylrhodanid $C_4H_5NS = C_3H_5.SCN$. *B*, Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid $(C_3H_5.S)_2Pb$ mit einer ätherischen Chlorcyanlösung (BILLETER, *B.* 8, 464). — *D.* Man vermischt die Lösung von (1 Thl.) Rhodanammonium in (2,5—3 Thln.) Alkohol (von 80 bis 90 %) mit Allylbromid, lässt in der Kälte (bei 0°) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, *A.* 178, 85). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; 1,056 bei 15° (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenföl über. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in KSCN und $C_3H_5.SH$; mit Natriumamalgam entstehen Na_2S und Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (B.). Verbindet sich nicht mit NH_3 (G.).

2-Chlorallylrhodanid $C_4H_4ClNS = CNS.CH_2.CCl:CH_2$. *B.* Aus $CH_2Cl.CCl:CH_2$ und Rhodankalium (HENRY, *Bl.* 39, 526). — Siedep.: 180—181°.

Propargylrhodanid $C_4H_3NS = C_3H_3.SCN$. *B.* Aus Propargylbromid und KCNS (HENRY, *B.* 6, 729). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destilliren.

Methylenrhodanid $C_3H_2N_2S_2 = CH_2(SCN)_2$. *D.* Aus CH_2J und alkoholischem Rhodankalium (LERMONTOW, *B.* 7, 1282). — Prismen, Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 102°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Methandisulfonsäure oxydirt.

Aethylenrhodanid $C_4H_4N_2S_2 = C_2H_4(SCN)_2$. *B.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem Rhodankalium (SONNENSCHEIN, *J.* 1855, 609; BUFF, *A.* 100, 229). Zur Darstellung ist es vortheilhafter, Aethylenbromid zu benutzen (GLUTZ, *A.* 153, 313). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. Nicht unzersetzt flüchtig. Der Dampf reizt zu Thränen und bewirkt heftiges Niefsen. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem. Wird von Salpetersäure zu 1,2-Aethandisulfonsäure oxydirt. Alkoholisches Kali erzeugt Diäthylentetrasulfid $[C_2H_4.S_2]_2$. Beim Behandeln mit HJ oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Rhodanäthylsulfinsalze; mit Natriumdisulfit entstehen zwei Säuren $CNH_7S_3O_{10}$ und $C_4H_{14}S_9O_{12}$. Triäthylphosphin wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4(CNS)_2 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4.[P(C_2H_5)_3]_2(CN)_2$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 55).

Iminomethenäthendisulfid, Rhodanäthylsulfin $C_3H_5NS_2 = \begin{matrix} CH_2.S \\ | \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>C:NH$. *B.* Beim Behandeln von Aethylenrhodanid mit HJ oder mit Sn und HCl (GLUTZ, *A.* 153, 313). $C_2H_4(SCN)_2 + H_2 + HCl = C_3H_6NS_2.Cl + HCN$. — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid mit K_2CO_3 und Aether abgeschieden, ist ein in Wasser unlösliches Oel, das sich rasch zersetzt unter Bildung von Diäthylentetrasulfid $[C_2H_4S_2]_2$ (MIOLATI, *A.* 262, 68). Beim Kochen des Hydrochlorids mit konc. HNO_3 entsteht 1,2-Aethandisulfonsäure. Basen bewirken leicht eine Abscheidung von Ammoniak. $C_2H_4.S_2:C:NH + CH_3.NH_2 = C_2H_4.S_2:C.N.CH_3 + NH_3$. Analog wirken Hydroxylamin und Phenylhydrazin. $C_2H_4.S_2:C.NH + C_6H_5.NH.NH_2 = C_2H_4.S_2:C:N.NH.C_6H_5 + NH_3$. Beim Erwärmen mit CS_2 (+ Alkohol) und Kalilauge resultirt Trithioäthylencarbonat $CS_3.C_2H_4$. — Hydrochlorid $C_3H_5NS_2.HCl$. *B.* Bei längerem Kochen von Aethylenrhodanid mit koncentrirter Salzsäure (GLUTZ). Für die Darstellung des Hydrochlorids ist es besser, Aethylenrhodanid mit Zinn und koncentrirter Salzsäure eine Stunde lang zu kochen, wo beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz auskrystallisirt. Das freie Hydrochlorid krystallisirt (aus Alkohol) in feinen Schüppchen. — $2C_3H_6NS_2Cl + SnCl_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich. — $C_3H_5NS_2HJ$. Zolllange, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung. Verbindet sich mit NH_3 zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher Säuren wieder $C_3H_5NS_2.HJ$ abscheiden. — $C_3H_5NS_2.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $C_3H_5NS_2.HSCN$. Schwer lösliche, dünne Lamellen.

Methylderivat $C_4H_7NS_2 = C_2H_4S_2:C:N.CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid und CH_3J bei 100° (MIOLATI, *A.* 262, 70). — $C_4H_7NS_2.HJ$. Lange Nadeln. Schmilzt bei 182—184° unter völliger Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol.

Aethylderivat $C_5H_9NS_2 = C_2H_4S_2:C:N.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Rhodanäthylsulfin mit 1 Mol. Aethylamin (MIOLATI, *A.* 262, 75). — $(C_5H_9NS_2.HCl)_2.SnCl_2$. Lange, dünne Prismen (aus Wasser).

Allylderivat $C_6H_9NS_2 = C_2H_4S_2:C:N.C_3H_5$. *B.* Wie das Aethylderivat (MIOLATI). — $(C_6H_9NS_2.HCl)_2.SnCl_2$.

Acetylderivat $C_5H_7NS_2O = C_2H_4S_2:C:N.CO.CH_3$. Breite, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (MIOLATI). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Oximinomethenäthendisulfid $C_3H_5NS_2O = C_2H_4S_2:C:N.OH$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Rhodanäthylsulfin mit $NH_3O.HCl$ und Soda (MIOLATI, *A.* 262, 72). Entsteht auch beim Erwärmen von Aethylenperthiocarbonat $CS_3.C_2H_4$ mit NH_3O (M.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126° (kor.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Wird durch Aufkochen mit konc. HCl nicht verändert.

Säuren $CH_7NS_3O_{10}$ (?) und $C_4H_{14}S_9O_{12}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Aethylenrhodanid mit einer sehr koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es scheidet sich, beim Erkalten, das Salz $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ ab. Aus dem Filtrat fällt man, durch Alkohol, den Rest des Salzes $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ und koncentrirt dann die abgegossene Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das jetzt ausgeschiedene Salz $C_4H_{10}S_9O_{12}.Na_4$ wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (GLUTZ, *A.* 153, 321).

$Na_3.CH_4NS_3O_{10} = Na_3.CH_2NS_3O_9 + H_2O = NH_2.C(SO_3Na)_3 + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich, im trockenen Zustande, über 140°. Die wässerige Lösung zerfällt, bei anhaltendem Kochen, unter Bildung von Na_2SO_4. Koncentrirte Salzsäure entwickelt daraus erst bei 100° schweflige Säure. — $(CH_4NS_3O_{10})_2Ba_3$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Salz: $Na_4.C_4H_{10}S_9O_{12}$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Fängt bei 90° an, sich zu zersetzen. Giebt mit Baryt-, Blei- und Kalklösungen keine Niederschläge; mit $AgNO_3$ entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag. — [Vielleicht entspricht das Salz der Formel $Na_2.C_2H_4S_4O_6$, und dann erklärt sich seine Bildung aus der Gleichung: $C_2H_4(CNS)_2 + 2NaHSO_3 = C_2H_4(S.SO_3Na)_2 + 2HCN$].

Rhodanide $C_5H_6N_2S_2$. a. ***Trimethylenrhodanid*** $CNS.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$. Blättchen. Schmelzp.: 23° (HAGELBERG, *B.* 23, 1083). Nicht destillirbar. Beim Kochen mit Zn + HCl wird $CH_2(CH_2.SH)_2$ gebildet.

b. ***Propylenrhodanid*** $CH_3.CH(SCN).CH_2.SCN$. Braunes, nicht destillirbares Oel (HAGELBERG). Beim Kochen mit Sn + HCl entsteht salzsaures Iminomethenpropendisulfid.

μ-Iminomethenpropendisulfid $C_4H_7NS_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH.S}{CH_2.S}\!\!>C:NH$. *B.* Beim Kochen von Propylenrhodanid mit Sn + HCl (MIOLATI, *A.* 262, 80). — $C_4H_7NS_2.HCl$. Sechsseitige Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 172—175°. — $(C_4H_7NS_2.HCl)_2.SnCl_2$. Breite, dünne Tafeln.

Acetylderivat $C_6H_9NS_2O = C_3H_6.S_2.C:N.C_2H_3O$. Krystallpulver. Schmelzp.: 59,5° (MIOLATI). Unlöslich in Wasser und Aether, äufserst löslich in Alkohol.

Allyltrirhodanid $C_6H_5N_3S_3 = CNS.CH(CH_2S.CN)_2$. *D.* Aus $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B* 2, 637). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126°. Löslich in 400 Thln. starken Alkohols bei 13°.

Säurerhodanide.

Thionylrhodanid $C_2N_2OS_3 = SO(SCN)_2$. *B.* Aus $Hg(SCN)_2$ und $SOCl_2$ (gelöst in CS_2), in der Kälte (MURTRY, *Soc.* 55, 48). — Amorphes, orangefarbenes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn, $CHCl_3$ und Eisessig, löslich in heifsem Benzol. Sehr beständig; wird durch Kochen mit HCl nicht verändert.

Acetylrhodanid $C_3H_3NSO = CH_3.CO.SCN$. *B.* Aus Acetylchlorid und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 295). — Bei 132—133° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,151 bei 16°. Riecht äufserst stechend. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoff. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Spaltung und aufserdem Bildung von Persulfocyansäure, CS_2 und COS. Silberoxyd wirkt heftig ein; man erhält Acetonitril, CO_2 und Ag_2S. Verbindet sich, in ätherischer Lösung, mit Ammoniakgas zu einem nicht flüchtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Oel, das mit Eisenchlorid sich blutroth färbt. Aethylalkohol reagirt heftig ein und Essigäther, Pseudoschwefelcyan u. A. (DIXON, *Soc.* 61, 529). Liefert mit Aldehydammoniak die Verbindung $C_7H_{15}N_3SO_2$.

Verbindung $C_7H_{15}N_3SO_2$. *B.* Die im Kältegemisch befindliche Lösung von 12,2 g Aldehydammoniak in möglichst wenig absol. Alkohol und viel wasserfreiem Aether wird mit der Lösung von 20,2 g Acetylrhodanid in (dem 25fachen Vol. trocknen) Aether ver-

mischt (Dixon, *Soc.* 61, 530). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig in Alkohol. Beim Erhitzen mit verd. HCl entweicht Aldehyd.

Butyrylrhodanid $C_5H_7NSO = C_3H_7.CO.SCN$. Siedet, unter Zersetzung, bei 180° (Miquel).

Alkylthioncarbonimide (Senföle) R.N.CS. Eine mit Rhodanwasserstoff CN.SH isomere Säure HN.CS ist nicht bekannt. Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere Salze MéN.CS. Dafür existirt aber eine Reihe von geschwefelten Aethern (Senföle), welche sich zu den Alkylrhodaniden ebenso verhält wie Alkylcarbonimide (von Würtz) R.N.CO zu den Cyansäureestern (von Cloëz) CN.OR. Die Senföle bilden sich bei der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ auf primäre Amine (Rathke, *A.* 167, 218) oder aus monoalkylirten Dithiocarbaminsäuren NH(R).CS.SH, und zwar durch Behandeln der Salze dieser Säuren mit Jod oder durch Destillation ihrer Quecksilbersalze (Hofmann, *B.* 1, 171; 2, 452). Alkylirte Dithiocarbaminsäuresalze der Alkylamine erhält man leicht durch Zusammenbringen von primären Alkoholbasen mit CS_2 und Alkohol (Hofmann) oder, statt Alkohol, besser mit wasserfreiem, im Kältegemisch befindlichem Aether (Rudnew, *Ж.* 10, 188). $2C_2H_5.NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5).CS.S.NH_3(C_2H_5)$. Versetzt man die Lösung eines solchen Salzes mit Sublimat, so fällt das entsprechende Quecksilbersalz nieder: $2NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg$.

Das Quecksilbersalz zerfällt, bei der Destillation oder auch beim Kochen mit Wasser, in ein Senföl, H_2S und HgS. $[NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg = 2C_2H_5.NCS + HgS + H_2S$. Für die Darstellung von Senfölen ist es nicht nöthig, das Quecksilbersalz rein darzustellen. Man behandelt die primäre Alkoholbase mit Alkohol und CS_2, verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Man wendet genau 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. der Base an. Die Hälfte der Letzteren bleibt dann im Rückstande. Ueberschüssiger Sublimat zerstört viel Senföl (Hofmann, *B.* 7, 811). Da nur primäre Alkoholbasen in Dithiocarbaminsäuresalze und Senföle umgewandelt werden können, so giebt die Senfölbildung eine sehr empfindliche Reaktion ab, um die Gegenwart von primären Basen nachzuweisen (Hofmann, *B.* 8, 106).

Eine zweite und bequemere Darstellungsweise der Senföle besteht im Versetzen einer alkoholischen Lösung von alkylirten Dithiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod (Hofmann). $NH(C_2H_5).CS_2N(C_2H_5)H_3 + J_2 = C_2H_5.N.CS + N(C_2H_5)H_2.HJ + HJ + S$. Die Ausbeute an Senföl entspricht aber durchaus nicht dieser Gleichung, weil der frei werdende Jodwasserstoff sekundäre Reaktionen veranlasst: $NH(C_2H_5).CS_2N(C_2H_5)H_3 + 2HJ = CS_2 + 2N(C_2H_5)H_2.HJ$. Auch das Jod bewirkt Nebenreaktionen: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = 2HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + S$. Die Totalausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau der Gleichung: $5NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 6J = 2C_2H_5.N.CS + 2CS_2 + 6N(C_2H_5)H_2.HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + 3S$ (Rudnew, *Ж.* 10, 188).

Alkylrhodanide lassen sich zum Theil in Senföle umwandeln. Methylrhodanid wandelt sich, bei längerem Erhitzen auf 180—185°, theilweise in Methylsenföl um (Hofmann, *B.* 13, 1350). Allylrhodanid geht beim Kochen (161°), langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Allylsenföl über.

Senföle entstehen beim Erhitzen der Alkylcarbonimide mit P_2S_5 (Michael, Palmer, *Am.* 6, 258). $5C_2H_5.N.CO + P_2S_5 = 5C_2H_5.NCS + P_2O_5$.

Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche auf der Haut Blasen ziehen. Sie lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Ihre Isomerie mit den Alkylrhodaniden (s. S. 1277) ergiebt sich aus folgenden Reaktionen (Hofmann, *B.* 1, 176):

1. Durch Oxydationmittel (HNO_3) wird aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden, während das Alkoholradikal als Alkylamin austritt. $C_2H_5.NCS + O_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + C_2H_5.NH_2$.

2. Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) bewirkt Spaltung in Alkylamin und Thioformaldehyd. $C_2H_5.N.CS + H_4 = C_2H_5.NH_2 + CH_2S$. Zugleich erfolgt aber eine Nebenreaktion: $C_2H_5.NCS + 6H = C_2H_5.NH(CH_3) + H_2S$.

3. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 100°, werden H_2S, CO_2 und Alkylamin gebildet. $C_2H_5.NCS + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2 + H_2S$.

4. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein und bewirkt Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid. $C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$.

5. Die Senföle verbinden sich direkt mit Alkoholen (beim Erhitzen im Rohr auf 110°) zu alkylirten Thiocarbaminsäureestern (Hofmann, *B.* 2, 117). $C_2H_5.N.CS + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$.

6. Mit **Merkaptanen** entstehen, unter denselben Umständen, die analogen Dithiocarbaminsäureester. $C_2H_5.NCS + C_2H_5.SH = NH(C_2H_5).CS_2.C_2H_5$.

7. Die Senföle verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff.

8. Die Senföle verbinden sich sehr leicht mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthylphosphin u. s. w. zu substituirten Thioharnstoffen. $C_2H_5.NCS + NH_3 = NH(C_2H_5).CS.NH_2$; — $C_2H_5.NCS + NH_2(C_2H_5) = CS(NH.C_2H_5)_2$.

9. Die Senföle verbinden sich direkt mit Natriumcyanamid zu Thioharnstoffderivaten. $C_2H_5.N.CS + CN.NH.Na = NH(C_2H_5).CS.NNa.CN$.

10. Die Senföle verbinden sich direkt mit Aldehydammoniaken unter Wasseraustritt (Dixon, *Soc.* 53, 411). $C_2H_5.NCS + 2C_2H_4O.NH_3 = C_7H_{15}N_3S + 2H_2O$.

11. Die Senföle scheinen sich direkt mit **Alkalidisulfiten** zu verbinden. $C_3H_5.NCS + HKSO_3 = NH(C_3H_5).CS.SO_3K$.

Methylsenföl $C_2H_3NS = CH_3.NCS$. Stechend nach Meerrettig riechende Krystalle (Hofmann, *B.* 1, 172). Schmelzp.: 35°; Siedep.: 119° (i. D.) bei 758,82 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,06912 bei 37,2°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 35,54 (Nasini, Scala, *G.* 17, 70).

Aethylsenföl $C_3H_5NS = C_2H_5.NCS$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Aethylrhodanid und viel eines rothen Salzes beim Erhitzen von Quecksilberrhodanid mit Aethyljodid auf 180° (Michael, *Am.* 1, 417; vgl. Schlagdenhauffen, *A. ch.* [3] 56, 297). Aus Aethylcarbonimid und P_2S_5 (Michael, Palmer, *Am.* 6, 259). — Flüssig. Siedep.: 131 bis 132,1° (i. D.) bei 758,33 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,99525 bei 23,4°; molekulares Brechungsvermögen = 44,26 (Nasini, Scala, *G.* 17, 70). Spec. Gew. = 1,0192 bei 0°, = 0,9972 bei 22°, = 0,8763 bei 133,2° (Buff, *B.* 1, 206). Riecht stechend, zu Thränen reizend. Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (Hofmann, *B.* 1, 26).

Aethylsenföloxyd $C_6H_{10}N_2S_2O = \begin{matrix} N(C_2H_5).CS \\ N(C_2H_5).CS \end{matrix} > O$ (?). *B.* Aethylsenföl, in absolutem Aether gelöst, absorbirt Chlorgas und scheidet ein wenig beständiges Pulver $C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$ (?) ab. Natronlauge entzieht dem Pulver alles Chlor und hinterlässt das Oxyd (Sell, *B.* 6, 323). — Centimeterlange, sechsseitige Tafeln und Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in Alkohol. Scheidet aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, erzeugt dabei aber keinen Aethylharnstoff.

Senföle C_4H_7NS. a. ***Propylsenföl*** $CH_3.CH_2.CH_2.N:CS$. Flüssig. Siedep.: 152,7° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,9909 bei 0°, 0,9304 bei 99,4° (Hecht, *B.* 23, 282).

b. ***Isopropylsenföl*** $(CH_3)_2.CH.NCS$. Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137 bis 137,5° (Jahn, *M.* 3, 168).

2,3-Dibrompropylsenföl $C_4H_5Br_2NS = CH_2BrCHBr.CH_2.N.CS$. *B.* Aus Allylsenföl (gelöst in $CHCl_3$) und (2 At.) Brom (gelöst in $CHCl_3$), im Kältegemisch (Dixon, *Soc.* 61, 546). — Oel. Spec. Gew. = 1,9712 bei 17°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Anilin entsteht das Derivat $C_3H_5Br.N.CS.NH.C_6H_5$.

Butylsenföle $C_5H_9NS = C_4H_9.NCS$. a. ***Normalbutylsenföl.*** Flüssig. Siedep.: 167° (Hofmann, *B.* 7, 512).

b. ***Isobutylsenföl.*** Flüssig (Reimer, *B.* 3, 757). Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,9638 bei 14° (Hofmann, *B.* 7, 511).

c. ***Sekundärbutylsenföl*** $(C_2H_5,CH_3).CH.NCS$. *V.* Im ätherischen Oele des Krautes Cochlearia officinalis (Löffelkraut) (Hofmann, *B.* 2, 102). — *D.* Aus $C_2H_5.CH(CH_3).NH_2$ u.s.w. (Hofmann, *B.* 7, 512). — Flüssig. Siedep.: 159,5°; spec. Gew. = 0,944 bei 12°.

d. ***Tertiärbutylsenföl*** $(CH_3)_3.C.NCS$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei + 10,5°. Siedep.: 140° bei 770,3 mm. Spec. Gew. = 0,9187 bei 10°, = 0,9003 bei 34° (Rudnew, *Ж.* 11, 179). Riecht angenehm aromatisch.

Amylsenföle $C_6H_{11}NS$. a. ***Isamylsenföl*** $C_5H_{11}.NCS$. Flüssig. Siedep.: 183—184° (Hofmann, *B.* 1, 173). Spec. Gew. = 0,9575 bei 0°, = 0,9419 bei 17°, = 0,7875 bei 182° (Buff, *B.* 1, 206).

b. ***Tertiäramylsenföl*** $(CH_3)_2.C(C_2H_5).NCS$. Flüssig. Siedep.: 166° bei 770 mm (Rudnew, *Ж.* 11, 180). Riecht aromatisch.

Hexylsenföle $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}N.CS$. a. ***Normalhexylsenföl.*** *D.* Man destillirt normalhexyldithiocarbaminsaures Kupfer mit Wasserdämpfen (Frentzel, *B.* 16, 746). $[NH(C_6H_{13}).CS_2]_2Cu = 2C_7H_{13}NS + CuS + H_2S$ — Siedep.: 212°. Riecht nach Rettig.

b. ***Sekundärhexylsenföl.*** *D.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) und KSCN (Uppenkamp, *B.* 8, 56). — Flüssig. Siedep.: 197—198°; spec. Gew. = 0,9253.

Sekundäroktylsenföl $C_9H_{17}NS = C_8H_{17}.NCS$. Flüssig. Siedep.: 232—232,5° (Jahn, *B.* 8, 804; *M.* 3, 173).

Septdekylsenföl $C_{18}H_{35}NS = C_{17}H_{35}.NCS$. *B.* Entsteht, neben wenig Diseptdekylthioharnstoff beim Erwärmen von Septdekylamin mit CS_2 und Alkohol (Turpin, *B.* 21,

2490). — Schmelzp.: 32°. Destillirt unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Allylsenföl $C_4H_5NS = CH_2:CH.CH_2.NCS$. *V.* Als Glykosid (myronsaures Kalium) im Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra), im Sareptasenf (Sinapis juncea, MAYER) (südliches Russland). Im Meerrettig (HUBATKA, *A.* 47, 153). In Alliaria officinalis (WERTHEIM, *A.* 52, 52) und Thlaspi arvense L. (PLESS, *A.* 58, 36), neben Knoblauchöl. In der Wurzel von Reseda odorata (VOLLRATH, *J.* 1871, 408). — *B.* Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myronsaures Kalium auf, und dieses wird, durch einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des Senfsamens (Myrosin), in Gährung versetzt (BUSSY, *A.* 34, 223; WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257). $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}.K = C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ KH.SO_4$. (Der schwarze Senfsamen enthält nur wenig Myrosin, deshalb setzt man, um die Gährung vollständig zu machen, weifsen Senfsamen hinzu.) Lässt man die Gährung bei 0° vor sich gehen, so bildet sich, neben Senföl, etwas von dem isomeren Allylrhodanid (E. SCHMIDT, *B.* 10, 187). Beim Behandeln von Allylsulfid (Knoblauchöl) mit Rhodankalium (WERTHEIM, *A.* 55, 297). Bei der Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium (ZININ, *A.* 95, 128; BERTHELOT, LUCA, *A.* 97, 126), insofern zunächst Allylrhodanid entsteht und dieses sich, bei der Destillation, in Allylsenföl umsetzt (BILLETER, *B.* 8, 464; GERLICH, *A.* 178, 89). — *D.* Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3—6 Thln. Wasser ein, giebt den wässerigen Auszug von weifsem Senfsamen hinzu, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföl ab. Ausbeute von 100 Thln. Senfsamen etwa 0,7 Thle.

Quantitative Bestimmung: SCHLICHT, *Fr.* 30, 663.

Flüssig. Siedep.: 150,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0282 bei 0°, = 1,0173 bei 10,1° (KOPP, *A.* 98, 375). Spec. Gew. bei 150°/4° = 0,8740 (R. SCHIFF, *B.* 14, 2767). Siedep.: 44,5° bei 12 mm; 55,8° bei 22,44 mm; 61,1° bei 29 mm; 66,3° bei 37,4 mm; 85,2° bei 93,2 mm; 148,2° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 89). Spec. Gew. = 1,00572 bei 24,2°/4°; Molek.-Brechungsvermögen = 50,76 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bleibt Senföl längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Allylcyanid über. Setzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkalium, im Rohr, um in Rhodankalium und Knoblauchöl (Allylsulfid). Zerfällt, mit Zink und Salzsäure, in Allylamin, H_2S, CO_2 (OESER, *A.* 134, 8). Nach HOFMANN (*B.* 1, 179) entstehen bei dieser Reaktion Allylamin, CH_4, H_2S und Thioameisenaldehyd, aber keine Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Kupfer oder Silber auf 100—140° entsteht Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (?) (BULK, *A.* 139, 63). Verbindet sich mit gasförmigem Bromwasserstoff und HJ, aber nicht mit HCl (HENRY, *Bl.* 7, 87). Senföl verbindet sich direkt mit KHS, $KHSO_3$. Verbindet sich mit Alkohol, bei 100°, zu Allylthiocarbaminsäureäthylester. Dieselbe Verbindung entsteht, neben Allylthiocarbaminsäure, beim Behandeln von Senföl mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 200° erfolgt Spaltung in Allylamin, CO_2 und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 181). Durch Bleioxyd (und Wasser) wird Senföl in Diallylharnstoff umgewandelt. Senföl und Zinkäthyl: GRABOWSKI, *A.* 138, 173.

Senfölsilbersulfat $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS$. *B.* Beim Fällen einer Lösung von myronsaurem Kalium mit Silbernitrat (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 267). $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + HNO_3 + KNO_3$. — Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich am Lichte. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Ag_2S, Ag_2SO_4, Senföl und Allylcyanid (?). Durch HCl wird AgCl gefällt, aber kein freies Senföl abgeschieden. Mit Hg wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet. Mit H_2S entsteht Allylcyanid: $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + H_2S = C_3H_5.CN + Ag_2S + H_2SO_4 + S$.

Senfölsulfonsäure $C_4H_7NS_2O_3 = NH(C_3H_5).CS.SO_3H$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz $C_4H_6NS_2O_3.K$ beim Kochen von Senföl mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumdisulfit (BÖHLER, *A.* 154, 59). $C_3H_5NCS + KHSO_3 = C_4H_6NS_2O_3.K$. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Silber- und Bleisalz zersetzen sich rasch unter Bildung von Schwefelmetall.

α-Chlorallylsenföl $C_4H_4ClNS = CH_2:CCl.CH_2.N.CS$. *B.* Aus $CH_2Cl.CCl:CH_2$ und alkoholischem SKCN (HENRY, *B.* 5, 188). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Bromallylsenföl $C_4H_4BrNS = C_3H_4BrN.CS$. *B.* Aus (α?) Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: gegen 200°.

Crotonylsenföl $C_5H_7NS = C_4H_7.NCS$. *B.* Aus Crotonylamin $C_4H_7.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von Isobutylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100°) (HOFMANN, *B.* 7, 516). — Siedep.: 179°.

Angelylsenföl $C_6H_9NS = C_5H_9.NCS$. Aus Angelylamin $C_5H_9.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von gewöhnlichem Isoamylenbromid mit Ammoniak) (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991). — Siedep.: 190°.

Oenanthylensenföl $C_9H_{14}N_2S_2 = C_7H_{14}.(NCS)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureïd (aus Oenanthol und Thioharnstoff) mit überschüssiger Salzsäure (SCHIFF, *B.* 11, 833). $(NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14} + 2HCl = C_7H_{14}(NCS)_2 + 2NH_4Cl$. — Höchst widrig riechendes, dickes Oel. Verbindet sich mit NH_3 zu Oenanthodithiureïd.

Dithiocyansäuren $(CNSH)_2$. a. ***Isodithiocyansäure*** $CS\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$. *B.* Beim Behandeln von Isopersulfocyansäure mit Kali (FLEISCHER, A. 179, 204). $C_2N_2H_2S_3 + 2KHO = (KCNS)_2 + 2H_2O + S$. Entsteht, neben Isopersulfocyansäure, bei der Zersetzung von Rhodanwasserstoff durch Mineralsäuren (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 383). — *D.* Man übergiefst je 50 g Persulfocyanwasserstoff mit der koncentrirten erkalteten Lösung von 38 g KOH in Wasser, reibt durcheinander und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit viel absolutem Alkohol, wodurch zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Die untere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet. — Die freie Säure wird, aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4, als eine gelbe, weiche Masse gefällt, die allmählich erhärtet. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heifsem und scheidet sich daraus, beim Abkühlen, in kleinen Kügelchen ab. Die Säure löst sich in Alkohol und Alkalien. Die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol zeigen keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber sofort beim Erhitzen ein. — Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren. Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure. Mischt man das Kaliumsalz mit NH_4Cl, so scheidet sich, beim Verdunsten in der Kälte, KCl aus und dann Rhodanammonium.

$K_2(C_2N_2S_2) + H_2O$. Gelbe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, in Wasser gelöst, allmählich in Rhodankalium über; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Wasser, und sofort beim Schmelzen des Salzes. — $Ba.C_2N_2S_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Pb.C_2N_2S_2$. Citronengelber, pulveriger Niederschlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrothe Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenroth wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt. — $Cu.C_2N_2S_2$. Braunrothes Pulver. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. — $(Ag.CNS)_2$. Dunkelgrünes Pulver. — $AgK(C_2N_2S_2)$. Blassgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Aethylester $(C_3H_5NS)_2 = (C_2H_5.CNS)_2$. *B.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz und Aethylbromid bei 100° (FLEISCHER, *A.* 179, 222). — Dickliche, rothbraune Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Aethyldisulfid.

Aethylenester $C_4H_4N_2S_2 = C_2N_2S_2.C_2H_4$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $(C_2H_4)_2C_4N_4S_3$ (s. u.), bei 5stündigem Kochen von Isopersulfocyansäure mit (1 Mol.) $C_2H_4.Br_2$, (2 Mol.) KOH und Alkohol (PARENTI, *G.* 20, 179). Man verdampft die vom HBr abfiltrirte Lösung zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus, wobei sich nur $C_2H_4(CNS)_2$ löst. — Lange, feine Prismen. Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Rhodankalium.

Isomer mit Aethylenrhodanid s. S. 1279.

Verbindung $C_8H_8N_4S_3 = (C_2H_4)_2C_4N_4S_3$. *B.* Siehe den Aethylenester $C_2H_4(CNS)_2$ (PARENTI). — Krystalle. Schmelzp.: 137—140°. Unlöslich in Wasser.

b. ***Normale Dithiocyansäure*** $HS.C\langle^{N}_{N}\rangle C.SH$. Nur in Verbindung mit Basen bekannt. Die Salze entstehen, neben normalen Persulfocyanaten, beim Behandeln von Isopersulfocyansäure mit wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden, und zwar in um so gröfserer Menge, je mehr Wasser zugegen ist (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 385). — Die reinen Salze der Säure sind farblos. Das Kaliumsalz liefert mit C_2H_5J Aethylrhodanid.

Dithiocyanursäure $C_3H_3N_3S_2O + H_2O = OH(CN)_3(SH)_2 + H_2O$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit der theoretischen Menge HCl, filtrirt vom KCl ab und lässt das Filtrat bei 30—40° stehen. Die dickflüssig gewordene Masse wird mit konc. NH_3 versetzt, filtrirt und zum Filtrat $BaCl_2$ gegeben. Nach einigem Stehen krystallisirt das Baryumsalz aus (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 122). — Schuppen (aus Wasser). Sublimirt theilweise unzersetzt. Entwickelt bei 360° CS_2. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkalien. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 130° in Cyanursäure und H_2S zerlegt. Auch mit $KMnO_4$ oder HNO_3 entsteht Cyanursäure. Jod erzeugt

Oxycyanurdisulfid $C_6H_2N_6S_4O_2$. - $K.C_3H_2N_3S_2O$. Silberglänzende, mikroskopische Prismen. — $Ba.C_3HN_3S_2O + 2H_2O$. Kleine, tropfenförmige Krystallgebilde. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_3HN_3S_2O$. Amorpher Niederschlag.

Trithiocyanursäure $(CN.SH)_3$. *B.* Aus Cyanurchlorid und Schwefelnatrium (HOFMANN, *B.* 18, 2201). Die Ester dieser Säure entstehen aus Cyanurchlorid und Natriummerkaptiden oder bequemer durch Erhitzen der Alkylrhodanide mit einigen Tropfen Salzsäure auf 180° (HOFMANN). Man erhitzt die Ester der Trithiocyanursäure drei bis vier Stunden lang mit einer koncentrirten Lösung von Na_2S auf 250° und versetzt dann die Lösung mit HCl bis zu neutraler Reaktion. Man erhält dann das primäre Natriumsalz der Trithiocyanursäure, das man aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl fällt. — *D.* Man erwärmt (1 Mol.) pulverisirtes Cyanurchlorid mit der koncentrirten, wässerigen Lösung von (4 Mol.) KHS (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 116). — Gelbe Nadeln. Kaum löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Verändert sich nicht bei 200°; entwickelt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, CS_2, NH_3, wenig CNSH und hinterlässt Melem $C_6H_6N_{10}$. Wird von Salzsäure bei 200° völlig zerlegt in H_2S und Cyanursäure. Auch durch Erwärmen mit HNO_3, oder durch kalte, alkalische Chamäleonlösung wird Cyanursäure gebildet. Löslich in Alkalien. Die wässerige Lösung wird nicht geröthet durch Eisenchlorid. Die koncentrirte Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat wird durch Eisenchlorid weifs gefällt; ist die Eisenchloridlösung sehr verdünnt, so entsteht, statt des Niederschlages, eine intensive Färbung (K.). Trithiocyanursäure wird, in alkalischer Lösung, von Jod zu Cyanurdisulfid $(CN.S_2)_3$ oxydirt. Ans Trikaliumtrithiocyanurat und chloressigsaurem Kalium entsteht cyanurtrithioglykolsaures Kalium $(CN.S.CH_2.CO_2K)_3$.

Salze: HOFMANN. — $Na.C_3H_2N_3S_3$. Glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. — $3K.C_3H_2N_3S_3 + C_3H_3N_3S_3 + 6H_2O$. Gelbliche Prismen (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 119). — $K_3.C_3N_3S_3 + 3H_2O$. Krystallinisch (K.). Schmilzt bei etwa 350°, dabei in Rhodankalium übergehend. — $Ca.C_3HN_3S_3 + 5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Prismen (K.). — $Sr.C_3HN_3S_3 + 5H_2O$. Krystalle (K.). — $Ba(C_3H_2N_3S_3)_2 + 2H_2O$. *D.* Man behandelt Trithiocyanursäure mit siedender Barytlösung und leitet in die heifse Lösung CO_2. — Grofse Prismen. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_3HN_3S_3 + 3H_2O$. *D.* Aus der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ (KLASON). — Gelbe, glänzende Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem.

Trimethylester $(CH_3.SCN)_3$. *B.* Entsteht, neben Methylsenföl, bei mehrstündigem Erhitzen von Methylrhodanid (HOFMANN, *B.* 13, 1351) mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2197) auf 180°. Man wäscht das Produkt mit Alkohol und destillirt es dann im Vakuum. — Kleine, hexagonale Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 188°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in heifsem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Cyanursäure und Methylmerkaptan. Wird von Wasser bei 220° nur spurenweise zersetzt. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Methansulfonsäure oxydirt. Liefert, mit starkem alkoholischem Ammoniak bei 100°, Dithiomelanurensäuredimethyläther und bei 160° Thioammelinmethyläther. Mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak entsteht bei 180° Melamin. Genau ebenso wirken Methylamin und Dimethylamin. Beim Erhitzen mit Aethylalkohol auf 250° oder bei kurzem Kochen mit Natriumäthylat, wird Cyanursäuretriäthylester (Schmelzp.: 95°) gebildet.

Triäthylester $(C_2H_5.SCN)_3$. Grofse Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 27°; siedet gröfstentheils unzersetzt bei etwa 350° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). Leicht löslich in Aether, CS_2 und Eisessig.

Triisoamylester $(C_5H_{11}.SCN)_3$. Bleibt bei —18° flüssig (KLASON).

Cyansulfid $C_2N_2S = (CN)_2S$. *B.* Aus Jodcyan und Rhodansilber (LINNEMANN, *A.* 120, 36). Aus Cl_2S und Cyanquecksilber (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 39, 117). — *D.* Man übergiefst Rhodansilber mit einer ätherischen Jodcyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit CS_2 aus (LINNEMANN). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 60°. Sublimirt schon bei 30—40°. Riecht wie Jodcyan. Leicht löslich in Wasser, Aether und CS_2, erheblich löslich in $CHCl_3$ und Benzol (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 31, 197). Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure; wird von koncentrirter Salzsäure sehr leicht zersetzt. Scheidet aus KJ Jod aus und entwickelt aus KCN Blausäure. Setzt sich mit alkoholischem Kali um in Kaliumcyanat und -rhodanid. $C_2N_2S + 2KHO = KCNS + KCNO + H_2O$. Zerfällt mit nascirendem Wasserstoff, und ebenso durch H_2S oder K_2S, in Blausäure und Rhodanwasserstoff.

Verbindung mit Ammoniak $C_2N_2S.2NH_3$. *D.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unzersetzt bei 94°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether Zersetzt sich, in Wasser gelöst, sehr bald. Wird von H_2S nicht verändert.

Cyanurdisulfid $C_6N_6S_6 = (CN)_3.S_3.S_3(CN)_3$. *B.* Durch Eingiefsen einer verdünnten Jodlösung in eine Lösung von Trithiocyanursäure in kohlensaurem Ammoniak (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Niederschlag, der gefällten Thonerde ähnlich. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Cyanursäure, Schwefel und H_2S.

Oxycyanurdisulfid $C_6H_2N_6S_4O_2 = OH(CN)_3.S_4(CN)_3.OH$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Dithiocyanursäure mit Jod (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 123). — Glänzende, mikroskopische Oktaëder. Sehr unbeständig. Wird durch siedendes Wasser in Cyanursäure, H_2S und Schwefel zerlegt.

Cyantrisulfid $C_2N_2S_3 = (CN)_2S_3$. *B.* Die weifse lösliche Modifikation des Cyantrisulfids entsteht, neben Cyansulfid, beim Uebergiefsen von 2 Thln. Cyansilber mit der Lösung von 1 Thl. Chlorschwefel in 10—12 Thln. CS_2 (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 32, 187). $4CNAg + 2Cl_2S_2 = (CN)_2S + (CN)_2S_3 + 4AgCl$. Man erwärmt das Gemisch schliefslich auf 25—30° und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt weifses Cyantrisulfid, mit $(CN)_2S$ gemengt, aus. Beide Körper konnten bis jetzt nicht getrennt werden. Das weifse Cyantrisulfid ist sehr unbeständig; es geht beim Erwärmen plötzlich in die unlösliche Modifikation über. Es löst sich in CS_2. Wasser und absoluter Alkohol spalten sofort Schwefel ab; die wässerige Lösung hält dann Rhodanwasserstoff.

Erwärmt man das Gemisch von Cyansulfid und Cyantrisulfid, so sublimirt Cyansulfid fort, und der Rückstand besteht aus gelbem, in CS_2 unlöslichem Trisulfid. Eine weitere Menge dieses Körpers lässt sich erhalten, wenn man die CS_2-Mutterlaugen von der Darstellung des farblosen Cyantrisulfids verdunstet und den Rückstand mit CS_2 auskocht. — Das gelbe Cyantrisulfid bildet ein pomeranzengelbes Krystallpulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch Kochen mit Salzsäure kaum angegriffen. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Siedende Salpetersäure erzeugt allmählich H_2SO_4. Löst sich in warmer, sehr koncentrirter Kalilauge. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalium, in K_2S und KSCN. Entwickelt, bei mäfsigem Erhitzen, CS_2 und Schwefel und hinterlässt Tricyanuramid $[N(CN)_3]_3$.

Pseudoschwefelcyan $C_3N_3HS_3 = SH(CN)_3\langle{S \atop S}$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Salpetersäure (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271) oder Chlor (LIEBIG, *P.* 15, 545) oder H_2O_2 (+ HCl) (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 500). $3CNHS + Cl_2 = C_3N_3HS_3 + 2HCl$. — *D.* Man leitet Chlorgas durch wässerige Rhodankaliumlösung. — Man löst 1 Thl. KCNS in 3 Thln. Wasser, giebt 2—2½ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) hinzu, giefst vom Salpeter ab und erwärmt gelinde. Dem ausgefällten Pseudoschwefelcyan ist Persulfocyansäure beigemengt, welche sich nur durch anhaltendes Auskochen mit Wasser ausziehen lässt (JAMIESON, *A.* 59, 339). Den beigemengten Schwefel entfernt man durch CS_2; das Präparat hält dann noch etwas Kali (LINNEMANN, *A.* 120, 42). Zur völligen Reinigung löst man es in koncentrirter Schwefelsäure, fällt mit Wasser und kocht den getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol aus (VÖLCKEL, *A.* 89, 126). — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure und in verdünnter Kalilauge. Liefert, bei längerem Kochen mit Kalilauge, Rhodankalium. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Kaliumcyanat und Rhodankalium (PONOMAREW, *Ж.* 8, 211). Beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, im Rohr auf 100°, entstehen Schwefelammonium und Thioammelin $C_3H_5N_5S$; erhitzt man auf 160°, so werden Rhodanwasserstoffmelamin und Rhodanammonium gebildet (P.). Beim Erhitzen für sich entwickelt Pseudoschwefelcyan Schwefel und CS_2 und hinterlässt Mellon. Beim Behandeln mit PCl_5 treten Cyanurchlorid, PCl_3, $PSCl_3$, HCl und Chlorschwefel auf (PONOMAREW). Geht, beim Behandeln mit Kaliumsulfhydrat, in thiomelanurensaures Kalium über. Wird von Jodphosphor und Wasser oder von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen; mit koncentrirter HCl, im Rohr auf 130—140° erhitzt, zerfällt es in H_2S, Schwefel und Cyanursäure (GLUTZ, *A.* 154, 48). $C_3N_3HS_3 + 3H_2O = C_3N_3H_3O_3 + H_2S + H_2S_2$. Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in verdünnter Kalilauge giebt mit Essigsäure und Bleizucker einen gelbbraunen Niederschlag $(CN)_3S_3.Pb(OH)$ (?) (VÖLCKEL).

Persulfocyansäuren $C_2N_2H_2S_3$. a. ***Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff)*** $\begin{matrix}CS.NH \\ NH.CS\end{matrix}\rangle S$. *B.* Entsteht, neben Dithiocyansäure (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 368), bei der Einwirkung von koncentrirten Säuren auf Rhodanwasserstoff (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271; LIEBIG, *A.* 10, 8). $3KSCN + 3HCl = C_2N_2H_2S_3 + HCN + 3KCl$. — *D.* Man versetzt die Lösung von 1 kg $NH_4.SCN$ in 650 ccm Wasser mit 1 l Salzsäure (von 35—40%) und lässt einige Tage stehen. Das ausgeschiedene Produkt löst man in heifser Essigsäure (von 60%). Beim Erkalten scheidet sich zunächst Isopersulfocyansäure aus; gelöst bleibt

Dithiocyansäure (KLASON; vgl. VÖLCKEL, *A.* 43, 76; GLUTZ, *A.* 154, 40; HERMES, *Z.* 1866, 417). Rein erhält man die Säure durch Versetzen einer warmen Lösung des Barytsalzes mit Salzsäure (KL.). — Goldglänzende, dünne Nadeln. Löslich in 400 Thln. Wasser, in Alkohol oder Aether, etwas leichter in 60procentiger Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Jod **nicht** angegriffen. Reagirt sauer. Liefert mit Alkalien oder Ammoniak normale Persulfocyansäure und Dithiocyansäure. Beim Kochen mit Aethylenbromid und (2 Mol.) alkoholischem Kali entstehen die Aether $C_2H_4(SNC)_2$ (Schmelzp.: 149°) und $(C_2H_4)_2.C_4N_4S_3$. Geht, beim Lösen in KCN, quantitativ in Rhodankalium über (STEINER, *B.* 15, 1603). $C_2H_2N_2S_3 + 3KCN = 3KCNS + 2HCN$. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, zum Theil in NH_3, H_2S, CO_2 und Schwefel. Wird von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, Jodphosphor und Wasser) in Thioharnstoff und CS_2 gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin wird Phenyldithiobiuret $C_2H_4(C_6H_5)N_3S_2$ und Anilinrhodanid gebildet. Aehnlich wirkt p-Toluidin ein. Aber mit Dimethylamin entsteht das rhodanwasserstoffsaure Salz des Tetramethylthioanilins $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Die wässerige Lösung der Persulfocyansäure giebt mit Metallsalzen (Lösungen von Cu-, Pb-, Ag-, Sn ..) gefärbte Niederschläge. — $Pb.C_2N_2S_3$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren (VÖLCKEL). — $Ag_2.C_2N_2S_3$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ (ATKINSON, *Soc.* 32, 254). Verhalten gegen Wasser: ATKINSON, *Soc.* 37, 226.

Acetylpersulfocyansäure $C_4H_4N_2S_3O = C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$. *B.* Beim Erwärmen von (3 Thln.) trocknem Rhodanammonium mit (2 Thln.) Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf höchstens 80° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 902). Beim Kochen von Isopersulfocyansäure mit Essigsäureanhydrid (CLERMONT, *Bl.* 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,08 Thle. und bei 100° 0,41 Thle. Substanz (CL.). Leichter löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge. Leicht und unzersetzt löslich in verdünntem Ammoniak; wird von festen Alkalien rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120° entstehen Ammoniumacetat, $(NH_4)_2S$ und Rhodanammonium. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit Essigsäure und Eisenfeile wird Thioharnstoff gebildet. — $[(C_4H_3N_2S_3O)_2Cu]_2 + CuO$. Olivengrüner Niederschlag, der bald roth wird.

b. ***Normale Persulfocyansäure*** $S\langle{}^{N:C.SH}_{C(SH):N}\rangle$. Nicht in freiem Zustande bekannt. Die Alkalisalze entstehen, neben dithiocyansauren Alkalien, bei der Einwirkung von Alkalien auf Isopersulfocyansäure (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 373). Die Salze krystallisiren meist schwer und sind äufserst löslich. Die Lösungen der Salze werden von Jod oxydirt. 1 Mol. persulfocyansaures Alkali verbraucht, bei der Oxydation, 2 Atome Jod und bei der Oxydation durch $KMnO_4$ 8 Atome Sauerstoff: es werden also durch $KMnO_4$ nur 2 At. Schwefel zu H_2SO_4 verbrannt. Aus dem Kaliumsalz entsteht, mit chloressigsaurem Kalium, Persulfocyanglykolsäure $C_2N_2S(S.CH_2.CO_2H)_2$. Beim Ansäuern der Salze scheidet sich gewöhnliche Isopersulfocyansäure aus. — $K.C_2HN_2S_3 + H_2O$. *B.* Beim Digeriren von Isopersulfocyansäure, in geringem Ueberschuss, mit alkoholischem Kali. — Gelbe Krystalle. — $Ba.C_2N_2S_3 + 4H_2O$. *D.* Man digerirt gelinde 100 g krystallisirtes Barythydrat mit 50 g rohem Xanthanwasserstoff und 300 g Wasser, bis sich der ausgeschiedene Schwefel gelöst hat, koncentrirt auf dem Wasserbade und presst die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse ab. — Mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. In Lösung ziemlich unbeständig. — $Pb.\bar{A}$. Gelber Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelbweifser Niederschlag.

Diäthylester $C_6H_{10}N_2S_3 = C_2N_2S_3(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Kalisalz mit C_2H_5J und Alkohol (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 379). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechendes Oel. Siedet im Vakuum unzersetzt gegen 190°. Spec. Gew. = 1,2544 bei 18°. Sehr langsam flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 200° nicht angegriffen. Unverändert löslich in starker Salzsäure. Liefert, mit Salzsäure im Rohr erhitzt, NH_3, H_2S, $C_2H_5.SH$ und Aethylpolysulfide. Mit alkoholischem KSH entstehen persulfocyansaures Kalium und $C_2H_5.SH$.

Persulfocyanglykolsäure $C_6H_6N_2S_3O_4 = C_2N_2S(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) neutralem normalen persulfocyansauren Kalium und (2 Mol.) Natriumchloracetat (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 381). Man digerirt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit Salzsäure. — Lange Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 177° unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. — $Ca.C_6H_4N_2S_3O_4 + 3^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Lange Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A} + H_2O$. Undeutliche, schwer lösliche Krystalle. — $Cd.\bar{A}$. Schwer lösliche, kleine Prismen. — $Cu.\bar{A} + 6\,(?)\,H_2O$. Schwer lösliche, blaue Nadeln.

Chrysean $C_4H_5N_3S_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine koncentrirte, wässerige Cyankaliumlösung (WALLACH, *B.* 7, 902). $4KCN + 5H_2S = C_4H_5N_3S_2 + 2K_2S + NH_4.HS$. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisirt. — Goldglänzende, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Reagirt neutral; verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Fichtenholz, in die salz- oder schwefelsaure Lösung getaucht, färbt sich sofort roth. Die wässerige Lösung des Chryseans giebt mit Eisenchlorid, beim Erwärmen, eine schwarze Fällung; mit $AgNO_3$ einen hochrothen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Zerfällt, beim Digeriren mit Wasser und HgO, in H_2S und Blausäure. Salpetrige Säure erzeugt einen rothen, schwer löslichen Körper.

Verbindung $C_8H_{18}N_4S_4O$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_3 auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 7, 474). — Feine, weiße Nadeln.

Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$. *B.* Gleiche Moleküle Chloralhydrat und Rhodanammonium werden zusammengeschmolzen und, sobald die Masse sich braun färbt, abgekühlt, mit kaltem Wasser gewaschen und das Unlösliche mit heißem Alkohol (von 90%) ausgezogen (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 18, 430). $2C_2Cl_3HO + 2NH_4SCN = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 2H_2O$. — Lange, farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 180°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure, unter Bildung von NH_3 und Chloral. Die alkoholische Lösung röthet sich nicht mit Eisenchlorid. Durch Jod oder Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

Thionylcyanid $C_2N_2SO = SO(CN)_2$. *B.* Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt heftig auf Cyansilber ein. Man zieht das Produkt mit Aether aus (GAUHE, *A.* 143, 264). — Lange Nadeln. Spec. Gew. = 1,44 bei 18°. Schmilzt bei 70° und sublimirt in Blättchen. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

Selencyanwasserstoff CNSeH. Die Selencyanmetalle entsprechen den Metallrhodaniden. Analog den letzteren entstehen sie durch Anlagern von Selen an Cyanmetalle (CROOKES, *A.* 78, 177). — Die freie Säure lässt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S darstellen. Sie ist sehr unbeständig und nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese reagirt sehr sauer, löst Eisen und Zink, zerlegt Carbonate, lässt sich aber selbst im Vakuum nicht koncentriren. Säuren scheiden sofort Selen aus. HCNSe = HCN + Se (Unterschied und Trennung des Selens vom Schwefel). Mit Eisenchlorid giebt Selencyankalium keine rothe Färbung, sondern es scheidet sich sofort Selen aus. Leitet man langsam Chlor in eine wässerige, ziemlich koncentrirte Lösung von KCNSe, so scheidet sich zunächst das Salz $C_3N_3Se_4.K$ ab, das durch mehr Chlor in $C_2N_2Se_3$ umgewandelt wird. Zugleich fällt etwas von der Verbindung C_2N_2Se (s. S. 1289) aus (VERNEUIL, *Bl.* 46, 193; vgl. KYPKE, NEGER, *A.* 115, 207). I. $16CNSeK + 14Cl + 3H_2O = 5C_2N_2Se_3 + K_2SeO_3 + 6CNH + 14KCl$. — II. $4CNSeK + Cl_4 = C_2N_2Se_3 + C_2N_2Se + 4KCl$. Jod scheidet aus einer Lösung von CNSeK die Verbindung $C_3N_3Se_4K$ ab.

Salze: CAMERON, DAVY, *J.* 1881, 295. — $NH_4.SeCN$. *D.* Aus KSeCN und $(NH_4)_2SO_4$, in Gegenwart von Alkohol (CAMERON, DAVY). — KSeCN. *D.* Frisch gefälltes Selen wird in Cyankalium gelöst, ein Gehalt an KCNO durch Kochen entfernt und das Selencyankalium durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Sehr zerfließliche Nadeln. Reagirt stark alkalisch. — $KSeCN + HgCl_2$. Weißer Niederschlag. — $KSeCN + HgBr_2$. Lange, flache, glänzende, prismatische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $KSeCN + HgJ_2$. Dünne Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — $KSeCN + Hg_2(SCN)_2$. Lange Prismen. — $Hg_2(SeCN)_2$. Olivengrüner Niederschlag, erhalten aus KSeCN und $Hg_2(NO_3)_2$ (CAMERON, DAVY). — $Hg(SeCN)_2$. Wird durch Versetzen von Quecksilberacetat mit KSeCN als verfilzte Masse erhalten, die sich sehr schwer in kaltem Wasser löst, aber leicht in KCN, KSCN und KSeCN. — $Hg(SeCN)_2 + KSeCN$. Lange, prismatische, sechsseitige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Hg(SeCN)_2 + HgCl_2$. *D.* Beim Versetzen von KSeCN mit überschüssigem Sublimat (CROOKES, *A.* 78, 182). — Gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Pb(SeCN)_2$. Citronengelbe Nadeln, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES). — $2KSeCN + Pt(SeCN)_4$. *D.* Aus KCNSe und Platinchlorid (CLARKE, *B.* 11, 1325). Fast schwarze Schuppen, im durchfallenden Lichte fast granatroth. Spec. Gew. = 3,377 bei 10,2°. Löslich in Alkohol. — AgSeCN. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser,

fast unlöslich in NH_3 und in kalten, verdünnten Säuren (CROOKES). — KSeCN + AuSeCN (?). *B.* Aus $AuCl_3$ und KSeCN (CLARKE). — Sehr unbeständige, dunkelrothe Prismen.

Methylselencyanid $C_2H_3SeN = CH_3.Se.CN$. *B.* Aus KSeCN und CH_3J (STOLTE, *B.* 19, 1577). — Intensiv, widerwärtig riechendes Oel. Siedep.: 158°.

Allylselencyanid $C_4H_5NSe = C_3H_5.SeCN$ (?). *B.* Aus Allyljodid und KSeCN (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Höchst widrig riechendes Oel.

Methylenselencyanid $C_3H_2N_2Se_2 = CH_2(SeCN)_2$. *B.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Selencyankalium (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Färbt sich, durch Abscheidung von Selen, erst gelb, dann roth. Wird von Salpetersäure in eine Säure $[CH_2(SeO_3H)_2?]$ übergeführt, die ein schwerlösliches Baryumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

Aethylenselencyanid $C_4H_4N_2Se_2 = C_2H_4(SeCN)_2$. *B.* Aus Aethylenbromid und alkoholischem KSeCN (PROSKAUER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128° (PR.); 138° (HAGELBERG, *B.* 23, 1092). Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich unzersetzt in starker Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure $C_2H_4(SeO_3H)_2$ über. Alkoholisches Kali erzeugt Aethylendiselenid.

Selencyanide $C_5H_6N_2Se_2$. a. ***Trimethylenselencyanid*** $CH_2(CH_2.SeCN)_2$. Widrig riechende, glänzende Würfel oder Nadeln. Schmelzp.: 51° (HAGELBERG, *B.* 23, 1090).

b. ***Propylenselencyanid*** $CH_3.CH(SeCN).CH_2.SeCN$. Krystalle. Schmelzp. 66° (HAGELBERG).

Selencyanursäuretrimethylester $C_6H_9N_3Se_3 = (CN.Se.CH_3)_3$. *B.* Man stellt aus Cyanurchlorid und Na_2Se das Salz $(CNSeNa)_3$ dar und behandelt dieses mit CH_3J (STOLTE, *B.* 19, 1578). — Schmelzp.: 174°. Löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit wässerigem NH_3 in $CH_3.SeH$ und Melamin zerlegt.

Selencyan $(CNSe)_2$ (?). *B.* Beim Eintragen von AgCN in eine Lösung von Selenbromür in CS_2 (SCHNEIDER, *Z.* 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft roth und entwickelt Blausäure.

Derselbe Körper (?) entsteht auch aus SeO_2 und wasserfreier Blausäure (+ Essigsäureanhydrid) bei 100° (HINSBERG, *A.* 260, 43).

Selentricyanid $C_2N_2Se_3$. *B.* Man leitet einen chlorhaltigen Luftstrom auf die Oberfläche einer 10procentigen wässerigen Lösung von CNSeK (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 328). — Gelbe, starkglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). 100 Thle. kaltes Chloroform lösen 0,2 Thle.; nicht viel leichter löslich in kaltem Alkohol, Aether und CS_2. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt, rasch von heifsem. $2C_2N_2Se_3 + 2H_2O = 4CNH + SeO_2 + Se_5$. In Gegenwart von $CaCO_3$ bewirkt Wasser folgende Zersetzung: $2C_2N_2Se_3 + 2H_2O = 4CNSeH + SeO_2 + Se$. Mit Kalilauge entstehen CNSeK, K_2SeO_3 und freies Selen. Beim Erhitzen der Verbindung $C_2N_2Se_3$ im Salzbade, im Vakuum, sublimirt der Körper C_2N_2Se, während ein Körper $C_3N_3HSe_3$ (?) zurückbleibt. Verbindet sich mit CNSeK zu Perselenocyankalium $C_3N_3Se_4.K$.

Verbindung C_2N_2Se. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von je 10 g Selentricyanid $C_2N_2Se_3$, im Vakuum, im Salzbade (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 337). Man reinigt das Produkt durch Sublimiren, im Vakuum, bei 40—45°. — Tafeln. Riecht nach Jodcyan; bewirkt Niefsen. Sehr wenig löslich in kaltem $CHCl_3$ und CS_2, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch kochendes Wasser zersetzt: $2C_2N_2Se + 2H_2O = 4CNH + SeO_2 + Se$. Durch kaltes Wasser entstehen CO_2, CNH, $C_2N_2Se_3$, $NH_4.CN$, $CNSe.NH_4$ und SeO_2.

Perselenocyankalium $C_3N_3Se_4.K + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von chlorhaltiger Luft in eine wässerige Lösung (von 10%) von KSeCN (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 343). Leitet man zu lange Chlor ein, so entsteht $C_2N_2Se_3$. Entsteht auch beim Vermischen einer Lösung von $C_2N_2Se_3$ in $CHCl_3$ mit einer alkoholischen Lösung von CNSeK (VERNEUIL). — Hellrothe Krystalle. Sehr unbeständig; wird durch Wasser sofort in Selen und K.SeCN zerlegt. Unlöslich in CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Wird durch Alkohol in Selen und die Verbindung $C_3N_3Se_3.K$ zerlegt. Zerfällt bei 120° in KSeCN, Selen und Cyan. — Das analoge Salz $C_3N_3Se_4.NH_4 + H_2O$ entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. $NH_4.SeCN$ in 5 Thle. Wasser (VERNEUIL).

Verbindung $(C_3N_3Se_4.K + H_2O)_6 + CNJ$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Jod in KJ in eine 10procentige, wässerige Lösung von KSeCN (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 356). Entsteht auch aus Isobutylenbromid und KSeCN (HAGELBERG, *B.* 23, 1091). — Rothe Krystalle. Unlöslich in Aether.

Säure $C_3N_3Se_3H$. — $NH_4.C_3N_3Se_3 + H_2O$. *B.* Bei 10stündigem Kochen der Verbindung $C_2N_2Se_3$ mit feuchtem Aether (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 351). — Braunrothe Krystalle.

— $C_3N_3Se_3.K$. *B.* Beim Uebergiefsen der Verbindung $C_3N_3Se_4.K$ mit absolutem Alkohol scheidet sich Selen aus, während $C_3N_3Se_3.K$ in Lösung geht und durch Verdunsten der Lösung im Vakuum erhalten werden kann (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 348). — Grofse, braune Krystalle. Löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser sofort zersetzt in CNSeK, $C_2N_2Se_3$ und C_2N_2Se. Zerfällt, beim Erhitzen, in Selen und KSeCN.

3. Carbamid (**Harnstoff**) $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$. *V.* Im Harn aller Säugethiere, besonders in dem der Fleischfresser. Menschenharn enthält 2—3% Harnstoff; die in 24 Stunden im Harn ausgeschiedene Menge Harnstoff beträgt etwa 30 g. Im Harn der pflanzenfressenden Vögel fehlt der Harnstoff, im Harn der fleischfressenden Vögel ist etwas Harnstoff enthalten. Jedenfalls enthält der Harn der Fledermäuse Harnstoff; in den eingetrockneten Excrementen der ägyptischen Fledermäuse fand POPP (*A.* 151, 351) 77,8% Harnstoff und nur $1^1/_4$% Harnsäure. Harnstoff findet sich in sämmtlichen Organen der Plagiostomen (STÄDELER, *J.* 1858, 550; 1859, 611), besonders im Blute des Haifisches (SCHRÖDER, *H.* 14, 587). Im Blute des Menschen und der Säugethiere; im Chylus und der Lymphe verschiedener Säugethiere (Gehalt des Blutes, Chylus und der Lymphe an Harnstoff: WÜRTZ, *J.* 1859, 612; POISSEUILLE, GOBLEY, *J.* 1859, 612); in der Glasfeuchtigkeit des Auges (MILLON, *A.* 66, 128; WÖHLER, *A.* 66, 128); im menschlichen Fruchtwasser (WÖHLER, *A.* 58, 98); im Schweifse; im Speichel (RABUTEAU, *J.* 1873, 877). In der Kuhmilch (BOUCHARDAT, QUEVENNE); aus acht Liter Molken erhielt LEFORT (*Z.* 1866, 190) 1,5 g Harnstoff; VOGEL, (*J.* 1867, 932) 0,56 g. Gehalt verschiedener Organe u. s. w. an Harnstoff: PICARD, *J.* 1878, 994—995. — *B.* Da Harnstoff identisch mit dem Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er, wie überhaupt Säureamide, bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorkohlenoxyd (NATANSON, *A.* 98, 289; BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58); beim Erhitzen von Kohlensäurediäthylester mit Ammoniak auf 180° (NATANSON). Beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283) oder bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen, wässerigen Lösung dieses Salzes, unter beständigem Wechsel des Stromes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 22, 481). Bei der Elektrolyse von konc. wässerigem Ammoniak mit Elektroden aus Gaskohle (MILLOT, *Bl.* 46, 243). Beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniak und CO_2 durch ein kaum zum Glühen erhitztes Rohr, offenbar infolge von zunächst gebildeter Cyansäure (DEXTER, *Am.* 4, 35). $NH_3 + CO_2 = CNOH + H_2O$ und $CNOH + NH_3 = CO(NH_2)_2$. Leitet man CO_2 und NH_3 über erhitzte Soda oder Potasche, so entstehen, in der That, cyansaure Alkalien. (Etwas Alkalicyanat entsteht übrigens auch beim Ueberleiten blos von NH_3 über Soda) (DEXTER). Aus carbaminthiolsaurem Ammoniak $[NH_2.CO.S.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S]$ durch Erhitzen oder durch Schütteln mit $PbCO_3$ und Wasser. Cyansaures Ammoniak wandelt sich, beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung, in Harnstoff um (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 12, 266 [1828]). Beim Behandeln von Cyankalium mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (BAUDRIMONT, *J.* 1880, 393). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure fällt salpetersaurer Harnstoff aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *A.* 78, 230). $CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$. Auch durch Behandeln mit 50procentiger Schwefelsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Behandeln von, mit viel NH_3 versetztem, Knallkupfer mit Schwefelwasserstoff (GLADSTONE, *A.* 66, 2). $C(NO_2)Cu.CN + H_2S = CH_2(NO_2).CN + CuS$ und $CH_2(NO_2).CN + 2NH_3 + H_2S = CO(NH_2)_2 + NH_4.CNS + H_2O$. Beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd (WILLIAMSON, *Grh.* 1, 404). $C_2O_2(NH_2)_2 + HgO = CO(NH_2)_2 + CO_2 + Hg$. Beim Ueberleiten eines Ammoniak- und Benzoldämpfe (oder Acetylen) haltigen Luftstromes über hellroth glühenden Platindraht entstehen Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat und Ammoniumcyanat, das sofort in Harnstoff übergeht (HERROUN, *Soc.* 39, 471). Harnstoff erscheint stets als letztes Umwandlungs- und Oxydationsprodukt der Harnsäure. Guanin giebt, beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben anderen Produkten, Harnstoff (STRECKER, *A.* 118, 159). Guanidin zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in NH_3 und Harnstoff (BAUMANN, *B.* 6, 1376). $CH_5N_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3$. Auch beim Kochen von Kreatin (s. d.) mit Baryt entsteht, neben anderen Produkten, Harnstoff. — *D.* 1. Aus Harn. Der Harn wird stark eingedunstet, dann mit starker Salpetersäure gefällt. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch $KMnO_4$ und zerlegt den beim Erkalten auskrystallisirenden salpetersauren Harnstoff mit $BaCO_3$. Man verdampft das Gemisch zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff, durch starken Alkohol, aus. Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffes gelingt sehr gut, wenn man ihn zur Darstellung von Salpetersäure benutzt, d. h. ihn mit Alkohol und Salpetersäure destillirt (MILLON, *A. ch.* [2] 8, 235). — Oder: man erhitzt den rohen salpetersauren Harnstoff mit $^1/_2$ Thl. H_2O und $^1/_{10}$ Thl. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes Kaliumchlorat ein (ROUSSIN, *J.* 1859, 612). — Auch kann man den Harn vorher entfärben durch Zusatz von salpetersaurem Kupferoxydammoniak und ihn dann eindampfen (DE

Luna, *J.* 1860, 580). — Nach Berzelius (*P.* 18, 84) wird der Harn im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und sättigt sie bei 50° mit Oxalsäure. Den auskrystallisirten oxalsauren Harnstoff entfärbt man durch Thierkohle und zerlegt ihn dann durch $CaCO_3$. — 2. Aus Kaliumcyanat. Man versetzt Kaliumcyanat mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Nach Williams (*Z.* 1868, 352) wendet man besser Bleicyanat und Ammoniumsulfat an. — 3. Aus Kohlensäureester. Man leitet einen raschen Strom von trocknem Ammoniakgas in auf 100° erhitztes Diphenylcarbonat ein und giefst die erhaltene Schmelze in heifses Wasser. Nach dem Erkalten hebt man die wässerige Lösung vom Phenol ab und verdunstet sie. Der auskrystallisirte Harnstoff wird mit Alkohol gewaschen (Hentschel, *B.* 17, 1287). — 4. Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man, in der Kälte, koncentrirtes wässeriges Ammoniak mit COS und schüttelt die Lösung mit, in Wasser vertheiltem, Bleiweifs. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Harnstoff (Schmidt, *B.* 10, 193). $COS + 2NH_3 = NH_2.COS.NH_4 = NH_2.CO.NH_2 + H_2S$.

Lange, quadratische Säulen; tetragonale Krystalle (Lehmann, *J.* 1882, 369). Schmelzpunkt: 132° (Liubawin, *B.* 3, 305). Sublimirt, im Vakuum, fast unzersetzt (Bourgeois, *Bl.* [3] 7, 45). Spec. Gew. = 1,30 (Boedeker, *J.* 1860, 17); = 1,323 (Schröder, *B.* 12, 562). Verbrennungswärme für 1 g = 2,530 Cal. (Berthelot, Petit, *Bl.* [3] 3, 329). Molek. Verbrennungswärme = 152,2 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 44, 380). Lösungswärme für 1 g = 61,318 Cal. (Rubner, *J.* 1884, 59). Sehr leicht löslich in Wasser. Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 21,8 Thle. Harnstoff, 100 Thle. Alkohol 5,06 Thle. (Lobry, *Ph. Ch.* 10, 784). Unlöslich in $CHCl_3$ (Schröder, *Fr.* 22, 138). Zerfällt beim Erhitzen wesentlich in NH_3 und Cyanursäure; daneben entstehen Biuret und Melanurensäure. Aehnlich verläuft die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Harnstoff, bei der Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, NH_3 und Melanurensäure gebildet werden (Weltzien, *A.* 107, 219). Geht, beim Erwärmen mit Natrium oder beim Glühen mit CaO, in Cyanamid über. Trocknes Chlor, in geschmolzenen Harnstoff geleitet, erzeugt Cyanursäure, NH_3, NH_4Cl und Stickstoff (Würtz, *A.* 64, 307). Brom wirkt glatt nach der Gleichung: $6CH_4N_2O + 9Br = 2(CNHO)_3 + 3NH_4Br + 6HBr + N_3$ (Smolka, *M.* 8, 67). Natriumhypochlorit (oder Hypobromit) oder salpetrige Säure zerlegen den Harnstoff in CO_2, Stickstoff und Wasser. $CO(NH_2)_2 + 3NaClO = Na_2CO_3 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl$; — $CO(NH_2)_2 + 2NHO_2 = CO_2 + N_4 + 3H_2O$. Harnstoffnitrat wird von höchst koncentrirter Salpetersäure nach folgender Gleichung zersetzt: $CO(NH_2)_2.HNO_3 + HNO_3 = CO_2 + N_2O + NH_4.NO_3 + H_2O$ (Franchimont, *R.* 2, 96; 3, 219). Harnstoff entwickelt mit wässerigem Kali, in der Kälte, kein Ammoniak; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich in CO_2 und NH_3. Dieselbe Spaltung geht rasch vor sich, wenn man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt. Verdünnte, kalte Mineralsäuren zerlegen den Harnstoff rascher als eine äquivalente Menge Natronlauge (Berthelot, André, *A. ch.* [6] 11, 318). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen, im zugeschmolzenen Rohr, werden Carbaminsäureester gebildet. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) KOH und Alkohol, im Rohr auf 100°, erfolgt Spaltung in Kaliumcyanat und NH_3 (A. Haller, *A. ch.* [6] 9, 276; Emich, *M.* 10, 331). $CO(NH_2)_2 + KOH = KCNO + NH_3 + H_2O$. Ebenso verhalten sich die Alkylderivate des Harnstoffes. Harnstoff zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol und CS_2 auf 100°, in CO_2 und Rhodanammonium (Fleury, *A.* 123, 144). $2CO(NH_2)_2 + CS_2 = CO_2 + 2NH_4.SCN$. Schwefelkohlenstoff und Harnstoff setzen sich bei 110° um in COS und Rhodanammonium (Ladenburg, *B.* 1, 273); auch bei Gegenwart von Alkohol entstehen wesentlich dieselben Produkte (Ladenburg, *B.* 2, 271). Chlorthioameisensäureisoamylester $ClCO.SC_5H_{11}$ erzeugt mit Harnstoff Thioallophansäureisoamylester. Erwärmt man Harnstoff mit P_2S_5 und giebt dann Wasser zum Produkt, so entsteht ein Körper $C_2H_8N_3PS_2O_2$ (s. Thioallophansäure). Beim Kochen von Harnstoff mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetamid und Diacetamid (Hofmann, *B.* 14, 2733). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Aceton auf 110—140° entstehen s-Trimethylpyridin $C_8H_{11}N$ und eine Base $C_{16}H_{19}N$ (?) (Riehm, *A.* 238, 21). Liefert mit Zinkäthyl die Verbindung $N_2(CO)H_2.Zn$, welche mit Wasser Harnstoff regenerirt (Gal, *Bl.* 39, 648). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Aminosäuren entstehen, unter Entwickelung von NH_3, sogenannte Uramidosäuren. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäure entstehen Acetylenharnstoff $C_2H_2(CH_2N_2O)_2$ und Dichloräthylidenharnstoff $CH_2.N_2O:CH.CHCl_2$. Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und bei 100° nur sehr langsam auf Harnstoff ein; angesäuertes Kaliumpermanganat reagirt bei 100° sehr lebhaft und entwickelt zwei Volume CO_2 auf je 1 Volum Stickstoff (Béchamp, *J.* 1856, 696). Eine angesäuerte $^1/_{100}$ Normalchamäleon-

lösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (TIEMANN, PREUSSE, *B.* 12, 1915; vgl. LANGBEIN, *J.* 1868, 294).

Der Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen. Gegen Säuren verhält er sich wie eine einwerthige Base. Der Wasserstoff in den Amidgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Mit Aldehyden verbindet sich der Harnstoff direkt und unter Wasserabscheidung.

Tabellen für das spec. Gewicht von Harnstofflösungen: SCHMIDT, *Fr.* 1, 242.

Nachweis von Harnstoff. Die koncentrirte wässerige Harnstofflösung giebt mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallisirte Niederschläge. Mit Oxalsäure ist die Fällung eine vollständige, wenn man den Harnstoff in Fuselöl löst und mit einer Lösung von Oxalsäure in Fuselöl (oder Aether) fällt (BRÜCKE, *M.* 3, 195). — Uebergießt man ein Harnstoffkryställchen mit einem Tropfen fast koncentrirter, wässeriger Furfurollösung und fügt sogleich einen Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu, so entsteht sehr rasch eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, *B.* 10, 774). Man verdampft eine alkoholische Harnstofflösung mit etwas überschüssigem o-Nitrobenzaldehyd zur Trockne, wäscht den Rückstand zwei- bis dreimal mit warmem Alkohol und erhitzt den Rückstand mit einer Lösung von salzsaurem Phenplhydrazin und 5—10 Tropfen Schwefelsäure (von 10%) zum Sieden. In Gegenwart von Harnstoff wird sich die Flüssigkeit röthen LÜDY, *M.* 10, 310). — Nachweis unter dem Mikroskop (Unterscheidung von $NH_4.NO_3$): SCHRÖDER, *Fr*, 22, 138.

Quantitative Bestimmungen des Harnstoffes. 1. Nach BUNSEN (*A.* 65, 875). Man erhitzt Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im Rohr auf 220—240° und wägt das gebildete Baryumcarbonat. — Soll diese Methode auf Harn angewendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass auch andere Harnbestandtheile (Kreatinin, Allantoïn, Harnsäure u. s. w.) bei dieser Reaktion Ammoniumcarbonat, resp. $BaCO_3$ liefern. Es genügt daher nicht, das Baryumcarbonat zu wägen, man muss auch das gebildete Ammoniak bestimmen, und nur, wenn auf 1 Mol. CO_2 2 Mol. NH_3 erhalten werden, entspricht das Resultat genau dem Gehalte an Harnstoff. — Man vermischt gleiche Volume Harn und alkalischer Chlorbaryumlösung (gesättigte, wässerige Chlorbaryumlösung mit 15—20 ccm 30procentiger Natronlauge pro Liter), filtrirt nach einigen Minuten und titrirt 15 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normalsäurelösung, während andere 15 ccm sofort in ein Rohr eingeschlossen und vier Stunden lang auf 220—230° erhitzt werden. Dann wird das gebildete Baryumcarbonat abfiltrirt, im Filtrate das freie Alkali mit Säurelösung titrirt (der Alkaligehalt darf sich bei reinem Harnstoff nicht geändert haben) und dann das in Lösung befindliche Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Baryumcarbonat wird gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt, durch Zerlegen mit Salzsäure. Hierbei überzeugt man sich, ob ungelöstes Baryumsulfat zurückbleibt. In der salzsauren Lösung des Barytniederschlages ist dann noch auf Oxalsäure zu prüfen (E. SALKOWSKI, *B.* 9, 719). — Man vermischt 2,5 ccm Harn mit 2,5 ccm gesättigter Chlorbaryumlösung, die vorher mit 5% Barythydrat versetzt ist, und 75 ccm Aetheralkohol (2 Thle. Alkohol von 90% und 1 Thl. Aether). Nach 24stündigem Stehen wird abgesaugt, der Niederschlag mit 50 ccm Aetheralkohol gewaschen und das Filtrat mit etwas gebrannter Magnesia bei höchstens 55° auf 20 ccm verdunstet. Die resultirende Flüssigkeit erhitzt man auf dem Wasserbade mit 10 ccm Vitriolöl, verdünnt dann mit Wasser, destillirt mit überschüssiger Natronlauge und fängt das entweichende NH_3 in $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4 auf (MÖRNER, SJÖQUIST, *Fr.* 30, 389; BÖDTKER, *H.* 17, 146).

Bemerkungen zu der Methode von BUNSEN: SCHULTZEN, NENCKI, *Fr.* 11, 326; TRESKIN, *Fr.* 11, 327; PFLÜGER, BOHLAND, *Fr.* 25, 599; BOHLAND, *Fr.* 28, 128.

Verfahren von PFLÜGER und BLEIBTREU: *Fr.* 28, 377.

2. Gasometrisch. Man übergießt den Harn mit bromirter Natronlauge (100 g NaOH gelöst in 250 ccm Wasser und dazu 25 g Brom) (KNOP, *Fr.* 9, 226) und fängt den entwickelten Stickstoff über Wasser auf. Apparat hierzu: HÜFNER, *J. pr.* [2] 3, 1; EYKMAN, *R.* 3, 125. — Fehlerquellen: SCHLEICH, *J. pr.* [2] 10, 263. (Im Harn entwickeln auch andere Bestandtheile mit NaBrO Stickstoff. Harnsäure entwickelt 47,8%, Kreatinin 37,4% des Gesammtstickstoffes: FALCK, *Fr.* 21, 300). Trotzdem ergiebt dies Verfahren mit NaBrO bei Harnstoffbestimmungen im Harn stets ein zu kleines Resultat, gegenüber den Bestimmungen mit HgO. Genaue Resultate erhält man nur bei Anwendung reinen Harnstoffes. Durch Zusatz von Glykose und besonders von Acetessigsäureäthylester (JACOBI) kann das Deficit im Harn verkleinert werden. Wendet man stets einprocentige Harnstofflösungen an, so lässt sich der Harngehalt (im Harn) durch folgende Formel berechnen:

$$h = \frac{v.b - b_1}{760\ (1 + a.t)} \cdot \frac{1}{354,3},$$

wo v = das abgelesene Volumen Stickstoff bei der Temperatur t^0 und dem Barometerstand b bedeutet; b_1 = Tension des Wasserdampfes; α = der Ausdehnungskoëfficient 0,00366. Enthält der Harn mehr als 1 % Harnstoff, was durch einen vorläufigen Versuch ermittelt wird, so ist derselbe entsprechend zu verdünnen (Hüfner, *H.* 1, 350; Jacobi, *Fr.* 24, 307; vgl. Falck, *J. Th.* 1881, 100; Quinquaud, *Fr.* 21, 605; Arnold, *Fr.* 21, 606). Nach Duggan (*Am.* 4, 47) übergiefst man die Harnstofflösung mit Natronlauge (1 Thl. NaOH, 5 Thle. H_2O) und stellt ein Röhrchen mit Brom (1 ccm auf 20 ccm Natronlauge) hinein. Durch Umschütteln giefst man das Brom in die Natronlauge. Auf diese Weise werden etwa 99,4 % des Harnstoffes zersetzt, während das Knop'sche Verfahren nur 92 % liefert. Das Gewicht des gefundenen Stickstoffes mit 2,143 multiplicirt, giebt die Menge des Harnstoffes. Nach Fenton (*B.* 11, 1263) sollen mit Natriumhypochlorit genauere Resultate erhalten werden, als mit Natriumhypobromit. Nur darf das Hypochlorit kein freies Alkali enthalten, sondern Alkalicarbonat. Bei Gegenwart freien Alkalis entsteht nämlich Cyanat: $2CO(NH_2)_2 + 3NaClO + 2NaOH = N_2 + 2NaCNO + 3NaCl + 5H_2O$. Hamburger (*R.* 2, 188) erhält völlig übereinstimmende Resultate durch Versetzen der Harnstofflösung mit überschüssigem Natriumhypobromit (80 g NaOH gelöst in 1 l Wasser, dazu 20 ccm Brom). Der Ueberschuss an Hypobromit wird durch überschüssige Arsenigsäurelösung (19,8 g As_2O_3 und 10,6 g Na_2CO_3 im Liter) entfernt und die überschüssige arsenige Säure durch Jodlösung (12,7 g Jod, gelöst in KJ, im Liter) gemessen. Man ermittelt zunächst das Verhältniss der Hypobromitlösung zur arsenigen Säure und stellt dann den Titer durch Anwendung einer Harnstofflösung von bekanntem Gehalt fest.

3. Nach Liebig (*A.* 85, 289). Aus einer verdünnten Harnstofflösung (Harn) wird durch verdünnte Quecksilbernitratlösung aller Harnstoff gefällt. Der Niederschlag enthält auf 1 Mol. Harnstoff zwei Atome Quecksilber. Um den Moment der völligen Ausfällung zu bestimmen, versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Sodalösung. Solange noch Harnstoff in Lösung ist, bildet sich ein weifser Niederschlag; ist aller Harnstoff ausgefällt, so erzeugt Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz. Theoretisch genügen zum Ausfällen von 1 Thl. Harnstoff 7,2 Thle. HgO; die Endreaktion (gelber Niederschlag mit Soda) tritt aber erst ein, wenn auf 1 Thl. Harnstoff 7,72 Thle. HgO verbraucht sind. Als Normallösung benutzt man eine Lösung von 71,48 g Quecksilber oder von 77,2 g HgO in Salpetersäure, verdünnt auf 1 l. Oder man wägt 96,855 g Sublimat ab, fällt mit verdünnter Natronlauge und löst das gefällte Oxyd, nach dem Waschen, in der nöthigen Menge Salpetersäure. Die Lösung wird auf 1 l verdünnt. Jeder Cubikcentimeter der Quecksilberlösung entspricht dann 10 mg Harnstoff. — Da Phosphorsäure stets im Harn vorkommt, und dieselbe mit Quecksilbernitrat ebenfalls eine Fällung erzeugt, so muss sie zunächst entfernt werden. 40 ccm Harnstoff werden mit 20 ccm Barytlösung (1 Vol. Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigtes Aetzbarytwasser) versetzt, der Niederschlag durch ein trockenes Filter filtrirt und vom Filtrat 15 ccm (= 10 ccm Harn) zum Titriren verwendet. (Enthält der Harn viel Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat, so muss natürlich ein gröfseres Volumen Barytlösung zugesetzt werden.) Enthält der Harn mehr als 2 % Harnstoff, so ergiebt die Titrirung ein zu geringes Resultat, nnd muss daher der Harn zuvor entsprechend verdünnt werden. (Die erste Titrirung ist dann nur als Vorversuch zu betrachten.) Enthält der Harn weniger als 2 % Harnstoff, so giebt die Titrirung ein etwas zu hohes Resultat. Man zieht dann von der Summe der verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 0,1 ccm für je 5 ccm Quecksilberlösung, die man weniger als 30 ccm verbraucht, ab. (Beispiel: 15 ccm Harn verbrauchten 25 ccm Quecksilberlösung, also 5 ccm weniger als 30 ccm, demnach korrigirter Quecksilberverbrauch = 25,0—0,1 = 24,9 ccm). Nach Pflüger (*Fr.* 19, 378) ist diese Korrektion ungenau und wird von ihm durch ein anderes Verfahren ermittelt, das aber, nach Hamburger (*R.* 2, 181), zu ungenauen Resultaten führt, vgl. auch: Pfeiffer, *Fr.* 24, 475. Korrektion veranlasst durch den Procentgehalt der Lösung an Harnstoff: Luzzatto, *G.* 14, 251. — Enthält der Harn Kochsalz (1—1½ %), so setzt dieses sich mit Quecksilbernitrat um in Salpeter und Sublimat: Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung nicht. Es muss daher das Chlor vorher ausgefällt werden. zu diesem Zweck ermittelt man den Chlorgehalt des Harns durch Titriren mit Silberlösung (29,075 g $AgNO_3$ im Liter), setzt zu dem mit Barytlösung vermischten, filtrirten und mit HNO_3 angesäuerten Harn die erforderliche Menge Silberlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Harnstoff mit Quecksilberlösung. Oder man verfährt nach der Vorschrift von Rautenberg (*A.* 133, 55). — Einen Gehalt des Harns an Albumin entfernt man durch Erhitzen des mit Essigsäure angesäuerten Harns. Kommt im Harn Ammoniumcarbonat vor (Zersetzungsprodukt des Harnstoffes), so versetzt man denselben mit Barytlösung und erwärmt, bis alles NH_3 entweicht. Specielleres über Harnstoffbestimmung siehe: Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harns.

Die Harnstoffbestimmung (im Harn) nach Liebig, giebt nur angenäherte Resultate

(BRAUN, *Fr.* 24, 297; BOHLAND, *Fr.* 24, 298). Genauer ist es, den Gesammtstickstoff des Harns als NH_3 zu bestimmen (BOHLAND).

4. Man zerlegt den Harnstoff durch KNO_2 und verdünnte H_2SO_4 und leitet das entweichende Gas in titrirtes Kalkwasser. Der überschüssige Kalk wird durch Oxalsäure titrirt (CAMPANI, *G.* 17, 137).

Verbindungen des Harnstoffes mit Mineralsäuren. $2CH_4N_2O.HCl$. Zerfliefsliche Blätter (DESSAIGNES, *J.* 1854, 677). — $CH_4N_2O.HCl$. Sehr zerfliefsliche, blätterige Massen. Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in HCl und freien Harnstoff (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* 25, 506). Zerfällt, beim Erhitzen, in Salmiak und Cyanursäure. — $CH_4N_2O.NHO_3$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 729). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in koncentrirter Salpetersäure. Entwickelt bei 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickoxydul und hinterlässt Ammoniumnitrat, neben unzersetztem salpetersaurem Harnstoff. $4(CH_4N_2O.NHO_3) = 2CO_2 + N_2O + 2CH_4N_2O + 3NH_4.NO_3$ (PELOUZE, *A.* 44, 106). Daneben entsteht wenig Cyanursäure (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). — $CH_4N_2O.H_3PO_4$. Rhombische Krystalle (LEHMANN, *J.* 1866, 722). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt, beim Erhitzen, CO_2 und NH_3 und hinterlässt Metaphosphorsäure. Wird von $MgSO_4$ und $AgNO_3$, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt (BIRNBAUM, SCHMELTZER, *Z.* 1869, 207). — $3CH_4N_2O.2H_3PO_4$. Wurde zufällig erhalten. Krystalle. Zerfällt leicht in Harnstoff und die einfachsaure Verbindung. Die wässerige Lösung scheidet, beim Erwärmen, Cyanursäure ab (BIRNBAUM, SCHMELTZER). — $(CH_4N_2O)_2.H_2SiFl_6$. Kleine, rhombische, sehr zerfliefsliche Krystalle (KNOP, *J.* 1858, 148); — $(CH_4N_2O)_4.H_2SiFl_6$. Krystalle, wenig löslich in absolutem Alkohol (KNOP).

Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren: HLASIWETZ, *J.* 1856, 698; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 656. — Trichlormethylsulfinsaurer Harnstoff $CH_4N_2O + CCl_3.SO_2$. *B.* Beim Einleiten von (nicht zu viel) Salzsäuregas in die Lösung von 2,25 g Harnstoff und 9 g trichlormethylsulfinsaurem Ammoniak in 30 ccm absolutem Alkohol (MACGOWAN, *Soc.* 51, 668). Man verdunstet die vom NH_4Cl abfiltrirte Lösung. — Undeutliche, dünne Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 90—100°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. HNO_3 fällt Harnstoffnitrat. — Trichloressigsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$. Tafeln (aus absolutem Alkohol) (CLERMONT, *J.* 1873, 536). — Oxalsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Monokline Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1866, 376). Löslich in 23 Thln. Wasser von 15° und in 60,5 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei 16° (BERZELIUS). Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3 und hinterlässt Cyanursäure. — $CH_4N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Harnstoff (LIUBAWIN, *A. Spl.* 8, 83). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heifsem. — Malonsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_3H_4O_4$. Krystalle. Molek.-Verbrennungswärme = 356,3 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 294). — Bernsteinsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_6O_4$. Monokline Säulen (L.). Schmelzp.: 145° (H.). — Fumarsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L.). — Maleïnsaurer Harnstoff: a. $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Säulen (L.). — b. $CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Kurze, dicke, monokline Säulen (L.). — Aepfelsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_4H_6O_5$. Sechsseitige, monokline Tafeln (L.). — Weinsaurer Harnstoff: a. $2CH_4N_2O.C_4H_6O_6$. Sechsseitige, rhombische Prismen (L.). — b. $CH_4N_2O.2C_4H_6O_6$ (H.). — Citronensaurer Harnstoff: a. $CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Krystalle (H.). — b. $2CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Sechsseitige, trikline Säulen (L.). — Pyromykursaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_7H_7NO_4$. *V.* Tritt im Harn von mit Fleisch gefütterten Hunden auf, denen man Furfurol eingegeben hat (JAFFÉ, CAHN, *B.* 20, 2313). — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer in Aether. Wird, durch Erwärmen mit $BaCO_3$, in die Komponenten zerlegt. — Cyanursaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_3N_3H_3O_3$. *B.* Aus Harnstoff und Cyanursäure (KODWEISS, *P.* 19, 11; WIEDEMANN, *A.* 68, 326). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Harnstoff (WELTZIEN, *A.* 132, 220). — Sehr kleine, monokline Nadeln. Entwickelt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 160°, zwei Atome Stickstoff als NH_3 (HERZIG, *M.* 2, 412). — Harnstoff verbindet sich mit Pikrinsäure (s. d.).

Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen: NEUBAUER, KERNER, A. 101, 337; WERTHER, *J. pr.* 35, 5. — $NH_4Cl.CH_4N_2O$. Quadratische Tafeln oder Nadeln. Zerfliefslich. Wird von reinem Wasser theilweise zersetzt (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). — $2(NH_4Cl.CH_4N_2O) + CH_4N_2O.HCl$. *B.* Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit oder in Chlorkalklösung (BECKMANN, *A.* 91, 367). — Grofse Blätter. Löslich in Aetheralkohol. — $NaCl.CH_4N_2O + H_2O$. Schiefe, rhombische Säulen. Zerfliefslich. Schmelzp.: 60—70°. Durch absoluten Alkohol wird der Verbindung Harnstoff entzogen. (W.). — $NaNO_3.CH_4N_2O + H_2O$. Lange Prismen (W.). — $Mg(NO_3)_2.4CH_4N_2O$ (W.). —

$Ca(NO_3)_2.6CH_4N_2O$ (W.). — $ZnCl_2.2CH_4N_2O$. Sehr zerfliefsliche Krystalle (N., K.). — $CdCl_2.CH_4N_2O$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (N., K.). — $HgO.CH_4N_2O$. *D.* Durch Eintragen von HgO in eine heifse Harnstofflösung (DESSAIGNES, *A.* 82, 232). — Pulver oder Krusten (LIEBIG, *A.* 85, 289). — $3HgO.2CH_4N_2O$. *D.* Durch Fällen von $HgCl_2$ mit einer Lösung von Harnstoff und Kali (LIEBIG). — Der dicke, weifse, gelatinöse Niederschlag wandelt sich beim Kochen mit Wasser, in ein gelbes, körniges Pulver um, das beim Trocknen röthlichgelb wird. — $2HgO.CH_4N_2O$. *D.* Durch Fällen von $Hg(NO_3)_2$ mit einer alkalischen Harnstofflösung. Der etwas gelatinöse weifse Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen Pulver (LIEBIG). — $HgCl_2.CH_4N_2O$. Platte Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. Leichter löslich in siedendem, absolutem Alkohol. Giebt mit überschüssiger Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). — $Hg(NO_3)_2.(CH_4N_2O)_2.HgO$. *D.* Beim Eingiefsen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine, mit etwas HNO_3 versetzte, mäfsig verdünnte Lösung von $Hg(NO_3)_2$ (LIEBIG). — Krystallinische Krusten. Wird durch kochendes Wasser zersetzt. — $Hg(NO_3)_2.(CH_4N_2O)_2.2HgO$. *D.* Versetzt man eine Harnstofflösung mit einer verdünnten Lösung von Quecksilbernitrat, solange sich noch ein Niederschlag bildet, und lässt den Brei bei 40—50° stehen, so verwandelt sich der Niederschlag in sechsseitige Blättchen (LIEBIG). — Das Salz wurde nur gemengt erhalten mit den anderen Quecksilberverbindungen. — $Hg(NO_3)_2.(CH_4N_2O)_2.3HgO$. *B.* Durch Fällungen sehr verdünnter Lösungen von Harnstoff und Quecksilbernitrat (LIEBIG). — Körniges Pulver. Auf der Bildung dieses Niederschlages beruht das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung. — Harnstoffchromoxyd (W. SELL, *J.* 1882, 381). Harnstoff und Chromchlorid verbinden sich, unter Erwärmen, beim Zusammenreiben. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um, so erhält man das Chromat $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(Cr_2O_7)_3 + 3H_2O$ in glänzenden, olivengrünen Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. — Die freie Base reagirt stark alkalisch und wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als hellgrüner Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen mit Wasser in Harnstoff und $Cr(OH)_3$ zerfällt. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2Cl_6 + 6H_2O$. *D.* Aus dem Chromat mit $PbCl_2$. — Leicht löslich in heifsem Wasser. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(PtCl_6)_3 + 2H_2O$. Lange, grüne, seideglänzende Nadeln. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(NO_3)_6$. Lange, dunkelgrüne Prismen. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(SO_4)_3 + 10H_2O$. Kurze, dunkelgrüne Prismen. — Verbindung $6CH_4N_2O.CrCl(Cr_2O_7) + H_2O$ u. A.: SELL, *B.* 22 [2] 500. — $CuCl_2.2CH_4N_2O$. Kleine blaue Krystalle. Löst sich in Wasser unter Abscheidung eines weifslichen Pulvers (N., K.). — $CH_2N_2O.Ag_2$. *B.* Durch Auflösen von frischgefälltem Silberoxyd in Harnstoff (LIEBIG, *A.* 85, 293); durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und $AgNO_3$ mit Natron (MULDER, *B.* 6, 1019). — Der anfangs gallertige Niederschlag wird beim Stehen konsistenter. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in NH_3. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Harnstoff und Silberoxyd. — $CH_2.N_2OAg_2.J_2$. Grünliche Masse (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 1554). Sehr unbeständig. — $AgNO_3.CH_4N_2O$. Grofse, schiefrhombische Säulen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Bildung von Silbercyanat (W.). — $CH_4N_2O.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Orangerothe Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $2CH_4N_2O + HCl.AuCl_3$. Gelbe, feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether (HEINTZ, *A.* 202, 264). — $PdCl_2.2CH_4N_2O$. *B.* Beim Fällen von Harnstoff mit säurefreiem Palladiumchlorür (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 469). — Bräunlichgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in koncentrirter Harnstofflösung (Trennung des Palladiums vom Platin). — $(CH_4N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Zerfliefsliche, gelbe Tafeln. Aeufserst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether (HEINTZ, *A.* 198, 91).

Aminoderivate des Harnstoffs.

Harnstoff und Aethylcarbonimid $C_7H_{14}N_4O_3 = 2C_2H_5.N.CO + CH_4N_2O$. *B.* Aus Aethylcarbonimid und Harnstoff bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 509). — Seideglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3, CO_2 und Aethylamin.

Vielleicht gehört hierher auch der **Körper** $C_{13}H_{25}N_5O_4$, den GAUTIER (*J.* 1868, 647) bei der Oxydation von Isopropionitril $C_2H_5.NC$ mit Silberoxyd erhielt. Derselbe ist krystallinisch, siedet über 200° und löst sich in Wasser und Alkohol.

Methylsemicarbazid $C_2H_7N_3O = NH_2.CO.NH.NH.CH_3$. *B.* Aus Methylhydrazinsulfat und CONK (BRÜNING, *A.* 253, 11). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylsemicarbazid $C_3H_9N_3O = NH_2.CO.N_2H_2(C_2H_5)$. *D.* Man erhitzt koncentrirte wässerige Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethylhydrazin $N_2H_2(C_2H_5).HCl$ zum Kochen, lässt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus

(E. Fischer, *A.* 199, 284). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und in koncentrirten Alkalien. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt HgO und Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

a-Diäthylsemicarbazid $C_5H_{13}N_3O = NH_2.CO.NH.N(C_2H_5)_2$. *B.* Rohes Diäthylhydrazin wird mit HCl neutralisirt und die Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanat zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gewinnt man durch Zusatz von festem Aetzkali (E. Fischer, *A.* 199, 312). — Feine lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether und in koncentrirten Alkalien. Reducirt, selbst beim Kochen, nur sehr langsam Fehling'sche Lösung. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Nitrosodiäthylsemicarbazid $C_5H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.N(NO).N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Diäthylsemicarbazid in 2,5 g Schwefelsäure (von 20%) und 10 g Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit (Fischer). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen total zerstört. Noch leichter wirkt verdünnte Kalilauge ein, welche momentan Zersetzung in CO_2, NH_3, Diäthylamin und Stickoxydul bewirkt.

Hydroxylharnstoff $CH_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH.OH$. *B.* Aus Cyansäure und Hydroxylamin (Dresler, Stein, *A.* 150, 242). $NH_3O + CNHO = CH_4N_2O_2$. — *D.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in 2—3 Vol. absoluten Alkohols, kühlt auf —10° bis —15° ab, setzt allmählich eine koncentrirte wässerige Lösung von Kaliumcyanat hinzu und filtrirt vom Salpeter ab. Zum Filtrat setzt man Aether und, wenn dadurch eine wässerige Schicht und keine Krystalle ausfallen, noch absoluten Alkohol hinzu. Man filtrirt, verdunstet den Aether bei gelinder Wärme und krystallisirt den Hydroxylharnstoff aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt bei längerem Schmelzen in CO_2, NH_3 und Harnstoff. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt, bei Siedehitze, Quecksilberoxyd zu Metall. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen, oder auf Zusatz von Säuren, verschwindet. Wird von Säuren schon in der Kälte zersetzt.

Verbindungen mit Basen: Hodges, *A.* 182, 214. — $K.CH_3N_2O_2 + CH_4N_2O_2$. *B.* Durch Fällen einer Lösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. — $2(C_2H_3O_2.Pb.CH_3N_2O_2) + CH_4N_2O_2$. *B.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker. — Kleine Krystalle. — $4(Cu.CH_2N_2O_2) + C_2H_4O_2$. Dunkelolivengrüner Niederschlag.

Findet die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin nicht in der Kälte statt, so wird wenig oder gar kein Hydroxylaminharnstoff gebildet, sondern gewöhnlicher Harnstoff, Hydroxylbiuret und ein Salz $K.C_4H_9N_6O_6$ (Dresler, Stein, *A.* 150, 248).

Hydroxylbiuret $C_2H_5N_3O_3 = NH_3O + 2CNHO$. *D.* Nicht sehr koncentrirte Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat werden vermischt, mit Alkohol gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade koncentrirt. Durch Aether wird, aus dem Rückstande, eine ölige Schicht abgeschieden. Die ätherische Schicht hebt man ab, destillirt den Aether zum Theil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure. — Mikroskopische, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Silberlösung, beim Erwärmen, einen weifsen, flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reducirt. Reducirt HgO und Fehling'sche Lösung. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure, schon in der Kälte, in Hydroxylharnstoff. CO_2 und Ammoniak. $C_2H_5N_3O_3 = CH_4N_2O + CNOH$. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Giebt mit CuO ein hellgrünes, in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz.

Salz: $K.C_4H_9N_6O_6$. Wurde einmal aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten, als das alkoholische Filtrat von Salpeter nicht sofort mit Aether gefällt wurde, sondern eine Nacht über, bei Sommerwärme, gestanden hatte (Dresler, Stein). — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (von 90%). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung.

Substituirte Harnstoffe. 1. Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen. Die alkylirten Harnstoffe entstehen: a. durch Umwandlung der cyansauren Salze der Alkoholbasen in der Wärme. $CNHO.(NH_2)C_2H_5 = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. (Bei den Darstellungen verwendet man Kaliumcyanat und das Sulfat der entsprechenden Base). — b. Durch direkte Vereinigung von Alkylcarbonimiden CO.NR mit Ammoniak oder Alkohol-

basen. $CO.NC_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(C_2H_5).CO.NH(CH_3)$. Beide Reaktionen gelingen aber nur mit primären oder sekundären Alkoholbasen. — c. Bei der Einwirkung von Wasser auf Alkylcarbonimide. $2CO.NC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5$ und $C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5 = CO(NH.C_2H_5)_2$. Manche Alkylcarbonimide liefern sogar bei der Einwirkung von Kali substituirte Harnstoffe, anstatt dadurch in CO_2 und eine Alkoholbase zu zerfallen. — d. Bei der Einwirkung von $CO.Cl_2$ auf Imidbasen. $2NH(CH_3)_2 + CO.Cl_2 = CO[N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$. — Die substituirten Harnstoffe mit einem aromatischen Alkoholradikal entstehen sehr leicht beim Erhizen von Harnstoffen mit aromatischen Basen: $2C_6H_5.NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3$. Sogar Aminosäuren verbinden sich in dieser Weise mit Harnstoff: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3$. — Die alkylirten Harnstoffe sind, mit Ausnahme der tetrasubstituirten Derivate $CO(NR_2)_2$, fest. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls ab. Die zwei- und dreifach alkylirten Harnstoffe $[N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5...]$ verflüchtigen sich unzersetzt; die anderen zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von NH_3, Cyanursäure u. s. w. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in CO_2 und NH_3, resp. Alkoholbasen. Sekundäre Harnstoffe von der Form $CO(NH.R)_2$ geben mit salpetriger Säure Nitrosoderivate $NHR.CO.N(NO)R$. Unsymmetrische, sekundäre Harnstoffe $NH_2.CO.NR_2$ zerfallen, beim Kochen mit Säureanhydriden, in Cyanursäure und dialkylirte Säureamide. $NH_2.CO.N(CH_3)_2 + (C_2H_3O)_2O = CNHO + C_2H_3O.N(CH_3)_2 + C_2H_3O.OH$. Primäre und sekundäre Harnstoffe $(CO.N_2H_3R$ und $CO.N_2H_2R_2)$ verbinden sich mit Säuren (HNO_3), die tertiären $CO.N_2HR_3$ und quaternären $CO.N_2R_4$ nicht. Harnstoffderivate mit Alkohol- oder Säureradikalen entwickeln, mit höchst konc. HNO_3 mehr oder weniger leicht und schon in der Kälte, ein Gemisch aus 1 Vol. CO_2 und 2 Vol. N_2O, sobald die Radikale eine offene Kette bilden. Ringförmig geschlossene Harnstoffderivate wie $C_2H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CO$, $CO\langle{NH \atop NH}\rangle CO$, Hydantoin u. s. w. entwickeln mit HNO_3 kein Gas; die Salpetersäure wirkt in diesem Falle oft nitrirend (FRANCHIMONT, *R.* 6, 218).

Alkylirte Harnstoffe: WÜRTZ, *Répert. chimie pure* [1862] 4, 199.

Terminologie der Harnstoffderivate. Man bezeichnet die Säurederivate des Harnstoffes als **Ureïde**. **Diureïde** leiten sich von zwei Mol. Harnstoff ab. Die beiden Stickstoffatome des Harnstoffes werden durch a und b unterschieden. Man nennt zunächst das kohlenstoffreichere Radikal und zwar das Säureradikal vor dem Alkoholradikal.

$NH_2.CO.N(CH_3).C_2H_5$ — **aa-Aethylmethylharnstoff**

$NH(CH_3).CO.NH.C_2H_5$ — **ab-Aethylmethylharnstoff**

$CO\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO}$ — **ab-Aethyloylureïd**

$CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH_2$ — **ab-Propandioylureïd.**

Harnstoffderivate mit einem Säurereste bezeichnet man als Ureïnsäuren, resp. Ureïdsäuren, je nachdem es sich um den Rest einer ein- oder zweibasischen Säure handelt.

$NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ — Ureïnäthansäure

$NH_2.CO.NH.CO.CO_2H$ — Ureïdäthansäure

$NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ — a-Methylureïn-a-Aethansäure

$NH_2.CO.NH.CO.CO.NH_2$ — Ureïdäthanamid.

Methylharnstoff, Methylureïd $C_2H_6N_2O = NH_2.CO.NH(CH_3)$. *B.* Aus NH_3 und Methylcarbonimid (WÜRTZ). Kaffeïn zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$, in Methylharnstoff und Dimethylalloxan (E. FISCHER, *A.* 215, 257). Entsteht, neben Methyloxaminsäure, beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ (s. Kaffeïn) mit rothem Blutlaugensalz und Alkali. Ebenso entstehen aus Theobromin: Methylharnstoff und Methylalloxan. Beim Behandeln von Kaffolin mit HJ; beim Erwärmen von Kaffursäure mit Bleiessiglösung (E. FISCHER). — *D.* Man erhitzt Methylacetylharnstoff mit koncentrirter Salpetersäure zum Sieden (HOFMANN, *B.* 14, 2734). — Prismen. Schmelzp.: 102° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Cyanursäuredimethylester (Schmelzp.: 222°), NH_3 und Methylamin. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von CO_2, N_2O, NH_3, $NH_2.CH_3$ und Methylnitrat (FRANCHIMONT, *R.* 3, 220). — $C_2H_6N_2O.NHO_3$. Schmelzp.: 126—128° (FRANCHIMONT, *R.* 3, 220). — Das **Oxalat** ist ein krystallinischer Niederschlag.

Nitrosomethylharnstoff $C_2H_5N_3O_2 = NH_2.CO.N(NO).CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer kalten wässerigen Lösung von salpetersaurem Methylharnstoff mit Natriumnitrit (BRÜNING, *A.* 253, 6). — Gelbliche Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 123—124° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether.

Dimethylharnstoff $C_3H_8N_2O$. a. ***ab-Dimethylharnstoff*** $CO(NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Methylamin und $CH_3.NCO$ oder bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf Methylcarbonimid (WÜRTZ). — Schmelzp.: 99,5—102,5°; Siedep.: 268—273° (kor.). Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von CO_2, N_2O und $NH_2.CH_3$ (FRANCHIMONT, *R.* 3, 222). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Zerfliefsliche Krystalle.

b. ***aa-Dimethylharnstoff*** $NH_2.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Kaliumcyanat und Dimethylaminsulfat (FRANCHIMONT, *R.* 2, 129; 3, 222). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 180°. Schmeckt sehr süfs. Wenig löslich in kaltem Alkohol; sehr wenig in Aether. Liefert mit koncentrirter HNO_3: Nitromethylamin und CO_2. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen Cyanursäure und Dimethylacetamid (ZANDE, *R.* 8, 233). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 101° (FR.). — Oxalat $C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Tafeln. Zersetzt sich bei 105° (ZANDE, *R.* 8, 224).

Trimethylharnstoff $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Methylcarbonimid und Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 226). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 232,5° (kor.) bei 764,5 mm. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether und Benzol. Liefert mit höchst koncentrirter Salpetersäure: CO_2, $NH_2(CH_3)$ und Nitrodimethylamin.

Tetramethylharnstoff $C_5H_{12}N_2O = CO[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Benzollösung von überschüssigem Dimethylamin (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1164). — Flüssig. Siedep.: 177,5° (i. D.) bei 766 mm; spec. Gew. = 0,972 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 3, 229). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit höchst koncentrirter HNO_3: CO_2, Dimethylamin und Nitrodimethylamin.

Aethylharnstoff $C_3H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Aethylcarbonimid und NH_3, oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat (WÜRTZ; LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 11). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 92°. Spec. Gew. = 1,213 bei 18° (LEUCKART). Mol.-Verbrennungswärme = 471,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 78). Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, $CHCl_3$, siedendem Benzol und CS_2. Unlöslich in absolutem Aether (L.). Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und wenig Aethylamin und hinterlässt einen Rückstand von Cyanursäurediäthylester. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Aethylharnstoff mit $AgNO_3$ hinterbleibt Silbercyanat (L.). Zerfällt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) KOH und absol. Alkohol, in CNOK, NH_3 und $C_2H_5.NH_2$ [A. HALLER, *A. ch.* [6] 9, 278). Zerfällt, mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit, in Alkohol, Stickstoff und CO_2. — $(C_3H_7N_2O)_2Hg$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (L.). — — $2C_3H_8N_2O.HCl$ (L.). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Wird nur aus sehr koncentrirten Lösungen von Aethylharnstoff durch HNO_3 gefällt. Schmilzt unter 60° (L.). — $2C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4$. Tafeln.

Diäthylharnstoff $C_5H_{12}N_2O$. a. ***ab-Diäthylharnstoff*** $CO(NH.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylcarbonimid u. s. w. (WÜRTZ). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Aethylcarbonimid (LIMPRICHT, HABICH, *A.* 109, 105). $C_8H_{17}N_3O_2 = C_2H_5.NCO + C_5H_{12}N_2O$. — Primen. Schmelzp.: 112,5° (W.); 106° (L., H.); 107,5—110° (ZOTTA, *A.* 179, 102). Siedep.: 263° (kor.) (W.). Spec. Gew = 1,0415 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Absorbirt Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsaures Aethylcarbonimid zerfällt (L., H.). — $C_5H_{12}N_2O.HNO_3$. Sehr zerfliefsliche Prismen.

Nitrosodiäthylharnstoff $C_5H_{11}N_3O_2 = NH(C_2H_5).CO.N(NO)C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylharnstoff (ZOTTA, *A.* 179, 192). — *D.* Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 35 g H_2SO_4, kühlt ab und setzt allmählich die theoretische Menge $NaNO_2$ hinzu. Der meiste Nitrosoharnstoff fällt als rothgelbes Oel aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Tafeln. Schmelzp.: 5°. Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich schon unter 100° heftig unter Bildung von Aethylcarbonimid, Stickstoff und Aethylen. $C_5H_{11}N_3O_2 = C_2H_5.NCO + N_2 + C_2H_4 + H_2O$. Kalilauge wirkt heftig ein. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

s-**Diäthylsemicarbazid** $C_5H_{13}N_3O = NH(C_2H_5).CO.N(NH_2).C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, glatt in CO_2, Aethylamin und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$. — $C_5H_{13}N_3O.HCl$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

b. ***aa-Diäthylharnstoff*** $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, *A.* 119, 360). — Krystalle. Schmelzp.: 70° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 122); 74°

(ZANDE, *R.* 8, 226). Zerfliefslich. 100 Thle. Aether lösen bei 22° 2,61 Thle. und bei 26° 3,52 Thle. (Z.). Sehr leicht löslich in Benzol, Ligroïn und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) KOH und absol. Alkohol, in KCNO und $NH_2.(C_2H_5)_2$ (HALLER, *A. ch.* [6] 9, 280). — Oxalat $2C_5H_{12}N_2O + C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei 122° (Z.).

Triäthylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Aethylcarbonimid und Diäthylamin (WÜRTZ). Entsteht nicht aus Triäthylamin und Cyansäuredampf (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 63° (H.); Siedep.: 223° (kor.) (H.), 235° (W.). Verbindet sich nicht mit Säuren; giebt auch keine Doppelsalze mit Platin- oder Goldchlorid.

Teträthylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = CO[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroïn (MICHLER, *B.* 8, 1664). Aus Chlorformyldiäthylamid $Cl.CO.N(C_2H_5)_2$ und Diäthylamin (WALLACH, *A.* 214, 275). Entsteht nicht aus Kaliumcyanat und Teträthyliumsulfat $[N(C_2H_5)_4]_2SO_4$ (BRÜNING, *A.* 104, 201); kann auch nicht durch Anlagern von Triäthylamin an Aethylcarbonimid gebildet werden (HOFMANN, *J.* 1862, 335). — Flüssig. Siedep.: 205° (M.); 210—215° (W.). Riecht pfefferminzartig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar.

ab-**Methyläthylharnstoff** $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Methylamin und Aethylcarbonimid (WÜRTZ). — Schmelzp.: 52—53°. Siedep.: 266—268°. Beim Erhitzen von Aethylcarbaminsäureester mit Methylamin auf 200° entsteht ein Methyläthylharnstoff, der sehr zerfliefsliche, lange Nadeln bildet, bei 105° schmilzt, sich leicht in Alkohol, aber gar nicht in absolutem Alkohol löst. Durch Erhitzen von Methylcarbaminsäureester $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit (in Holzgeist gelöstem) Aethylamin entsteht ein schwieriger krystallinischer Methyläthylharnstoff, der bei 75° schmilzt. Nach öfterem Erhitzen schmelzen beide Harnstoffe bei 92—112° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 359).

Propylharnstoff $C_4H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_3H_7$. Schmelzp.: 107° (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 102).

2,3-Dibrompropylharnstoff $C_4H_8Br_2N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte, wässerige Lösung von Allylharnstoff (ANDREASCH, *M.* 5, 38). Die ausgeschiedene Verbindung wird abgesogen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Aus $\beta\gamma$-Dibrompropylaminhydrochlorid und KCNO (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3038). — Dünne Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 109° (A.); 111,5° (PAAL, *B.* 24, 4253). Schwer löslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$, leicht in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt. Setzt sich beim Kochen mit Wasser um in Brompropylenharnstoffhydrobromid $CO(NH)_2.C_3H_5Br + HBr$.

Dipropylharnstoff $C_7H_{16}N_2O$. a. aa-***Derivat*** $NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$. Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76° (ZANDE, *R.* 8, 229). Aeufserst löslich. Schmelzp.: 57° (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 103). $C_7H_{16}N_2O.2HNO_3$. — Oxalat $(C_7H_{16}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmelzpunkt: 103°.

b. ab-***Derivat*** $NH(C_3H_7).CO.NH(C_3H_7)$. Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 105° (HECHT, *B.* 23, 285); Siedep.: 255° (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 104).

Diisopropylharnstoff $C_7H_{16}N_2O$. a. ***Symmetrischer*** ab-$CO[NH.CH(CH_3)_2]_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (HOFMANN, *B.* 15, 756). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

b. ***Unsymmetrischer*** aa-$NH_2.CO.N[CH(CH_3)_2]_2$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 103° (ZANDE, *R.* 8, 231). — $C_7H_{16}N_2O.HNO_3$. Schmelzp.: 79°. — Oxalat $(C_7H_{16}N_2O)_2C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 111°.

Isobutylpseudobutylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = C(CH_3)_3.NH.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $CO.N.C(CH_3)_3$ und Isobutylamin (BRAUNER, *B.* 12, 1875). — Schmelzp.: 163°.

Dipseudobutylharnstoff $CO.NH[C(CH_3)_3]_2$. Schmelzp.: 242° (BRAUNER, *B.* 12, 1875).

Amylharnstoffe $C_6H_{14}N_2O$. a. ***Isoamylharnstoff*** $NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Strahlige Krystalle. Schmelzp.: 89—91° (CUSTER, *B.* 12, 1330). — Schwer löslich in Wasser. Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser.

Für einen (unreinen?) Isoamylharnstoff hat WÜRTZ (*A.* 139, 330) den Schmelzpunkt 120° angegeben; von demselben löste sich 1 Thl. in 28,1 Thl. Wasser von 27°.

b. ***Amylharnstoff mit tertiärem Amyl*** $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmilzt gegen 151° (WÜRTZ, *A.* 139, 328). 1 Thl. löst sich in 79,3 Thln. Wasser von 27°. Verbindet sich mit Salpetersäure; erwärmt man aber den Körper mit starker Salpetersäure, so wird gewöhnlicher Harnstoff gebildet.

2,2-Dimethopropylharnstoff $NH_2.CO.NH.CH_2.C(CH_3)_3$. Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 145° (FREUND, LENZE, *B.* 23, 2867; 24, 2157). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroïn.

ab-Diamylharnstoffe $C_{11}H_{24}N_2O$. a. ***Diisoamylharnstoff*** $CO.[NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Nadeln. Schmelzp.: 37—39°; Siedep.: 270° (CUSTER, *B.* 12, 1331). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. ***Mit tertiärem Amyl*** $CO.[NH.C(CH_3)_2.C_2H_5]_2$. *B.* Tertiäramylcarbonimid $CO.N.C_5H_{11}$ zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge, nicht in CO_2 und Amylamin, sondern liefert Diamylharnstoff (WÜRTZ, *A.* 139, 330). — Nadeln. Sehr flüchtig. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3.

Triisoamylharnstoff $C_{16}H_{34}N_2O = N(C_5H_{11})_2.CO.NH(C_5H_{11})$. *B.* Aus Isoamylcarbonimid und Diisoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1331). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 260°.

Tetraisoamylharnstoff $C_{21}H_{44}N_2O = CO[N(C_5H_{11})_2]_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf eine ätherische Lösung von Diisoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1332). $ClCO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$ und $N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = CO[N(C_5H_{11})_2]_2 + C_2H_5(OH)$. — Dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruche. Siedep.: 240—241°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexylharnstoff $C_7H_{16}N_2O$. a. ***Normalhexylharnstoff*** $NH_2.CO.NH.C_6H_{13}$. Lange, dünne Blättter. Schmelzp.: 109,5° (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 [2] 637).

b. ***Pseudohexylharnstoff, 1-Methopentylharnstoff*** $NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 127° (CHYDENIUS, *Z.* 1867, 382). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

c. ***2-Aethobutylharnstoff*** $NH_2.CO.NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2$. Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 116,5° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 193). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol.

Normalheptylharnstoff $C_8H_{18}N_2O = NH_2.CO.NH.C_7H_{15}$. Schmelzp.: 110—111° (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* 25 [2] 636).

Nonylharnstoff $C_{10}H_{22}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{13}$. Vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 92° (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3358).

Septdekylharnstoff $C_{18}H_{38}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{17}H_{35})$. Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Alkohol (TURPIN, *B.* 21, 2491).

ab-Diseptdekylharnstoff $C_{35}H_{72}N_2O = CO(NH.C_{17}H_{35})_2$. *B.* Aus Diseptdekylthioharnstoff und HgO (TURPIN, *B.* 21, 2491). — Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in Alkohol.

Allylharnstoff $C_4H_8N_2O = NH_2.CO.NH(CH_2.CH:CH_2)$. *B.* Aus Allylcarbonimid und NH_3 (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 299). Beim Kochen von Oxallylthiosinamin mit Silbernitrat (MALY, *Z.* 1869, 261). $CS.N_2H(C_3H_5).C_2O_2 + 3H_2O + 4AgNO_3 = NH_2.CO.NH.C_3H_5 + Ag_2C_2O_4 + 4HNO_3 + Ag_2S$. Aus Kaliumcyanat und Allylaminsulfat (ANDREASCH, *M.* 5, 36). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silberlösung, unter Zusatz von Barytwasser, so dass die Lösung immer sauer bleibt (ANDREASCH). — Nadeln. Schmelzp.: 85° (A.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, in Propylenpseudoharnstoff über. — $C_4H_8N_2O.HNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren (ANDREASCH).

Propylenpseudoharnstoff $C_4H_8N_2O = \left.\begin{matrix}CH_3.CH.O\\CH_2.NH\end{matrix}\right\rangle C:NH$. B. Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 100° von (1 g) Allylharnstoff mit (5 ccm) rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 22, 2990). Aus β-Brompropylaminhydrobromid und K.CNO (HIRSCH, *B.* 23, 966). — $(C_4H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — Pikrat $C_4H_8N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185—186° (G.).

ab-Diallylharnstoff (Sinapolin) $C_7H_{12}N_2O = CO(NH.CH_2.CH:CH_2)_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Allylsenföl mit Bleioxydhydrat (SIMON, *P.* 50, 377), oder mit Barytwasser (WILL, *A.* 52, 27). $CS.N.C_3H_5 + PbO = PbS + CO.NC_3H_5$ und $2CO.N(C_3H_5) + H_2O = CO_2 + CO(NH.C_3H_5)_2$. Beim Erwärmen von Allylcarbonimid mit Wasser (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). — Blättchen. Schmelzp.: 100° (W.). Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Absorbirt trockenes Salzsäuregas unter Bildung der dickflüssigen Verbindung $C_7H_{12}N_2O.HCl$, die, beim Vermischen mit Wasser, einen Theil des Sinapolins abscheidet.

ab-Aethylallylharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_2H_5)$. Prismen (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300).

Camphelylharnstoff $C_{10}H_{20}N_2O = NH_2.CO.NH.C_9H_{17}$. *B.* Aus Camphelylcarbonimid und NH_3 (ERRERA, *G.* 22 [1] 220). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und Benzol.

ab-Dicamphelylharnstoff $C_{19}H_{36}N_2O = CO(NH.C_9H_{17})_2$. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 220—221° (ERRERA). Sublimirt leicht. Wenig löslich in Alkohol.

ab-Camphelylcampholylharnstoff $C_{20}H_{38}N_2O = NH(C_9H_{17}).CO.NH.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Campholamin $C_{10}H_{19}.NH_2$ und Camphelylcarbonimid $C_9H_{17}.N.CO$ (ERRERA, *G.* 22 [2] 113). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether.

Tetramethylenmethylharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Eindampfen von Tetramethylenmethylaminhydrochlorid $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH.CH_2.NH_2.HCl$, in wässeriger Lösung, mit KCNO (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2698). — Lange, schuppige Nadeln. Etwas löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 116°.

2. Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradikalen. **ab-Aethylenharnstoff** $C_3H_6N_2O = C_2H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO$. *B.* Aus Aethylendiamin und Diäthylcarbonat bei 180° (E. FISCHER, KOCH, *A.* 232, 227). — Nadeln. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, schwer in Aether.

ab-Dinitroäthylenharnstoff $C_3H_4N_4O_5 = C_2H_4\langle{}^{N(NO_2)}_{N(NO_2)}\rangle CO$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Aethylenharnstoff in 5 Thln. höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 16). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Kleine Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Schwer löslich selbst in kochendem, absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in 1 Mol. CO_2 und Aethylendinitrodiamin.

Aethylenpseudoharnstoff $C_3H_6N_2O = {}^{CH_2.O}_{CH_2.NH}\rangle C:NH$ (?). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen der wässerigen Lösung von β-Bromäthylaminhydrobromid $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$ mit KCNO (GABRIEL, *B.* 22, 1150). — $(C_3H_6N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_3H_6N_2O.HCl.AuCl_3$. Orangefarbene Blättchen. — Pikrat $C_3H_6N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186—188°.

Aethylendiharnstoff $C_4H_{10}N_4O_2 = (NH_2.CO.NH)_2.C_2H_4$. *B.* Aus salzsaurem Aethylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD, *A.* 119, 349). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Säuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Nur mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser zersetzt wird. — Giebt, selbst in grofser Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine weifse, käsige Fällung.

$(C_4H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelbe Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $C_4H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen.

Aethylendiäthylharnstoff $C_8H_{18}N_4O_2$. a. aa¹-***Harnstoff*** $C_2H_4[N(C_2H_5).CO.NH_2]_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem Diäthyläthylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD). — Platte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 124°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Diäthyläthylendiaminsalz. — $(C_8H_{18}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser.

b. bb¹-***Harnstoff*** $C_2H_4(NH.CO.NH.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylendiamin und Aethylcarbonimid (VOLHARD). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Aethylamin und Aethylendiamin. — Verbindet sich nicht mit Säuren und giebt auch kein Platindoppelsalz.

Derivate $C_4H_8N_2O$. a. ***Trimethylenharnstoff*** $CH_2\langle{}^{CH_2.NH}_{CH_2.NH}\rangle CO$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 180° von 74 Thln. Trimethylendiamin mit 118 Thln. Diäthylcarbonat (E. FISCHER, KOCH, *A.* 232, 224). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 260°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

b. ***Trimethylenpseudoharnstoff*** $CH_2\langle{}^{CH_2.O}_{CH_2.N}\rangle C.NH_2$ (?). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von γ-Brompropylaminhydrobromid mit KCON (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 95). — Pikrat $C_4H_8N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 200°.

Brompropylenharnstoff $C_4H_7BrN_2O = CO\left\langle{NH \atop NH}\right\rangle C_3H_5Br$ (?). *B.* Das Hydrobromid dieses Körpers entsteht, durch Umlagerung, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Dibrompropylharnstoff (ANDREASCH, *M.* 5, 40). $NH_2.CO.NH.C_3H_5Br_2 = C_4H_7BrN_2O.HBr$. Aus dem Hydrobromid erhält man den freien Brompropylenharnstoff durch Versetzen desselben mit (1 Mol.) Kali. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem mit stark alkalischer Reaktion. Löslich in Alkohol, in siedendem $CHCl_3$ oder Benzol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $AgNO_3$ und durch $HgCl_2$ gefällt. — $C_4H_7BrN_2O.HCl$. Wird aus dem Hydrobromid mit AgCl bereitet. Seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_4H_7BrN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_4H_7BrN_2O.HBr$. Nadeln oder trimetrische Säulen. Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether.

Trimethylendiharnstoff $C_5H_{12}N_4O_2 = CH_2(CH_2.NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem Trimethylendiamin und Silbercyanat (FISCHER, KOCH, *A.* 232, 226). — Nadeln. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Harnstoffderivate mit Säureradikalen. Dieselben entstehen durch Behandeln von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden. Es gelingt nicht, mehr als ein Säureradikal direkt einzuführen. Höher substituirte Harnstoffe resultiren nur auf anderem Wege, z. B. bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Säureamide. $COCl_2 + 2C_2H_3O.NH_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$. Harnstoffderivate mit einem Alkohol- und einem Säureradikal entstehen 1. bei der Einwirkung von Säurechloriden auf alkylirte Harnstoffe; 2. beim Versetzen von (2 Mol.) der Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Brom und Kali (s. Methylacetylharnstoff). $2CH_3.CO.NH_2 + 2Br = C_4H_8N_2O_2 + 2HBr$. Vermuthlich werden sich Säurederivate des Harnstoffes auch darstellen lassen aus Säureamiden und Alkylcarbonimiden, wenigstens gelingt diese Reaktion (in der aromatischen Reihe) sehr leicht mit Phenylcarbonimid. $C_6H_5.N.CO + C_2H_3O.NH.C_6H_5 = NH(C_6H_5).CO.N(C_2H_3O).C_6H_5$. Die acidylirten Harnstoffe (Ureïde) sind fest, nicht flüchtig, indifferent. Sie gehen keine Verbindungen mit Säuren ein.

Die Nitrile der α-Oxysäuren (die Aldehydhydrocyanide) verbinden sich, beim Erwärmen, mit Harnstoff, unter Wasseraustritt (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2351). $C_6H_5.C_2H_2.CH(OH).CN + CO(NH_2)_2 = C_6H_5.C_2H_2.CH(CN).NH.CO.NH_2 + H_2O$. Die entstandenen Derivate gehen, beim Erhitzen mit verd. HCl, in die entsprechenden Carbonsäuren über, welche aber sofort, unter Wasserverlust, in Anhydride übergehen. $C_6H_5.C_2H_2.CH(CN).NH.CO.NH_2 + 2H_2O + HCl = C_6H_5.C_2H_2.CH(CO_2H).NH.CO.NH_2 + NH_4Cl = C_6H_5.C_2H_2.CH\left\langle{CO.NH \atop NH.CO}\right. + NH_4Cl + H_2O$. Die gebildeten Anhydride wandeln sich, beim Schmelzen oder Erhitzen mit alkalihaltigem Wasser, in isomere m-Pyrazolone um. $C_6H_5.C_2H_2.CH\left\langle{CO.NH \atop NH.CO}\right. = C_6H_5.C_2H_2.CH\left\langle{C(OH):N \atop N:C(OH)}\right. = C_6H_5.C_2H_2.CH\left\langle{C(OH) \atop NH.CO}\right\rangle N$. Die Hydrocyanide des Chlorals und Butyrchlorals verlieren, beim Erhitzen mit Harnstoff, zunächst Blausäure und liefern daher die gewöhnlichen Derivate des Chlorals und Butyrchlorals.

Formylharnstoff, Formylureïd $C_2H_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH(CHO)$. *B.* Beim Kochen von Harnstoff mit höchst koncentrirter Ameisensäure (GEUTHER, MARSH, SCHEITZ, *Z.* 1868, 300). — Krystalle. Schmelzp.: 159°. Molek. Verbrennungswärme = 207,8 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 92). Sehr schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leichter in heifsem. Entwickelt, beim Erhitzen, NH_3 und HCN und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle.

Acetylharnstoff $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus Harnstoff und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 92, 405; MOLDENHAUER, *A.* 94, 100) oder besser mit Essigsäureanhydrid (ZANDE, *R.* 8, 235). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf, unter Aether befindliches, Kupfercyanamid (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 16). $CN.NH.Cu(OH) + 2C_2H_3O.Cl + H_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + CuCl_2 + C_2H_3O(OH)$. Aus Acetylisocyansäure und NH_3 (SCHOLL, *B.* 23, 3513). — Lange, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212° (BEHREND, *A.* 229, 30). Molek. Verbrennungswärme = 361,1 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 94). Löslich in 10 Thln. kochendem, in ungefähr 100 Thln. kaltem Alkohol (Z.). In heifsem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure. Wird von $Hg(NO_3)_2$ nicht gefällt. Liefert, beim Erhitzen mit Guanidincarbonat, Biuretdicyanamid.

Chloracetylharnstoff $C_3H_5ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$. *B.* Aus Harnstoff und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *J.* 1873, 747). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heifsem, 40procentigem Alkohol. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. Setzt sich mit Thioharnstoff in Thiohydantoïn und Harnstoff um. $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH_2 + CS.N_2H_2.C_2H_2O + HCl$.

Trichloracetylharnstoff $C_3H_3Cl_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2Cl_3O$. *B.* Durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$ mit P_2O_5 (CLERMONT, *J.* 1874, 798). Aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid (CLERMONT; MELDOLA, TOMMASI, *J.* 1874, 799). Aus Harnstoff und Perchloraceton bei 150° (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 219). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in siedendem (CL.). Die wässerige Lösung wird durch $Hg(NO_3)_2$ gefällt.

Bromacetylharnstoff $C_3H_5BrN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$. *B.* Aus Bromacetylbromid und Harnstoff (BAEYER, *A.* 130, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wird aber von kochendem Wasser zersetzt. Leichter löslich in Säuren. Giebt, beim Erhitzen mit viel alkoholischem Ammoniak, Hydantoïn $CO.N_2H_2(C_2H_2O)$ (BAEYER, l. c. u. *B.* 8, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamidsäurediuramid (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1015). Mit wässerigem Ammoniak entstehen andere Produkte (MULDER, *B.* 6, 1018).

Tribromacetylharnstoff $C_3H_3Br_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2Br_3O$. *B.* Beim Stehen einer wässerigen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Brom (BAEYER, *A.* 130, 149). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + Br_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.C_2Br_3O + CO_2 + HBr$. Bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 158° (BEHREND. *A.* 236, 64). Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, Bromoform. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in CO_2, Harnstoff und Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet. — $2C_3H_3Br_3N_2O_2.Ba(OH)_2 + xH_2O$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromacetylharnstoff in Barytwasser im Vakuum. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

Cyanacetylharnstoff $C_4H_5N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.CN$. *B.* Aus Cyanacetylchlorid und Harnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystallinisch. Schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

ab-Methylacetylharnstoff $C_4H_8N_2O_2 = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_3O)$. *B.* Durch Versetzen eines Gemenges von 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 14, 2725). Es entsteht hierbei zunächst Acetbromamid. Methylacetylharnstoff kann daher auch gebildet werden durch Erwärmen eines Gemenges von Acetbromamid und Acetamid mit Natronlauge (HOFMANN, *B.* 15, 409). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.NHBr + NaOH = C_4H_8N_2O_2 + H_2O + NaBr$. Beim Kochen von Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — *D.* Man löst 10 Thle. (höchstens 100 g) Acetamid in 13,5 Thln. Brom und fügt zur abgekühlten Lösung allmählich Natronlauge (von 10%), bis die Lösung gelb wird. Dann erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade und fährt mit dem Natronzusatz fort, bis die gelbgewordene Lösung sich, beim Stehen, nicht mehr röthet. Die nunmehr farblose Lösung wird verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (HOFMANN, *B.* 14, 2725). — Monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 365). Schmelzp.: 180°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Entwickelt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Methylcarbonimid und dann CO_2, NH_3, Methylamin und liefert bei der trocknen Destillation Dimethylcyanurat, neben Acetamid, Methylacetamid und wenig Trimethylcyanurat. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, NH_3, Methylamin und Essigsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden CO_2, Diacetamid, Methyldiacetamid und Methylcarbonimid gebildet. Beim Erwärmen mit Vitriolöl tritt Zerlegung in CO_2, Methylamin und Methandisulfonsäure ein. Kochende koncentrirte Salzsäure spaltet in Essigsäure und Methylharnstoff; dieselbe Zerlegung erfolgt noch leichter durch Kochen mit koncentrirter Salpetersäure. Beim Kochen mit Anilin werden NH_3, Methylamin, Acetanilid und s-Diphenylharnstoff erhalten.

ab-Chlormethylchloracetylharnstoff $C_4H_6Cl_2N_2O_2 = NH(CH_2Cl).CO.NH.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetamid mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 18, 2735). — Schmelzp.: 180°. Schwer löslich. Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, oder Alkalien in Formaldehyd, Chloressigsäure (resp. Glykolsäure) u. s. w. $C_4H_6Cl_2N_2O_2 + 3H_2O = CH_2O + C_2H_3ClO_2 + CO_2 + HCl + 2NH_3$.

ab-Dimethylcyanacetylharnstoff $C_6H_9N_3O_2$ = NH(CH_3).CO.N(CH_3).CO.CH_2.CN. *B.* Aus Cyanacetylchlorid und ab-Dimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystalle. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 260°. Giebt, beim Behandeln mit Bromwasser, Dibromdimethylmalonylharnstoff $CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}\right\rangle CBr_2$.

ab-Aethylacetylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2$ = NH(C_2H_5).CO.NH(C_2H_3O). *B.* Aus Aethylharnstoff und Acetylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 31). — Dicke Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

ab-Diacetylharnstoff $C_5H_8N_2O_3$ = CO(NH.C_2H_3O)$_2$. *B.* Entsteht, neben Acetylchlorid, Acetonitril, CO_2 u. s. w., beim Erhitzen von Acetamid mit $COCl_2$ auf 50° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 63). I. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$; II. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = C_2H_3O.Cl + CH_3.CN + CO_2 + NH_4Cl$. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber; aus Acetylisocyansäure und Acetamid (SCHOLL, *B.* 23, 3515). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in NH_3 und Essigsäure und, bei längerem Kochen mit Alkalien, in CO_2 und Acetamid.

ab-Aethylpropionylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2$ = NH(C_2H_5).CO.NH(C_3H_5O). *B.* Aus Propionamid, Brom und Natronlauge wie bei Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 15, 754). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit HNO_3, langsam in Propionsäure und Aethylharnstoff.

Butyrylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2$ = NH_2.CO.NH(C_4H_7O). *B.* Aus Butyrylchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* 94, 101). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

ab-Propylbutyrylharnstoff $C_8H_{16}N_2O_2$ = NH(C_3H_7).CO.NH(C_4H_7O). — Blättchen. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether (HOFMANN, *B.* 15, 757).

ab-Isopropylisobutyrylharnstoff $C_8H_{16}N_2O_2$ = NH(C_3H_7).CO.NH(C_4H_7O). *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von (2 Mol.) Isobutyramid und (1 Mol.) Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 756). — Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol und Aether (Trennung von Diisopropylharnstoff), weniger in Wasser.

Isovalerylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2$ = NH_2.CO.NH(C_5H_9O). Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: 191° (MOLDENHAUER). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

ab-Isobutylisovalerylharnstoff $C_{10}H_{20}N_2O_2$ = NH(C_4H_9).CO.NH(C_5H_9O). — Atlasglänzende, flache Nadeln (HOFMANN, *B.* 15, 758). Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Amylcaproylharnstoff $C_{12}H_{24}N_2O_2$ = NH(C_5H_{11}).CO.NH($C_6H_{11}O$). *B.* Aus dem Amid der Normalcapronsäure mit Brom und Natron (HOFMANN). — Blättchen. Schmelzp.: 97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Isoamylisocaproylharnstoff $C_{12}H_{24}N_2O$ = NH(C_5H_{11}).CO.NH($C_6H_{11}O$). *B.* Aus dem Amid der Isobutylessigsäure mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 15, 758). — Gleicht dem Amylcaproylharnstoff. Schmelzp.: 94°.

Hexylönanthylharnstoff $C_{14}H_{28}N_2O_2$ = NH(C_6H_{13}).CO.NH($C_7H_{13}O$). Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 97° (HOFMANN, *B.* 15, 759).

Heptyloktoxylharnstoff $C_{16}H_{32}N_2O_2$ = NH(C_7H_{15}).CO.NH($C_8H_{15}O$). Kleine, fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 101—102° (H., *B.* 15, 758; 17, 1409).

Oktylnonoxylharnstoff $C_{18}H_{36}N_2O_2$ = NH(C_8H_{17}).CO.NH($C_9H_{17}O$). *B.* Aus dem Amid der Nonylsäure mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 15, 760). — Schmelzp.: 97°.

Nonyldekoxylharnstoff $C_{20}H_{40}N_2O_2$ = NH(C_9H_{19}).CO.NH($C_{10}H_{19}O$). Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 101° (HOFMANN, *B.* 15, 761).

Dodekyltridekoxylharnstoff $C_{26}H_{52}N_2O_2$ = NH($C_{12}H_{25}$).CO.NH.$C_{13}H_{25}O$. *B.* Aus Tridekanamid $C_{12}H_{25}$.CO.NH_2 mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1440). — Schmelzpunkt: 100,5°.

Tridekylmyristylharnstoff $C_{28}H_{56}N_2O_2$ = NH($C_{13}H_{27}$).CO.NH($C_{14}H_{27}O$). *B.* Beim Behandeln von Myristinamid mit Kalilauge und Brom (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (LUTZ, *B.* 19, 1436), löslich in Aether.

Septdekylstearylharnstoff $C_{36}H_{72}N_2O_2$ = NH($C_{17}H_{35}$).CO.NH($C_{18}H_{35}O$). Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 112° (HOFMANN, *B.* 15, 761).

α-Chlorcrotonylharnstoff $C_5H_7ClN_2O_2$ = NH_2.CO.NH.CO.CCl:CH.CH_3. *B.* Entsteht, neben Butyrchloralbiuret (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2348), beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Butyrchloralhydrocyanid und Harnstoff auf 105—110° (PINNER,

Klein, *B.* 11, 1489). Das Filtrat vom Butyrchloralbiuret (s. d.) bleibt 24 Stunden stehen und wird dann, nach dem Filtriren, bis zur Krystallhaut abgedampft. — Scheidet sich in rhombischen Täfelchen, die bei 224—225° unter Zesetzung schmelzen, ab und daneben in leichter löslichen, flachen Prismen, die, unter Zersetzung, bei 194° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zerfällt, beim Schmelzen, in HCl und α-Aethylidenhydantoïn. $C_4H_5Cl_3O + CH_4N_2O = C_5H_7ClN_2O_2 + 2HCl$.

α-**Aethylidenhydantoïn** $C_5H_6N_2O_2 = CH_3.CH:C\langle{}^{CO.NH}_{NH.CO}$. *B.* Beim Schmelzen von Chlorcrotonylharnstoff (Pinner, Lifschütz, *B.* 20, 2349). $CH_3.CH:CCl.CO.NH.CO.NH_2 = C_5H_6N_2O_2 + HCl$. — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3 = CO(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit $COCl_2$ auf 100°. Aus Oxamid und $COCl_2$ bei 170—175° (E. Schmidt, *J. pr.* [2] 5, 39). $2(N_2H_4.C_2O_2) + COCl_2 = C_3H_6N_4O_3 + 2CO + 2HCl$. — Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure, resp. Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure in CO_2 und NH_3 zerlegt. $C_3H_6N_4O_3 + 3H_2O = 3CO_2 + 4NH_3$. Aehnlich wirkt salpetrige Säure. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in NH_3 und Cyanursäure ein. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 150—160° entstehen Cyanursäure und eine isomere Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren und Salzen. — $C_3H_6N_4O_3.HgO$. *D.* Durch Fällen von Carbonyldiharnstoff mit verdünnter Quecksilbernitratlösung. — Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Harnstoffderivate mit Säureresten. Die Harnstoffderivate mit mehrwerthigen Säureradikalen nehmen fast sämmtlich, bei der Einwirkung von Alkalien, die Elemente des Wassers auf und gehen in Harnstoffderivate mit einem Säurerest über:

$$CO\langle{}^{NH.CH_2}_{NH.CO} + H_2O = CO\langle{}^{NH_2}_{NH.CH_2.CO_2H}$$

Hydantoïn — Hydantoïnsäure.

Taurocarbaminsäure (**Uramidoisäthionsäure, 1,2-Ureïnäthansulfonsäure**) $C_3H_8N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *B.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. Salkowski, *B.* 6, 744). Beim Verdunsten einer gemischten Lösung von Taurin und Kaliumcyanat entsteht das Kaliumsalz (Salkowski, *B.* 6, 1192). Bei der Oxydation von Aethylenpseudothioharnstoff $C_2H_4\langle{}^{S}_{NH}\rangle C:NH$ mit Bromwasser (Gabriel, *B.* 22, 1142).

Die Säure bildet quadratische Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140°, in CO_2, NH_3 und Taurin. — Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ba(C_3H_7N_2SO_4)_2$. Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $Ag.C_3H_7N_2SO_4$. Lange, strahlige Krystallbüschel.

β-**Methyltaurocarbaminsäure** $C_4H_{10}N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(CH_3).SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Propylenpseudothioharnstoff ${}^{CH_3.CH.S}_{CH_2.NH}\rangle C:NH$ durch Bromwasser (Gabriel, *B.* 22, 2987). — Nädelchen. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Dimethyltaurocarbaminsäure $C_5H_{12}N_2SO_4 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CH(CH_3).SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Methylpropylenpseudothioharnstoff ${}^{CH_3.CH\ .\ S}_{CH_2.N(CH_3)}\rangle C:NH$ durch Bromwasser (Gabriel, *B.* 22, 2989). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230—240°.

Carbamidsulfonessigsäure, 1,2-Ureïdsulfoäthansäure $C_3H_6N_2SO_5 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_3H$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Uebergiefsen von je 5 g Thiohydantoïn mit 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (Andreasch, *B.* 13, 1423). — $K.C_3H_5N_2SO_5$. Monokline Tafeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 4,3 Thln. Wasser bei 100° und in 58,6 Thln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Sulfoessigsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Harnstoff und Sulfoessigsäure (Andreasch *M.* 4, 131).

Allophansäure, Ureïnmethansäure $C_2H_4N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2H$. Die freie Allophansäure ist nicht existenzfähig. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in CO_2 und Harnstoff. Ihre Ester entstehen leicht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen

in ein- oder mehrwerthige Alkohole, und zwar treten bei deren Bildung stets 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Alkohol in Verbindung. Das erste Produkt der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole ist ein Carbaminsäureester: $CO.NH + C_2H_5(OH) = NH_2.CO_2.C_2H_5$. Die Carbaminsäureester nehmen aber sehr leicht Cyansäure auf und gehen in Allophanester über. $NH_2.CO.OC_2H_5 + HNCO = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. Umgekehrt verbinden sich die Allophanester mit Alkohol bei 160° wieder zu Carbaminsäureester: $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5(OH) = 2NH_2.CO_2.C_2H_5$ (HOFMANN, *B.* 4, 268). Allophansäureester entstehen auch aus Alkoholen und überschüssigem Carbaminsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* 244, 38). $2NH_2.COCl + C_2H_5.OH = C_4H_8N_2O_3 + 2HCl$. — Die Allophanester sind fest, sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich aber bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (resp. Cyansäure). In Wasser sind sie wenig löslich. Von Alkalien werden sie verseift und liefern Allophansäuresalze. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie in Alkohol und Allophansäureamid (Biuret).

Allophansaure Salze: LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 291. Man erhält die Salze am besten aus dem Baryumsalz. Sie zerfallen, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, Carbonate und Harnstoff. — $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2$. *D.* Man lässt den Aethylester mit krystallisirtem Barythydrat und Wasser einige Tage in der Kälte stehen. — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen glatt in NH_3, CO_2 und Cyanat. $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2 = Ba(CNO)_2 + 2NH_3 + 2CO_2$. Reagirt alkalisch. Wird selbst durch CO_2, obgleich langsam, zersetzt. Giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat.

Methylester $C_3H_6N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.CH_3$. *B.* Aus Cyansäure und Holzgeist (RICHARDSON, *A.* 23, 138). Aus 2 Mol. $NH_2.COCl$ und 1 Mol. Holzgeist (GATTERMANN, *A.* 244, 40). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 208° unter Zersetzung (G.). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 20, 396). Beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 155). $ClCO_2.C_2H_5 + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5.HCl$. Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit Harnstoff auf 125° (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 134, 116). $2CO(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + C_2O_2(NH_2)_2 + C_2H_5(OH)$. Beim Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol und Chloressigester (SAYTZEW, *A.* 135, 230) oder mit Chlorameisenester (WILM, *A.* 192, 244). $2ClCO_2.C_2H_5 + 2KCNO + 3C_2H_6O = 2KCl + C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + 2CO_3(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aethylcarbonsulfid (DEBUS, *A.* 82, 255). $2C_2H_5O.CO.S.S.CO.OC_2H_5 + 4NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + 2S$. Beim Erhitzen von Urethan mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol auf 75° (LÖB, *B.* 19, 2344). $2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_4H_8N_2O_3 + C_2H_5.OH$. — *D.* Man löst 50 g Kaliumcyanat in 300 ccm Alkohol (von 65° (GAY-LUSSAC), giebt verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht zwei Tage lang am Kühler (AMATO, *J.* 1873, 749). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 190—191° (AMATO). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem; sehr wenig löslich in kaltem Aether (Unterschied und Trennung des Allophanesters von Carbaminsäureester). Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf 160°, in Urethan über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Biuret und beim Erhitzen mit Anilin Diphenylbiuret; Aethylamin wirkt aber nicht ein (HOFMANN, *B.* 4, 265). — Verhalten gegen Aldehydammoniak: H. SCHIFF, *B.* 11, 834.

Propylester $C_5H_{10}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_7$. Blättchen. Schmelzp.: 150—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und besonders in Alkohol (CAHOURS, *J.* 1874, 834).

Isoamylester $C_7H_{14}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_5H_{11}$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in Isoamylalkohol (SCHLIEPER, *A.* 59, 23). Beim Kochen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Isoamylalkohol am Kühler (daneben entsteht Carbaminsäureisoamylester) (HOFMANN, *B.* 4, 267). — Schuppen. Schmelzp.: 162°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem.

Oktylester $C_{10}H_{20}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_8H_{17}$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (GATTERMANN, *A.* 244, 41).

Cetylester $C_{18}H_{36}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_{16}H_{33}$. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 70° (GATTERMANN, *A.* 244, 41).

Glykolester $C_4H_8N_2O_4 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_4.OH$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Glykol (BAEYER, *A.* 114, 159). $C_2H_6O_2 + 2CNOH = C_4H_8N_2O_4$. — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2, NH_3, Cyanursäure und Glykol (?). Wird von Baryt oder alkoholischem Kali in CO_2, Harnstoff und Glykol zerlegt: es gelingt nicht, die Zersetzung bei der Bildung von Allophansäure aufzuhalten.

Glycerinester $C_5H_{10}N_2O_5 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_5(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in Glycerin (BAEYER, *A.* 114, 157). $C_3H_5(OH)_3 + 2CNOH = C_5H_{10}N_2O_5$. — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Verhält sich gegen Baryt und alkoholische Kalilösung wie die Glykolverbindung.

Acetallophansäureäthylester $C_6H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Allophansäureester und Acetylchlorid, im Rohr, bei 100° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 273). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol.

Allophansäureamid (Biuret) $C_2H_5N_3O_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—170° (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). $2CO(NH_2)_2 = C_2H_5N_3O_2 + NH_3$. Beim Erhitzen von Allophansäureester mit Ammoniak auf 100° (HOFMANN, *B.* 4, 264; HUPPERT, DOGIEL, *B.* 4, 475). Beim Einleiten von Cyansäure in geschmolzenen Harnstoff (FINCKH, *A.* 124, 336). $CO(NH_2)_2 + CNOH = C_2H_5N_3O_2$. Beim Erwärmen von Amidodicyansäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, *B.* 8, 709). $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Tribromacetylharnstoff (BAEYER, *A.* 130, 154). $CO(N_2H_3).CO.CBr_3 + NH_3 = C_2H_5N_3O_2 + CHBr_3$. Bei der Elektrolyse von konc. wässerigem Ammoniak, unter Anwendung von Gaskohleelektroden (MILLOT, *Bl.* 46, 244). Aus $NH_2.COCl$ und absol. Alkohol (GATTERMANN, *A.* 244, 40). — *D.* Man erhitzt Harnstoff auf 150—170° und zieht, durch kaltes Wasser, das Biuret aus. Die mit in Lösung gegangene Cyanursäure fällt man mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat mit H_2S und dampft ein. Das Biuret wird wiederholt aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, umkrystallisirt. — Die Ausbeute an Biuret steigt, wenn man bei 150° so lange Chlor auf Harnstoff einwirken lässt, bis die Masse teigig geworden ist (HUPPERT, DOGIEL, *Z.* 1867, 693). — Nach WEITH (*B.* 10, 1743) entsteht viel Biuret, wenn man Harnstoff mit PCl_3 auf 100° erwärmt. — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. 1 Thl. Biuret löst sich in 80,25 Thln. Wasser bei 0°; in 64,93 Thln. bei 15°; in 2,22 Thln. bei 106° (HOFMANN). Krystallisirt (aus Alkohol) wasserfrei in langen Blättchen. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure. Liefert mit Urethan bei 160° Cyanursäure. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 120—130°, Ammoniak (resp. NH_4J) und etwas Methylamin (HERZIG, *M.* 2, 405). Durch Natriumhypobromit werden aus Biuret zwei Atome Stickstoff ausgetrieben (HERZIG). Wird beim Kochen mit Baryt in CO_2, NH_3 und Harnstoff zerlegt (FINCKH). Verbindet sich bei 120° mit Salzsäuregas; wird aber bei 160—170° über Biuret HCl geleitet, so entstehen NH_3, Cyanursäure, Harnstoff, CO_2 und Guanidin (FINCKH). I. $2C_2H_5N_3O_2 = NH_3 + C_3N_3H_3O_3 + CO(NH_2)_2$. II. $C_2H_5N_3O_2 = CO_2 + CH_5N_3$. Versetzt man eine Biuretlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Aetznatron, so tritt eine charakteristische, zwiebelrothe Färbung ein, die bei viel Kupfersalz tief violett wird (Biuretreaktion). Beziehungen des Biurets zu Dicyandiamidin und Diguanid — s. d. — $Ag_2.C_2H_3N_3O_2$. *B.* Beim Fällen einer Lösung von (1 Mol.) Biuret und (2 Mol.) $AgNO_3$ mit Natronlauge (BONNÉ, GOLDENBERG, *B.* 7, 287). — Weifser Niederschlag; zersetzt sich äufserst rasch am Lichte. Hinterlässt beim Erhitzen Cyansilber. Leicht löslich in Salpetersäure und NH_3. — $2C_2H_5N_3O_2.HCl$ *B.* Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Biuret bei 120° (FINCKH). — Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Cyanursaures Biuret $C_5H_8N_6O_5 = C_2H_5N_3O_2(CNHO)_3$. Wurde von HERZIG (*M.* 2, 411) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Biuret (aus Harnstoff) erhalten und schied sich zuerst aus, als das rohe Biuret aus viel Wasser umkrystallisirt wurde. — Nadeln. Entwickelt mit NaBrO zwei Atome Stickstoff, ebenso beim Erhitzen mit Barythydrat auf 160° zwei Moleküle NH_3.

Hydroxylbiuret $N(OH)(CO.NH_2)_2$ (?) s. S. 1296.

Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2 = N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cyanuräther mit Baryt (LIMPRICHT, HABICH, *A.* 109, 104; NENCKI, *B.* 9, 1011). $(CO.N.C_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_{17}N_3O_2 + CO_2$. — Dickes Oel. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Aethylcarbonimid und Diäthylharnstoff.

Carbonyldibiuret $C_5H_8N_6O_5 = (C_2H_4N_3O_2)_2.CO$. *B.* Aus Biuret und viel $CO.Cl_2$ bei 60° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 47). — Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht und unzersetzt löslich in Alkalien und koncentrirten Säuren. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, NH_3, Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3, Cyanursäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 140° entstehen Cyanursäure und Salzsäure. $C_5H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2C_3N_3H_3O_3 + 2HCl$. — $C_5H_8N_6O_5.3HgO$. *B.* Beim Fällen einer

heifsen und verdünnten Lösung von Carbonyldibiuret mit $Hg(NO_3)_2$. — Voluminöses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

Trigensäure (**Aethylidenbiuret**) $C_4H_7N_3O_2 = NH\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 296; HERZIG, *M.* 2, 398). $3CNOH + C_2H_4O = C_4H_7N_3O_2 + CO_2$. Man lässt das Produkt stehen, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, dann wird es mit mäfsig starker Salzsäure ausgekocht. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Entwickelt bei der trocknen Destillation CO_2, viel NH_3 (resp. carbaminsaures Ammoniak) und eine sehr kleine Menge Collidin $C_8H_{11}N$. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° entweicht sämmtlicher Stickstoff als NH_3. Wird von Natriumhypobromitlösung fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure wirkt sehr heftig ein und erzeugt Cyanursäure; noch glatter erfolgt diese Reaktion durch Erhitzen von Trigensäure mit Bromwasser auf 160°. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 120—130° entsteht viel Ammoniak (resp. NH_4J), CO_2 und eine sehr kleine Menge Methylamin. — $Ag.C_4H_6N_3O_2$. Pulveriger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Propenbiuret $C_5H_7N_3O_2 = C_2H_3N_3O_2.C_3H_4$ (?). *B.* Aus Akroleïn und Cyansäure (MELMS, *B.* 3, 759). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Isoamylidenbiuret $C_7H_{13}N_3O_2 = C_2H_3N_3O_2(CH.C_4H_9)$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Cyansäure (BAEYER, *A.* 114, 164).

Biuretdicyanamid $C_4H_9N_7O_2 = NH[CO.NH.C(NH).NH_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Acetylharnstoff mit $2^1/_2$ Thln. Guanidincarbonat auf 110—150°, bis die Masse fest wird (RASINSKI, *J. pr.* [2] 27, 157). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht. Bei 2stündigem Erhitzen auf 160—170° von 1 Thl. Guanidincarbonat mit 1 Thl. Harnstoff (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 98). — Amorph. Gleicht dem Ammelin. Leicht löslich in Mineralsäuren und Natronlauge, aber nicht in NH_3. Verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze schon durch Wasser zerlegt. Verbindet sich nicht mit Silberoxyd. Giebt nicht die Biuretreaktion (mit $CuSO_4 + NaOH$).

Aethenylbiuret $C_4H_5N_3O_2 = NH\langle{CO.N \atop CO.NH}\rangle C.CH_3$ = Acetoguanamid (S. d.).

Dicapronamidinbiuret $NH(CO.NH.C_6H_{11}:NH)_2$ siehe S. 1160.

Iminobiuret $NH_2.C(NH).NH.CO.NH_2$ s. Dicyandiamidin.

Allophanylglykolsäure $C_4H_6N_2O_5 = NH_2.CO.NH.CO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine Lösung von Glykolsäureäthylester in absol. Aether (TRAUBE, *B.* 22, 1577). Man verseift den Aethylester durch HCl. — Krystallinisch. Schmilzt bei 192°, dabei in Cyansäure und Glykolsäure zerfallend. Wenig löslich in Aether und Benzol. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrünes, wenig lösliches Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_6H_{10}N_2O_5 = C_4H_5N_2O_5.C_2H_5$. Glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 144° (TRAUBE). Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Allophanylmilchsäure $C_5H_8N_2O_5 = NH_2.CO.NH.CO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Analog der Allophanglykolsäure (TRAUBE, *B.* 22, 1575). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 190°, dabei in Milchsäure und Cyansäure zerfallend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. Unlöslich in Aether und Benzol. $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_7H_{12}N_2O_5 = C_5H_7N_2O_5.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 170° (TRAUBE). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Liefert, mit NH_3, Biuret.

Isoamylester $C_{10}H_{18}N_2O_5 = C_5H_7N_2O_5.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 131° (TRAUBE). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Allophanylweinsäure $C_6H_8N_2O_8 = {NH_2.CO.NH.CO_2.CH.CO_2H \atop OH.CH.CO_2H}$. *B.* Analog der Allophanylglykolsäure (TRAUBE, *B.* 22, 1578). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{16}N_2O_8 = C_6H_6N_2O_8(C_2H_5)_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 188° (TRAUBE). Wenig löslich in Aether und Benzol. Liefert, mit NH_3, Biuret.

Thioallophansäure $C_2H_4N_2SO_2 + NH_2.CO.NH.CO.SH$. **Aethylester** $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Thiochlorameisenester $ClCO.SC_2H_5$ (aus $COCl_2$ und $C_2H_5.SH$) mit Harnstoff auf 80—90° (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, in Mer-

kaptan und Biuret. Wird von Baryt in Merkaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Merkaptan und Diphenylbiuret.

Isoamylester $C_7H_{14}N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ mit Harnstoff (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 251). — Kleine atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird von NH_3 in $C_5H_{11}.SH$ und Biuret zerlegt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in CO_2, Harnstoff und $C_5H_{11}.SH$.

Acetylderivat $C_9H_{16}N_2SO_3 = NH(C_2H_3O).CO.NH.CO.S.C_5H_{11}$. *B.* Aus Thioallophansäureisoamylester und Acetylchlorid, im Rohr, bei 100° (SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 253). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindung $C_2H_8N_3PS_2O_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.PH.S.NH_4$ (?). *B.* Man erwärmt ein inniges Gemisch von 1 Thl. Harnstoff und 2 Thln. P_2S_5 $^1/_2$ Stunde lang auf 80—90°, übergiefst dann mit Wasser, filtrirt, sobald kein H_2S mehr entweicht, und verdunstet das Filtrat. Erst krystallisirt phosphorsaures Ammoniak, dann die neue Verbindung (KUTSCHIG, *M.* 9, 406). — Grofse, gelbe, monokline (KOHN, *M.* 9, 407) Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht 1 Mol. NH_3. Beim Kochen mit Wasser und PbO entstehen PbS, Bleiphosphat und Biuret. Durch Jodlösung wird 1 Atom Schwefel gefällt. Beim Kochen mit HCl (spec. Gew. = 1,11) entstehen H_2S, H_3PO_3 (oder erst H_3PO_2?) und Biuret. Die wässerige, mit Essigsäure angesäuerte, Lösung giebt mit Silberacetat einen voluminösen Niederschlag $Ag.C_2H_7N_3PS_2O_2$; mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Niederschlag $Ag_3.C_2H_5N_3PS_2O_2$.

Hydantoïnsäure, Ureïnäthansäure $C_3H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Hydantoïn mit Baryt (BAEYER, *A.* 130, 160). Beim Kochen von Glykoluril mit Barytwasser (RHEINECK, *A.* 134, 222). $C_4H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Ebenso aus Allantoïn (BAEYER, *A.* 130, 163). $2C_4H_6N_4O_3 + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_2O_4$. Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRIES, *B.* 2, 106). $NH_2.CH_2.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$. Beim Kochen einer Lösung von Glycin und Harnstoff mit Barytwasser (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 37). Aus Glycinsulfat und Kaliumcyanat (WISLICENUS, *A.* 165, 103). — Monokline Prismen (RAMMELSBERG, *A.* 136, 280). Mol.-Verbrennungswärme = 308,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 103). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich bei Siedehitze; nur spurenweise löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160—170°, in CO_2, NH_3 und Glycin (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105).

Salze: RHEINECK; HERZOG, *A.* 136, 281. $NH_4.C_3H_5N_2O_3 + H_2O$ (H.). — $Na.C_3H_5N_2O_3 + H_2O$. Aeufserst leicht lösliche Nadeln (H.). — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet). Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, syrupartig gefällt. Wird beim Rühren mit Alkohol fest (BAEYER). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (von 90%) (H.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Glykolylharnstoff (Hydantoïn, ab-Aethyloylureïd) $C_3H_4N_2O_2 = CO\langle{}^{NH.CH_2}_{NH.CO}$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff (BAEYER, *B.* 8, 612). Beim Erwärmen von Allantoïn mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° (BAEYER, *B.* 130, 158). $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2 + J_2$. Ebenso aus Alloxansäure (BAEYER). $C_4H_4N_2O_5 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO_2 + H_2O + J_2$. Beim Erwärmen von dioxyweinsaurem Natrium mit Harnstoff und HCl auf 50° (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 260). — Nadeln. Schmelzp.: 215°. Mol.-Verbrennungswärme = 312,4 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 99). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von NH_3, HCl und verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3$ über. — $Ag.C_3H_3N_2O_2 + H_2O$. Niederschlag, aus Hydantoïn mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten. Löst sich in NH_3 und in HNO_3.

Nitrohydantoïn $C_3H_3N_3O_4 = CO\langle{}^{NH\ .\ CO}_{N(NO_2).CH_2}$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Thl. Hydantoïn in 5 Thln. höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 12). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Nitroaminoacetamid $NH(NO_2).CH_2.CO.NH_2$.

a-Methyl-a-Hydantoïnsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei zweitägigem Erwärmen von Sarkosin mit cyansaurem Ammoniak auf 40° (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 35). Aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 116). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE). — Tafeln

(aus Alkohol). Löst sich bei Siedehitze leicht, in der Kälte schwer, in Wasser oder Alkohol. Löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Aether. Die verdünnte wässerige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die koncentrirte Lösung geht dabei zum Theil in Methylhydantoïn über. Noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in ihr Anhydrid (Methylhydantoïn) beim Kochen mit $BaCO_3$ oder $PbCO_3$. Reagirt stark sauer. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr, in CO_2, NH_3 und Sarkosin. — Das Barytsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Kupfersalz ist blaugrün, amorph, in Wasser leicht löslich (B., H.).

Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$. a. *α-Derivat* $CO\langle{}^{NH\quad CH_2}_{N(CH_3).CO}$. *B.* Aus Hydantoïn mit KOH, CH_3J und Holzgeist bei 100° (Franchimont, Klobbie, *R.* 8, 289). Bei 15stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Glycin mit 1 Thl. Methylharnstoff (Guareschi, *Privatmitth.*). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, sehr schwer in Aether.

Nitromethylhydantoïn $CO\langle{}^{N(NO_2).CH_2}_{N(CH_3).CO}$. *B.* Beim Auflösen von α-Methylhydantoïn in höchst konc. HNO_3 (Franchimont, Klobbie). — Dünne, glänzende Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Syrup $NH(NO_2).CH_2.CO.NH(CH_3)$ (?).

b. *β-Derivat* $CO\langle{}^{N(CH_3).CH_2}_{NH\text{——}CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Kreatinin mit Aetzbaryt im Rohr auf 100° (Neubauer, *A.* 137, 288). $C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$. Beim Kochen von Kreatin mit Baryt, neben Sarkosin (Neubauer). $C_4H_9N_3O_2 = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$. Beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (Huppert, *B.* 6, 1278). [Man erhitzt gleiche Moleküle Harnstoff und Sarkosin, im offenen Gefäfse, 3 Stunden lang auf 130° (Horbaczewski, *M.* 8, 586).] Entsteht, neben Sarkosinanhydrid, beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin (Traube, *B.* 15, 2111). Bei $^1/_4$stündigem Erwärmen von Kaffursäure (s. Kaffeïn) mit Barytwasser (Fischer, *A.* 215, 286). $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + CO_2 + NH_2(CH_3)$. Bei der Reduktion von Methylallantoïn mit HJ (Hill, *B.* 9, 1091). — Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 156° (E. Salkowsky, *B.* 7, 119). Sublimirbar. Löst HgO und Ag_2O, die Lösungen reagiren alkalisch. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Dünne Blätter (Neubauer). Schwer löslich in Wasser (Traube).

Aethylhydantoïn $C_5H_8N_2O_2 = CO\langle{}^{N(C_2H_5).CH_2}_{NH\quad CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylglycin $NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ mit Harnstoff auf 120—125° (Heintz, *A.* 133, 65). — Rhombische Tafeln. Schmilzt im Wasserbade. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Neutral. Sublimirbar.

Glykolylallophansäure $C_4H_6N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Der **Monoäthylester** $C_6H_{10}N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ dieser Säure entsteht, neben Allophansäureester, bei längerem Kochen von gleichen Theilen Kaliumcyanat und Chloressigester mit dem neun- bis zehnfachen Volumen Alkohol (von 90%) (Saytzew, *A.* 135, 229). $2KCNO + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = KCl + K.C_4H_4N_2O_5.C_2H_5$. Das abgeschiedene Chlorkalium wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und von allen alkoholischen Flüssigkeiten werden $^9/_{10}$ abdestillirt, zum Rückstande giebt man genügend Aether und erhält dadurch zwei Schichten; in der oberen ist etwas Allophansäureester enthalten. Die untere Schicht giefst man in Wasser, filtrirt vom ungelösten Allophanester ab und versetzt das Filtrat, unter guter Kühlung, mit verdünnter Schwefelsäure. Den ausgeschiedenen Monoäthylester bindet man an Bleioxyd, krystallisirt das Bleisalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es mit H_2S. — Kleine, schiefe, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Alkohol, CO_2, NH_3 und Glykolsäure. — $Ba(C_6H_9N_2O_5)_2$. Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser.

Dioxymethylacetylharnstoffdiäthyläther $C_8H_{16}N_2O_4 = C_2H_5O.CH_2.NH.CO.NH.CO.CH_2.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Amid $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$ (2 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und Kalilauge (2 Mol.) (Hofmann, *B.* 18, 2736). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 80°. Spaltet sich, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren, in Formaldehyd u. s. w. $C_8H_{16}N_2O_4 + 3H_2O = CH_2O + C_2H_5O.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2NH_3 + C_2H_6O$.

Diglykolamidsäurediureïd $C_6H_{11}N_5O_4 = NH(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (70—80°) warme, alkoholische Lösung von Bromacetylharnstoff (Mulder, *B.* 5, 1012; 6, 1016). $2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + NH_3 =$

$C_6H_{11}N_5O_4 + 2HBr$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195—200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und daraus durch NH_3 fällbar. — $C_6H_{11}N_5O_4.HCl$. Krystalle. — $(C_6H_{11}N_5O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder Prismen.
Beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt Mulder, neben Diglykolamidsäurediureïd, eine kleine Menge eines krystallisirten, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Körpers, vielleicht **Triglykolamidsäurediureïd** $N(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_3$.

Methylhydantoïncarbonsäure $C_5H_6N_2O_4$. *B.* Entsteht bei kurzem Erwärmen von Kaffursäure mit Barytwasser auf 100° (E. Fischer, *A.* 215, 286). — Existirt nur in kalter, wässeriger Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Methylhydantoïn. Schwache Säure; das Baryumsalz wird schon durch CO_2 zerlegt; in Gegenwart von Baryt kann es kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, erwärmt werden.

Lakturaminsäure, Ureïn-2-Propansäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Verdunsten der Lösungen von Alaninsulfat und Kaliumcyanat (Urech, *A.* 165, 99). Bei kurzem Kochen von Laktylharnstoff mit Barytwasser (Heintz, *A.* 169, 128). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 140° in Laktylharnstoff über. Zerfällt, beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150°, in CO_2, NH_3 und Alanin. — $Ba(C_4H_7N_2O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten (Urech). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, nicht sehr schwer löslich in Wasser (U.).

Laktylharnstoff (*α*-**Methylhydantoïn, 1,2-Propyloyl-ab-Ureïd**) $C_4H_6N_2O_2 + H_2O = CO\langle{}^{NH.CH.CH_3}_{NH.CO} + H_2O$. *B.* Man versetzt Aldehydammoniak mit KCN, KCNO und verdünnter H_2SO_4, bis zu stark saurer Reaktion, lässt einige Tage stehen und verdunstet dann im Wasserbade (Heintz, *A.* 169, 125; Urech, *B.* 6, 1113). $C_2H_4O + CNH + CNOH = C_4H_6N_2O_2$. Siehe auch Ureïdopropionamid (s. u.) und Ureïdopropionitril (s. u.). — Rhombische Prismen. Schmilzt (wasserfrei) bei 140° (H.); 145° (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger in Aether. Reagirt neutral. Geht, bei halbstündigem Kochen mit Barytwasser, in Lakturaminsäure über. Zerfällt, beim Erhitzen mit krystallisirtem Barythydrat auf 130—145°, in NH_3, CO_2 und Alanin. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in NH_3 (H.).

Nitrolaktylharnstoff $C_4H_5N_3O_4 = CO\langle{}^{NH.C(NO_2).CH_3}_{NH.CO}$. *B.* Beim Abdampfen von 1 Thl. Laktylharnstoff mit 5 Thln. höchst konc. HNO_3 (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 13). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 148° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bei längerem Kochen mit Wasser entweichen CO_2 und N_2O.

α-**Ureïdopropionamid, Ureïn-2-Propanamid** $C_4H_9N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Laktylharnstoff und *α*-Ureïdopropionitril, aus Aldehydammoniak, KCN, KCNO und verd. H_2SO_4 (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 14). Man behandelt das Produkt mit absol. Alkohol, wodurch zunächst Ureïdopropionamid auskrystallisirt. — Sehr kleine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 196°. Löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Verdunsten mit HCl, in NH_4Cl und Laktylharnstoff. Entwickelt mit höchst konc. HNO_3 2 Vol. N_2O auf 1 Vol. CO_2.

α-**Ureïdopropionitril** $C_4H_7N_3O = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CN$. *B.* Siehe Ureïdopropionamid (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 15). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol, sehr wenig in Aether. Zerfällt, beim Abdampfen mit verd. HCl, in NH_4Cl und Laktylharnstoff.

Verbindung $C_8H_{10}N_4S_2O_4 = \left[CO\langle{}^{NH.C(CH_3)S—}_{NH.CO}\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2,4 g Cystin mit 5,5 g KCNO und 20 ccm Wasser (Brenzinger, *H.* 16, 576). Man säuert mit verd. H_2SO_4 an und entfernt, durch Alkohol, die Kalisalze. Die abfiltrirte Lösung wird eingedampft und der Rückstand wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Krystalle. Reagirt neutral.

Acetonuraminsäure, a-Ureïn-a-Methopropansäure(2) $C_5H_{10}N_2O_3 = {}^{NH.CO.NH_2}_{(CH_3)_2.C.CO_2H}$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetonylharnstoff mit Barytwasser (Urech, *A.* 164, 267). $C_5H_8N_2O_2 + H_2O = C_5H_{10}N_2O_3$. Es entsteht in dieser Reaktion ein syrupförmiges Salz $(C_5H_9N_2O_3)_2Ba$, das im Vakuum zur bröcklichen Masse eintrocknet und aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt wird. Beim Versetzen des Salzes

mit Schwefelsäure wird sofort Acetonylharnstoff erhalten. Die freie Acetonuraminsäure scheint also höchst unbeständig zu sein. (Vielleicht war das Salz nur ein Additionsprodukt des Acetonylharnstoffes). — Eine beständige Acetonuraminsäure entsteht beim Verdunsten der Lösungen von Aminoisobuttersäuresulfat und Kaliumcyanat (Urech, *A.* 164, 274). — Krystalle. Schmilzt unter Wasserabgabe bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 130—140°, in H_2O und Acetonylharnstoff (Schmelzp.: 175°). — $Ag.C_5H_9N_2O_3$. Nadeln.

Acetonylharnstoff, 1,2-Methopropyloyl-ab-Ureïd $C_5H_8N_2O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2.C.NH \\ CO.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$.
B. Durch Addition von Blausäure und Cyansäure an Aceton (Urech, *A.* 164, 264). $(CH_3)_2CO + CHN + CNOH = C_5H_8N_2O_2$. — *D.* Käufliches (cyansäurehaltiges) Cyankalium wird mit Aceton überschichtet und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Reaktion verdunstet man die abgegossene Flüssigkeit und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether. Man destillirt den Aether ab, presst den Rückstand aus und sublimirt ihn, nachdem man ihn vorher mit viel Sand gemengt hat. — Grofse Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sublimirt in langen, sehr dünnen Nadeln. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, langsam in Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3$ über. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 150—160°, in NH_3, CO_2 und α-Aminoisobuttersäure $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$. — $Ag.C_5H_7N_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von Ag_2O in Acetonylharnstoff. — Krystallpulver, schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_5H_8N_2O_2.AgNO_3$. Grofse Prismen, in Wasser leicht löslich.

Nitroacetonylharnstoff $C_5H_7N_3O_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2.C.N(NO_2) \\ CO.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Man verdunstet 1 Thl. Acetonylharnstoff mit 5 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure im Wasserbade (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 240). — Sehr feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 140 bis 141°. Wenig löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und α-Oxyisobutyramid, resp. NH_3 und α-Oxyisobuttersäure.

Thiacetonuraminsäure (Acetonylsulfocarbaminat) $C_5H_7NSO_2 = (CH_3)_2.C\!\!<\!\!\begin{matrix}O.CS \\ CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (?). *B.* Beim Behandeln von Aceton mit einem Gemenge von KCN, Rhodankalium und Salzsäure (Urech, *B.* 6, 1117). $C_3H_6O + CNH + CNSH + H_2O = C_5H_7NSO_2 + NH_3$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser. Sublimirt leicht. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 120°, in Acetonsäure u. s. w.: $C_5H_7NSO_2 + 3H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. — $Ag.C_5H_6NSO_2$. Wird aus sehr verdünnter Lösung der Säure und $AgNO_3$ erhalten. — Schwer löslich.

Acetonylarbaminat $C_5H_7NO_3$. *B.* Kocht man Thiacetonuraminsäure mit Bleilösung oder mit Ag_2O, so wird aller Schwefel als PbS (resp. Ag_2S) abgeschieden. In Lösung befindet sich die Säure $C_5H_7NO_3$ (Urech, *B.* 11, 467). $C_5H_7NO_2S + H_2O = C_5H_7NO_3 + H_2S$. — Die freie Säure krystallisirt (aus Wasser) in länglichen Prismen. Schmelzp.: 75,5—76° (Urech, *B.* 13, 485). Destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure oder mit Barytwasser, in CO_2, NH_3 und Acetonsäure. — $Ag.C_5H_6NO_3$. Krystalle. — $2C_5H_7NO_3.AgNO_3$. Krystallinisch (Urech, *B.* 13, 486).

Isobutylhydantoïnsäure $C_7H_{14}N_2O_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CO_2H \\ NH.CO.NH_2\end{matrix}$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von Isobutylhydantoïn (s. u.) mit (2 Thln.) Barythydrat (Pinner, Spilker, *B.* 22, 696). Man fällt den Baryt durch CO_2, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und krystallisirt die sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol (von 50%) um. — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 200°, dabei in Wasser und Isobutylhydantoïn zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba(C_7H_{13}N_2O_3)_2$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Isobutylhydantoïn $C_7H_{11}N_2O_2 = \begin{matrix}C_4H_9.CH.CO \\ NH.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Man erhitzt gleiche Moleküle Isovaleraldehydhydrocyanid und Harnstoff 3—4 Stunden lang auf 110—120°, schüttelt das Produkt mit viel Aether und verdunstet die ätherische Lösung. Den Rückstand kocht man mit verd. HCl (Pinner, Lifschütz, *B.* 20, 2356). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 209—210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Alkalien.

Aethylderivat $C_9H_{16}N_2O_2 = C_4H_9.CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CO.N.C_2H_5 \\ NH.CO\end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Isobutylhydantoïn mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol.) C_2H_5Br

(PINNER, SPILKER, *B.* 22, 695). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 295°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Liefert, bei 3stündigem Erhitzen mit 5 Thln. Barythydrat, Isobutylhydantoïnsäure; bei 12stündigem Erhitzen auf 100° mit Barythydrat entsteht Isobutylaminoessigsäure.

Harnstoff und Aldehyde. Harnstoff verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Wendet man Harnstofflösungen an, so entsteht meist ein Diureïd, d. h. es treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Aldehyd in Wechselwirkung. Mit festem Harnstoff erhält man gewöhnlich ein Triureïd, d. h. ein Derivat, das sich von 3 Mol. Harnstoff ableitet. Durch Erwärmen mit überschüssigem Aldehyd gehen Di- und Triureïde in Tetrureïde und Hexureïde über (H. SCHIFF, *A.* 151, 186). Mit Chloral verbindet sich Harnstoff (und seine Alkylderivate) ohne Wasseraustritt. Die Aldehydureïde sind fest, wenig löslich und indifferent. Sie verbinden sich weder mit Basen, noch mit Säuren und liefern auch keine Platindoppelsalze. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren zerfallen die Ureïde in ihre Komponenten: Harnstoff und Aldehyde.

Methylenharnstoff $C_2H_4N_2O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle CH_2$. *B.* Aus 8 g Harnstoff und 7 g $CH_2Cl.OH$ (HEMMELMAYR, *M.* 12, 94). — Sehr schwer lösliches Pulver. Wird durch Mineralsäuren, aber nicht durch organische Säuren, gespalten.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle CH.CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absolutem Alkohol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°. Fängt bei 160° an, sich zu zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Wird von konc. Säuren, schon in der Kälte, gespalten. Zerfällt bei 160—180° in NH_3, Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ und Oxytrialdin. $3C_3H_6N_2O = NH_3 + C_3H_4N_4O_2 + C_6H_{11}NO$.

Dichloräthylidenharnstoff $C_3H_4Cl_2N_2O = CO(NH)_2.CH.CHCl_2$. *B.* Aus Dichloraldehyd und wässeriger Harnstofflösung (SCHIFF). Entsteht, neben Acetylenharnstoff, beim Erhitzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäure (PINNER, *B.* 17, 1998; 20, 2345). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Aethyliden-aa-Dimethylharnstoff $C_8H_{18}N_4O_2 = CH_3.CH[NH.CO.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von fein gepulvertem aa-Dimethylharnstoff mit Aldehyd (ZANDE, *R.* 8, 236). — Krystalle (aus Essigäther). Schmilzt, unter Bräunung, bei 160°. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Essigäther.

Aethyliden-aa-Diäthylharnstoff $C_{12}H_{26}N_4O_2 = CH_3.CH[NH.CO.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Wie bei Aethylidendimethylharnstoff (ZANDE, *R.* 8, 237). — Lange, flache Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, viel weniger in Aether.

Aethyliden aa-Dipropylharnstoff $C_{16}H_{34}N_4O_2 = CH_3.CH[NH.CO.N(C_3H_7)_2]_2$. Schmelzpunkt: 113° (ZANDE). Sehr leicht löslich in Aether.

Aethyliden-aa-Diisopropylharnstoff $CH_3.CH[NH.CO.N(C_3H_7)_2]_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 147° (ZANDE).

Chloralharnstoff (JACOBSEN, *A.* 157, 246). a. **Verbindung** $C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *B.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger, koncentrirter Harnstofflösung. — Schuppen oder rhombische Krystalle. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung; es entweicht Chloral, und zurück bleibt Cyanursäure. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol.

b. **Verbindung** $2C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *B.* Entsteht, neben der ersten Verbindung, bei Anwendung höchst koncentrirter Harnstofflösung und scheidet sich zuerst ab; entsteht reichlicher bei überschüssigem Chloral. — Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Fast unlöslich in siedendemWasser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Beide Chloralverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzen sich aber leicht beim Erwärmen mit Alkalien.

Trichloräthylidendiureïd $C_4H_7Cl_3N_4O_2 = CCl_3.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 90—110° von 20 g Harnstoff mit 20 g Chloralhydrocyanid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1069; PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 1064). Man übergiefst das Produkt mit dem 4—5fachen Gewicht Wasser und einem Tropfen NaOH, erwärmt und filtrirt dann ab. — Kleine Nadeln. Sehr beständig. Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und und Vitriolöl; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chloral-aa-Dimethylharnstoff. a. ***Verbindung*** $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 156° (ZANDE, *R.* 8, 239). Wenig löslich in Wasser und Aether, gut in Alkohol.

b. ***Verbindung*** $C_3H_8N_2O + C_2HCl_3O.H_2O$. Schmelzp.: 74° (ZANDE).

Chloral-aa-Diäthylharnstoff $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 142° (ZANDE).

Chloral-aa-Dipropylharnstoff $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 128° (ZANDE).

Hydrat $C_2HCl_3O.H_2O + NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 51° (Z.).

Chloral-aa-Diisopropylharnstoff $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 121° (ZANDE).

Acetalylharnstoff $C_7H_{16}N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei kürzerem Erwärmen von Aminoacetalhydrochlorid mit einem geringen Ueberschuss von KCNO (MARCKWALD, *B.* 25, 2357). — Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Aether, schwerer in $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn. Beim Erwärmen mit etwas H_2SO_4 entsteht μ-Imidazolon $C_3H_4N_2O$.

Butyrchloral und Harnstoff. Beim Erhitzen von 30 g Butyrchloralhydrocyanid mit ebenso viel Harnstoff auf 100—105° entstehen Chlorcrotonylharnstoff $C_4H_4ClO.NH.CO.NH_2$ (S. 1305) und wenig Butyrchloralbiuret, neben etwas Biuret und Cyanursäure, (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2348).

Butyrchloralbiuret $C_6H_8Cl_3N_3O_2 = CH_2.CHCl.CCl_2.CH\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle NH$. *D.* Siehe oben. Sobald die Schmelze ganz undurchsichtig geworden, steigert man die Temperatur langsam auf 120° und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die Masse völlig erstarrt ist. Dieselbe wird mit der 50fachen Menge Wasser aufgekocht, wobei Butyrchloralbiuret zurückbleibt. Dieses wird mit verd. NH_3 gewaschen und aus verd. Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Prismen. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether und Ligroïn, äufserst wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in kalter, verd. Natronlauge.

Oenanthodiureïd $C_9H_{20}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_7H_{14}$. *B.* Beim Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Oenanthol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid und Oenanthoxaldin.

Diönanthotriureïd $C_{17}H_{36}N_6O_3 = (CO.N_2H_2)_3(C_7H_{14})_2H_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von Harnstoff mit Oenanthol (SCHIFF). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162°. Kaum löslich. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, Cyanursäure und Hydrönanthamid: $3C_{17}H_{36}N_6O_3 = 5NH_3 + 3(CNHO)_3 + 2N_2(C_7H_{14})_3$.

Erwärmt man das Di- oder Triureïd mit Oenanthol auf dem Wasserbade, so entstehen **Oenanthotetrureïd** und **Oenanthohexureïd**. Das Tetrureïd $C_{25}H_{52}N_8O_4$ ($= 4CH_4N_2O + 3C_7H_{14}O - 3H_2O$) ist ein amorphes, gelbes Pulver: Schmelzp.: 155°. — Das Hexureïd $C_{41}H_{84}N_{12}O_6$ ($= 6CH_4N_2O + 5C_7H_{14}O - 5H_2O$) ist eine hornige Masse, die bei 150° geschmolzen erscheint. — Tetr- und Hexureïd sind in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol und Aether.

Oenanthyliden-aa-Diäthylharnstoff $C_{17}H_{36}N_4O_2 = C_7H_{14}[NH.CO.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Oenanthol und aa-Diäthylharnstoff, in Gegenwart von Aether (ZANDE, *R.* 8, 242). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich.

Oenanthyliden-aa-Dipropylharnstoff $C_{21}H_{44}N_4O_2 = C_7H_{14}[NH.CO.N(C_3H_7)_2]_2$. Schmelzp.: 113° (ZANDE).

Akroleïnharnstoff $C_4H_6N_2O = CO.N_2H_2.C_3H_4$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Akroleïn (LEEDS, *B.* 15, 1160). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Akryldiureïd $C_5H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_3H_4$. *B.* Aus Akroleïn und koncentrirter wässeriger Harnstofflösung (SCHIFF; vgl. *B.* 15, 1393). — Kleine Nadeln.

Akroleïn und Harnstoff: LÜDY, *M.* 10, 300.

Acetylenharnstoff (Glykoluril) $C_4H_6N_4O_2 = (CO.N_2H_2)_2.C_2H_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (RHEINECK, *A.* 134, 219). $C_4H_6N_4O_3 - O = C_4H_6N_4O_2$. Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wasser mit einigen Tropfen koncentrirter Salzsäure (SCHIFF, *A.* 189, 157; BÖTTINGESR, *B.* 11, 1787; WIDMAN, *B.* 19, 2479). Bei kurzem Erwärmen von 1 Vol. koncentrirter Glyoxallösung mit 2 Vol. einer koncentrirten Lösung von Harnstoff in Blausäure (von 50%) auf 90—100° (BÖTTINGER, *B.* 10, 1923). Beim Erhitzen von 10 Thln. Trichlormilchsäure mit 6 Thln. Harnstoff und 20—30 Thln. Wasser (PINNER, *B.* 17, 1999). CCl_3.

$CH(OH).CO_2H = CO_2 + HCl + CCl_2{:}CH(OH)[= CHCl_2.CHO]$ und $CHCl_2.CHO + 2CO(NH_2)_2 = CHCl_2.CH(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O = CHO.CH(NH.CO.NH_2)_2 + 2HCl = C_2H_2(NH.CO.NH)_2 + H_2O + 2HCl$. Erhitzt man Trichlormilchsäure mit Harnstoff, ohne Zusatz von Wasser, so entsteht, neben Acetylenharnstoff, ein unlösliches Pulver $C_3H_4Cl_2N_2O$ (Dichlorvinylharnstoff?) (P.). — *D.* Man löst ein Thl. Allantoïn in 30 Thln. kochendem Wasser und setzt allmählich einprocentiges Natriumamalgam hinzu. Die Lösung wird durch Schwefelsäure immer schwach sauer erhalten. — Kleine Oktaëder oder (bei langsamer Krystallisation) spiefsige Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 17° in 1075 Thln. Wasser (WIDMAN, *B.* 19, 2480). In heifsem Ammoniak etwas löslicher als in heifsem Wasser. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Unzersetzt löslich in koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harnstoff und Hydantoïn und beim Kochen mit Barythydrat in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Hydantoïnsäure. Giebt, mit Quecksilberoxydnitrat, einen weifsen, flockigen Niederschlag; liefert kein Platindoppelsalz. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kaum angegriffen. — $Ag_2.C_4H_4N_4O_2$. Wird durch Fällen einer heifsen Glykolurillösung mit $AgNO_3$ und NH_3 in dicken, strohgelben Flocken erhalten (R.).

Dinitroglykoluril $C_4H_4N_6O_6$. a. ***Derivat*** $CO\left\langle\begin{matrix}NH.CH.N(NO_2)\\NH.CH.N(NO_2)\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Glykoluril in 5 Thln. höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 18). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Pulver. Verpufft gegen 217°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entweichen CO_2 und N_2O, und es entsteht **Glykolureïn** $CO\left\langle\begin{matrix}NH.CH.CO_2H\\NH.CH.CO_2H\end{matrix}\right.$ (?), das in grofsen Prismen krystallisirt, bei 147° schmilzt und mit höchst konc. HNO_3 kein Gas entwickelt (FR., KL., *R.* 7, 247).

b. ***Isodinitroglykoluril.*** *B.* Aus Glykoluril und höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 290). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in konc. HNO_3. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Alkalien entwickeln sofort N_2O und erzeugen eine **Säure** $C_4H_{12}N_6O_4$ (?).

Dimethylglykoluril $C_6H_{10}N_4O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}NH \quad CH.N(CH_3)\\N(CH_3).CH.NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Aus Glyoxal, Methylharnstoff und etwas HCl (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 19). — Feine Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 210°, unter Schwärzung, zu schmelzen und ist bei 260° geschmolzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Dinitrodimethylglykoluril $C_6H_8N_6O_6 = CO\left\langle\begin{matrix}N(NO_2).CH.N(CH_3)\\N(CH_3).CH.N(NO_2)\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *B.* Aus 1 Thl. Dimethylglykoluril und 5 Thln. HNO_3 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 20, 248). — Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

Tetramethylglykoluril $C_8H_{14}N_4O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CH.N(CH_3)\\N(CH_3).CH.N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Aus Glyoxal und ab-Dimethylharnstoff (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 248). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 217°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether und Benzol. Löst sich in sehr konc. Salpetersäure unter Bildung eines **Körpers** $C_7H_{11}N_4(NO_2)O_2$, der (aus Alkohol) in feinen Nadeln krystallisirt und bei 225—226° schmilzt; er löst sich unzersetzt in 40 Thln. kochenden Wassers; er löst sich schwer in Alkohol und Aether.

Harnstoff und Ketone. **Acetonylbiuret** $C_5H_7N_3O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}CH_2.NH.CO\\CH_2.NH.CO\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Man lässt die vermischten höchst konc. Lösungen von (1 Mol.) s-Diaminoaceton und (2 Mol.) KCNO einige Tage lang stehen (RÜGHEIMER, MISCHEL, *B.* 25, 1567). — Krystallinisch (aus Wasser). Schmilzt, unter Bräunung, gegen 224°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol.

Dimethylglykoluril $C_6H_{10}N_4O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3).NH\\NH.C(CH_3).NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 20 g Diacetyl, 35 g Harnstoff und 50 g Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 251). — Feine Nadeln oder sehr kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 290°. Löslich in 500 Thln. kochenden Wassers. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dinitroderivat $C_6H_8N_6O_6 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3).N(NO_2)\\NH.\dot{C}(CH_3).N(NO_2)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Man löst 1 Thl. Dimethylglykoluril $C_4H_6[CO(NH)_2]_2$ in 5 Thln. höchst konc. Salpetersäure und giefst die Lösung, nach 24 Stunden, in 10 Thle. Wasser (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 253). — Krystalle. Schwärzt sich bei 230°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entweichen 2 Mol. N_2O, 1 Mol. CO_2, und es entsteht Harnstoff.

Acetylacetondiharnstoff $C_7H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.N:C(CH_3).CH_2.C(CH_3):N.CO.NH_2$. *B.* Aus Acetylaceton und (2 Mol.) Harnstoff bei 100° (Evans, *J. pr.* [2] 46, 352; A. und C. Combes, *Bl.* [3] 7, 790). — Schmilzt bei 200°, unter Zersetzung. — $C_7H_{12}N_4O_2.HCl$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Acetylaceton und (2 Mol.) Harnstoff in Alkohol mit HCl (spec. Gew. = 1,19) (E.).

Schwefelderivate des Harnstoffes.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff) $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Schmelzen von Rhodanammonium (Reynolds, *A.* 150, 224). $NH_4.CNS = CS(NH_2)_2$. Beim Behandeln von Isopersulfocyansäure mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (Glutz, *A.* 154, 39). $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CH_4N_2S + CS_2$. Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid (Baumann, *B.* 6, 1375) oder vollständiger bei eintägigem Stehen einer koncentrirten wässerigen Cyanamidlösung mit überschüssigem, gelbem Schwefelammonium (Baumann, *B.* 8, 26). $CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$. — *D.* Man schmilzt (rohes) Rhodanammonium in emaillirten Eisenschalen, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwickelung von NH_3, H_2S und CS_2 erfolgt. Dann kühlt man rasch ab (durch allmähliches Eingiefsen von kaltem Wasser) und behandelt die erstarrte Masse mit kaltem, starkem Alkohol, welcher unverändertes Rhodanammonium aufnimmt. Den rückständigen Thioharnstoff krystallisirt man aus heifsem Wasser um (Claus, *A.* 179, 113). — Dicke, rhombische (Hintze, *J.* 1884, 462) Krystalle. Ist dem Thioharnstoff viel Rhodanammonium beigemengt, so krystallisirt er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 172° (Claus, *A.* 179, 141); 167° (Blankenhorn, *J. pr.* [2] 16, 364). Geschmolzener und wieder erstarrter Thioharnstoff zeigt den konstanten Schmelzp.: 149° (Prätorius, *J. pr.* [2] 21, 141). Spec. Gew. = 1,406 (Schröder, *B.* 12, 562); 1,450 (Schröder, *B.* 13, 1071). Molekulare Verbrennungswärme = 341,9 Cal. (Matignon, *A. ch.* [6] 28, 81). 1 Thl. löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers (Volhard, *J. pr.* [2] 9, 13). Fast unlöslich in kaltem, starkem Alkohol und in Aether. Geht, beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140°, wieder in Rhodanammonium über. Dieselbe Reaktion erfolgt sofort beim Uebergiefsen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Salpetrigäther (Claus, *A.* 179, 129) (Charakteristische Reaktion auf Thioharnstoff.) Thioharnstoff giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, sofort aber nach dem Behandeln mit Salpetrigäther. (Gewöhnlicher Harnstoff wird, in alkoholischer Lösung, von salpetriger Säure nicht angegriffen.) Bei mehrstündigem Erhitzen, für sich auf 160—170°, wird Thioharnstoff in Rhodanammonium zurück verwandelt. Bei längerem Erhitzen auf 170—180° tritt Spaltung in Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammoniak ein. $5CS(NH_2)_2 = 2CH_5N_3.CHSN + (NH_4)_2.CS_3$. Beim Erhitzen mit wässerigem Kali, im Rohr, auf 100° entstehen CO_2, NH_3, H_2S und Rhodankalium. Thioharnstoff wird leicht entschwefelt. Quecksilberoxyd, in eine kalte, wässerige Lösung von Thioharnstoff eingetragen, erzeugt Cyanamid. Ebenso wirken Bleioxyd u. s. w. (vgl. Mulder, Smit, *B.* 7, 1634). Findet das Entschwefeln in höherer Temperatur (im Wasserbade) statt, so wird statt des Cyanamids das polymere Dicyandiamid erhalten (Hofmann, *B.* 2, 605). Oxydationsmittel (HNO_3, Jod, H_2O_2) erzeugen zunächst Carbaminoiminodisulfid ($C_2H_6N_4S_2$; ebenso wirkt angesäuerte Chamäleonlösung. Mit Chamäleonlösung (ohne Säurezusatz) entstehen Harnstoff und K_2SO_4 (Maly, *M.* 11, 278). Beim Kochen mit H_2O_2 (+HCl) entstehen NH_3, Schwefel, H_2SO_4 und CO_2 (Hector, *J. pr.* [2] 44, 499). Thioharnstoff verbindet sich direkt mit (1 Atom) Chlor, Brom, Jod. Ueberschüssiges Brom erzeugt, in der wässerigen Lösung, H_2SO_4 und Harnstoff (vermuthlich entstanden aus zunächst gebildetem Cyanamid) (Macgowan, *Soc.* 51, 379). $CH_4N_2S + 8Br + 4H_2O = CN.NH_2 + H_2SO_4 + 8HBr$.

Der Wasserstoff der Amidgruppen im Thioharnstoff kann in derselben Weise durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, wie im gewöhnlichen Harnstoff. Alkylderivate des Thioharnstoffes, die ein ungesättigtes Alkyl enthalten, wandeln sich, beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 100°, in isomere Basen um, die unzersetzt sieden und unangenehm riechen. $CH_2:CH.CH_2.NH.CS.NH.CH_3 = \begin{matrix}CH_3.CH.S\\ \dot{C}H_2.N\end{matrix}\rangle C.NH.CH_3$. Beim Kochen von Thioharnstoff mit Acetessigester entstehen Alkohol und Thiomethyluracil $C_5H_6N_2OS$. Bleibt eine alkoholische Lösung von Thioharnstoff mit Acetessigsäureäthyl-

ester und einigen Tropfen HCl stehen, so entsteht ein unbeständiger, krystallinischer Ester, aus welchem, durch Verseifen mit alkoholischem Kali das Salz $K_2.C_3H_5N_2SO$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 72) hervorgeht (BEHREND, *B.* 19, 219). Aus Thioharnstoff und $CCl_3.SO_2Cl$ entsteht Thioharnstoffchlorid $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$. Beim Kochen einer wässerigen Thioharnstofflösung mit Brombrenzweinsäure werden Sulfuvinursäure, Cyanamid und HBr gebildet. Ebenso entstehen aus Thioharnstoff und Dibrombernsteinsäure ganz glatt Fumarsäure und Cyanamid (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 79). $C_4H_4Br_2O_4 + CS(NH_2)_2 = C_4H_4O_4 + CN.NH_2 + 2HBr + S$. Mit Aldehyden vereinigt sich der Thioharnstoff unter Wasseraustritt. Substitutionsprodukte von Aldehyden und Ketonen, von der Form —CHCl.COR verbinden sich mit Thioharnstoff, unter Abgabe von H_2O und HCl, zu Aminothiazolen. $CH_2Cl.CHO + CS(NH_2)_2 = C_3H_4N_2S + H_2O + HCl$. Verhalten von Thioharnstoff gegen Natriumamalgam: BERNTHSEN, *A.* 192, 55.

Thioharnstoff verbindet sich mit (1 Mol.) Säuren, einigen Metalloxyden, mit Salzen u. s. w. Er bildet ausnehmend leicht Additionsprodukte. Die Verbindungen des Thioharnstoffes mit Metallchloriden verhalten sich nicht wie blosse Additionsprodukte (s. die Verbindung mit Cu_2Cl_2). Aus der Verbindung $2CH_4N_2S.AgCl$ erhält man mit Aethyljodid das gummöse Additionsprodukt $CH_4N_2S.AgJ + CH_4N_2S.C_2H_5Cl$, welchem, durch Alkohol, die Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5Cl$ entzogen wird. Mit Aethyljodid entsteht aus $CH_4N_2S.AgJ$ die gummöse Masse $CH_4N_2S.C_2H_5J + AgJ$, die sich unzersetzt in Alkohol löst, von Wasser aber in AgJ und $CH_4N_2S.C_2H_5J = NH_2.C(NH).SC_2H_5.HJ$ zerfällt (RATHKE, *B.* 17, 308).

Verbindungen mit Säuren. $CH_4N_2S.HCl$. Kann nicht direkt aus Thioharnstoff und Salzsäure dargestellt werden (REYNOLDS; CLAUS). Man erhält die Verbindung nur, wenn man das Zinnchlorürdoppelsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und $SnCl_2$) mit H_2S zerlegt. — Undeutliche Blättchen (GLUTZ). — $CH_4N_2S.HJ$. Tafelförmige Platten (GLUTZ). — $CH_4N_2S.HNO_3$. *D.* Man versetzt eine kaltgesättigte wässerige Lösung von Thioharnstoff mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). — Krystalle (REYNOLDS).

Chlorid $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine koncentrirte alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, *A.* 179, 139). Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorjod oder von $CCl_3.SO_2Cl$ auf eine alkoholische Lösung von Thioharnstoff (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 33, 188). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unter Zersetzung und Abscheidung von Schwefel. Unlöslich in Aether. Beim Einleiten von H_2S in die Lösung in absol. Alkohol entstehen Thioharnstoff und HCl (MACGOWAN, *Soc.* 51, 380). AgCN erzeugt HCN, NH_4Cl und Rhodanide; mit KCN erhält man Thioharnstoff, HCN und NH_3 (G.). Liefert mit verdünnter HNO_3 das Nitrat $(CH_4N_2S.NO_3)_2$. Mit KJ entsteht das Jodid $(CH_4N_2S)_2.J_2$.

Bromid $(CH_4N_2S)_2.Br_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine koncentrirte alkoholische (CLAUS), oder besser wässerige (MACGOWAN, *Soc.* 51, 378) Lösung von (1 Mol.) Thioharnstoff. — Krystalle, von der gleichen Löslichkeit wie die Chlorverbindung. Wird von Natriumamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt. Wasser bewirkt sofortige Spaltung in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamid?). $(CH_4N_2S)_2Br_2 = CH_4N_2S + CN.NH_2 + S + 2HBr$.

Jodid $(CH_4N_2S)_2.J_2$. *B.* Beim Zusammenreiben des Chlorides $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ mit KJ und etwas Alkohol (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 33, 192). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Lange Prismen. Löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, unter Abgabe von Jod. Auch beim Erwärmen mit verdünnter HCl wird Jod frei. Alkalien spalten Schwefel ab.

Verbindungen mit Metalloxyden (REYNOLDS). — $2CH_4N_2S.3HgO + 3H_2O$. *D.* Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem Quecksilbernitrat. — Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser.

Verbindungen mit Salzen: REYNOLDS; MALY, *B.* 9, 172; CLAUS, *B.* 9, 226; RATHKE, *B.* 17, 307. — $4CH_4N_2S.NH_4Cl$. Schmelzp.: 154° (REYNOLDS, *Soc.* 59, 385). — $4CH_4N_2S.NH_4Br$. Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 173—174° und fängt bei 178—180° an, sich zu zersetzen (REYNOLDS, *Soc.* 53, 858; 59, 384). Leicht löslich in heifsem absol. Alkohol, sehr wenig in kaltem. — $4CH_4N_2S.NH_4J$. Schmelzp.: 186° (REYNOLDS, *Soc.* 59, 385). — $CH_4N_2S + NH_4.SCN$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 144°; 100 Thle. H_2O lösen bei 25° 23,1 Thle. (CARRARA, *G.* 22 [1] 341). — $4CH_4N_2S + N(CH_3)H_3Br$. Schmelzp.: 138° (R., *Soc.* 59, 392). — $3CH_4N_2S + N(C_2H_5)_2H_2Br$. Schmelzp.: 133—134° (R.). — $2CH_4N_2S + N(C_2H_5)_3.HBr$. Kleine Prismen (R.). — $3CH_4N_2S + N(C_2H_5)_3.HBr$ (R.). — $2CH_4N_2S + N(C_2H_5)_4Br$. Prismen. Schmelzp.: 159—160° (R.). — $2CH_4N_2S + N(C_2H_5)_4J$. Schmelzp.: 135° (R.). — $2CH_4N_2S + ZnCl_2$. Prismen (M.). — $2CH_4N_2S + CdSO_4$. Kurze, dicke Prismen (M.). — $2CH_4N_2S + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Alkohol. — $4CH_4N_2S + HgCl_2$. Leicht lösliche Krystalle (CLAUS). — $CH_4N_2S + HgJ_2$

(M.). — $CH_4N_2S + Hg(CNS)_2$. Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HgS, Blausäure und Dicyandiamid (NENCKI, *B.* 6, 598). — $2CH_4N_2S + PbCl_2$. Nadeln (CLAUS, *A.* 179, 132). — $CH_4N_2S.Pb(CNS)_2$ (CLAUS). — $CH_4N_2S.TlSO_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beständig (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 146). — $2CH_4N_2S + SnCl_2$ (M.). — $(CH_4N_2S)_2.HCl.PtCl_2$. *D.* Aus Thioharnstoff und neutraler Platinchloridlösung. — Voluminöser, rother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether (R.). — $(CH_4N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Wurde zufällig erhalten. — Weingelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 143). — $2CH_4N_2S + CuSO_4$. Farblose Nadeln oder Prismen (PRÄTORIUS). — $6CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$. Entsteht beim Digeriren von Thioharnstoff mit Cu_2Cl_2; beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Kupferblech und HCl, wobei das Kupfer sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung löst. Entsteht, neben Thioharnstoffchlorid, beim Versetzen einer kochenden Lösung von Thioharnstoff mit einer verdünnten Kupferchloridlösung (RATHKE, *B.* 17, 299). — Große, tetragonale, farblose Krystalle. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl, KCl u. s. w. gefällt. Reagirt deutlich alkalisch. Wird von H_2S sehr schwer zersetzt, spaltet aber, beim Erwärmen mit NH_3, leicht Cu_2S ab. — Dieses und die nachfolgenden Salze sind offenbar keine bloßen Additionsprodukte. Das Kupferchlorürsalz absorbirt z. B. kein Kohlenoxyd. Aus Thioharnstofflösung, Cu_2O und CO_2 entsteht ein lösliches Carbonat, das Cu_2O hält, obgleich kein kohlensaures Kupferoxydul bekannt ist. Auch aus metallischem Kupfer und Thioharnstofflösung entsteht, an kohlensäurehaltiger Luft, das Carbonat. — $2CH_4N_2S + Cu_2Cl_2 + H_2O$. Fällt beim Versetzen einer kalten, verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit wenig $CuCl_2$ nieder. Kann auch durch Zusammenbringen mit Thioharnstoff mit Cu_2Cl_2 und etwas HCl bereitet werden (RATHKE, *B.* 17, 301). Mikroskopische Nadeln; völlig unlöslich in Wasser. — $4CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$. Entsteht durch Zusammenbringen der beiden Salze $6CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$ und $2CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$ (R.). Glänzende platte Nadeln. Zerfällt durch Wasser wieder in die beiden Salze. — $5CH_4N_2S + Cu_2(SO_4)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich allmählich aus beim Eintröpfeln von $CuSO_4$ in eine kalte Thioharnstofflösung. Entsteht auch beim Versetzen des Salzes $6CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$ mit verdünnter Schwefelsäure (RATHKE, *B.* 17, 301; vgl. PRÄTORIUS). Seideglänzende, platte Nadeln. — $2CH_4N_2S + AgCl$. Nadeln, löslich in Salzsäure (V.). Schmelzp.: 170 bis 171° (R., *Soc.* 61, 252). — Verhalten gegen Aethyljodid siehe S. 1317). — $2C_4H_4N_2S.AgBr$. Nadeln. Schmelzp.: 120—121° (R., *Soc.* 53, 861; 61, 251). — $CH_4N_2S.AgJ$. Krystallinischer Niederschlag (R., *Soc.* 61, 253). — $2CH_4N_2S.AgCN$. Schmilzt bei 126° zu einem schwarzen Oele (R., *Soc.* 61, 253). — $CH_4N_2S + AgNO_3$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser) (KURNAKOW, *B.* 24, 3960). — $3CH_4N_2S + AgNO_3$ (KURNAKOW; REYNOLDS, *Soc.* 61, 250). Schmelzp.: 141° (R.). — $6CH_4N_2S + Ag_2.C_2O_4$ (CLAUS). — $2CH_4N_2S + AuCl$. Monokline Krystalle (RATHKE, *B.* 17, 306).

Additionsprodukte des Thioharnstoffes. **Verbindung** $8CH_4N_2S + SiBr_4$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g Thioharnstoff in ein Gemisch aus 28 ccm $SiBr_4$ und 250 ccm Benzol (REYNOLDS, *Soc.* 51, 203). Man lässt über Nacht stehen, erhitzt dann drei Stunden lang auf dem Wasserbade, filtrirt und kocht den abfiltrirten Niederschlag mit Benzol aus. — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 100°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Stößt an feuchter Luft HBr aus. Zersetzt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter Bildung von Kieselerde, Aethylrhodanid, C_2H_5Br und der Verbindungen $4CH_4N_2S.NH_4Br$ und $(CH_5N_2S)_3Br.C_2H_5Br$.

Verbindung $8CH_4N_2S + SiBr_4 + (CN)_2$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von Thioharnstoff mit $SiBr_4$ und Benzol (REYNOLDS, *Soc.* 51, 205). — Amorph.

Thioharnstoff und **Methyljodid** $CH_4N_2S.CH_3J = JC(NH_2)_2.SCH_3$ (?). *B.* Thioharnstoff und Methyljodid verbinden sich, bei längerem Stehen in der Kälte, leicht und vollständig (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). — Prismen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Silberoxyd AgJ und einen stark basischen Körper $[CH_4N_2S.CH_3(OH)]$ (?). Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz ab, die beim Erhitzen HgJ_2 und Methylsulfid ausgiebt. Gleichzeitig entsteht Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $(CH_4N_2S.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Krystalle.

Thioharnstoff und **Aethylbromid** $CH_4N_2S.C_2H_5Br$. *B.* Aus Thioharnstoff, Aethylbromid und Alkohol bei 100° (CLAUS, *A.* 179, 145). — Hexagonale Täfelchen. Entwickelt schon bei 100° schwefelhaltige Produkte.

Verbindung $(CH_5N_2S)_3Br.C_2H_5Br$. *B.* Entsteht, neben $4CH_4N_2S.NH_4Br$, bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf $8CH_4N_2S.SiBr_4$ (REYNOLDS, *Soc.* 53, 862). — Kleine Prismen.

Thioharnstoff und **Aethyljodid**. a. **Verbindung** $CH_4N_2S.C_2H_5J$ (CLAUS, *B.* 8, 41; BERNTHSEN, KLINGER). Entsteht auch aus $2CH_4N_2S.AgCl$ und Aethyljodid (RATHKE, *B.* 17,

308). — Undeutliche Krystalle. Aeuſserst unbeständig. Giebt mit Ag_2O einen stark basischen Körper. Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Jodquecksilber mit Aethylsulfid und daneben Cyanamid. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Kalilauge, unter Bildung von Merkaptan. Auch beim Kochen mit Ammoniak entweicht Merkaptan, daneben entstehen NH_4J und Guanidinsalz (Rathke). $NH_2.C(NH).S.C_2H_5.HJ + NH_3 = C_2H_5.SH + CH_5N_3.HJ$. — $(CH_4N_2S.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rhombische Tafeln.

b. **Verbindung** $2CH_4N_2S + C_2H_5J$. Nadeln. Viel beständiger als die Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5J$. Lässt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge (Claus, *B.* 8, 41).

Trichlormethylsulfinsaurer Thioharnstoff $CH_4N_2S + CCl_3.SO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung gleicher Moleküle Thioharnstoff und trichlormethylsulfinsaurem Ammoniak in absol. Alkohol mit einem geringen Ueberschuss an konc. HCl (Macgowan, *Soc.* 51, 667). — Flache Prismen (aus kaltem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 139°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Brom erzeugt das Bromid $CCl_3.SO_2Br$.

Thioharnstofftrichlormethylsulfinyl $(CH_4N_2S + CCl_3SO_2)_2$. *B.* Durch Vermischen der konc. wässerigen Lösung von Thioharnstoffchlorid und trichlormethylsulfinsaurem Ammoniak (Macgowan, *Soc.* 51, 666). $CCl_3.SO_2.NH_4 + CH_4N_2S.Cl = CH_4N_2S.CCl_3SO_2 + NH_4Cl$. — Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. In Alkohol viel leichter löslich als in Wasser. Kalilauge scheidet Schwefel aus. Brom erzeugt $CCl_3.SO_2Br$.

Verbindung $CH_3N_2S.CCl_3SO_2$ (?). *B.* Entsteht, neben Thioharnstoffchlorid, beim Eintröpfeln von $CCl_3.SO_2Cl$ in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von Thioharnstoff (Macgowan, *Soc.* 51, 669). Man fällt durch ein gleiches Vol. Aether das Thioharnstoffchlorid und verdunstet das Filtrat, in der Kälte, über H_2SO_4. Man wäscht den Rückstand mit CS_2 und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Kalilauge scheidet keinen Schwefel aus. Brom erzeugt $CCl_3.SO_2Br$.

Thioharnstoff und Acetylchlorid $CH_4N_2S.C_2H_3OCl$. *B.* Wird aus den Komponenten bei 40° gebildet (Claus, *B.* 8, 42). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol; beim Kochen damit tritt Zerlegung ein, ohne dass Acetylthioharnstoff gebildet wird.

Chloressigsäure verbindet sich direkt mit Thioharnstoff zu salzsaurem Thiohydantoïn (S. 1327).

Trichloressigsäure und Thioharnstoff: Claus, *B.* 9, 228.

Oxalsäurediäthylester und Thioharnstoff. $C_8H_{18}N_4S_2O_4 = 2(CH_4N_2S) + C_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beide Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort (Nencki, *B.* 7, 780). — Monokline Krystalle. Schmilzt, unter Zerfallen in seine Bestandtheile, bei 150°. Wird durch kochendes Wasser rasch in die Komponenten zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus.

Alkylderivate des Thioharnstoffes. Man erhält dieselben durch Zusammenbringen von Senfölen mit NH_3 oder Basen. Die Monoalkylderivate $NH_2.CS.NHR$ werden durch eine Lösung von $Pb(OH)_2$ in Natron entschwefelt, die ab-Dialkylderivate und die Trialkylderivate nicht (Dixon, *Soc.* 63, 325). Durch ammoniakalische Silberlösung erfolgt aber stets und leicht Entschwefelung.

Methylthioharnstoff $C_2H_6N_2S = NH_2.CS.NH(CH_3)$. Prismen. Schmelzp.: 118° (Andreasch, *M.* 2, 277). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — Das Hydrojodid $C_2H_6N_2S.HJ$ bildet groſse Blätter; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von AgJ und der Silberverbindung des Methylthioharnstoffes. Mit Silberoxyd entstehen AgJ und Methylcyanamid (Bernthsen, Klinger, *B.* 11, 493). HNO_2 erzeugt Dimethyldithiotetrahydrotriazol $C_4H_7N_3S_2$.

Dimethyldithiotetrahydrotriazol $C_4H_7N_3S_2 = NH\langle{CS.N.CH_3 \atop CS.N.CH_3}$. *B.* Aus Methylthioharnstoff und HNO_2 (Hector, *J. pr.* [2] 44, 506). — Oel.

Dimethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S$. a. ***ab-(s)-Derivat*** $CS(NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Methylsenföl und Methylamin (Andreasch, *M.* 2, 277). — Groſse, äuſserst zerflieſsliche Tafeln (Traumann, *A.* 249, 49). Schmelzp.: 51,5° (Hecht, *B.* 23, 286). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich schwer in Aether, CS_2 und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

b. ***aa-(a)-Derivat*** $NH_2.CS.N(CH_3)_2$. Zerflieſsliche Prismen. Schmelzp.: 81—82° (Spica, Carrara, *G.* 19, 422). Beim Erhitzen mit Chloraceton entsteht salzsaures Dimethylamin. Beim Erhitzen mit ω-Bromacetophenon entstehen $NH(CH_3)_2.HBr$ und ω-Rhodanacetophenon.

Aethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S$ = $NH(C_2H_5).CS.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 113° (HOFMANN, *B.* 1, 27; 18, 2788). Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Wird in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch PbO und HgO leicht entschwefelt: es bilden sich Triäthylmelamin $[CN.NH(C_2H_5)]_3$ und Schwefelmetalle (HOFMANN, *B.* 2, 602). Salpetrige Säure erzeugt Aethylsenföl u. A. (DIXON, *Soc.* 61, 525).

Diäthylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S$. a. ***ab-(s)-Derivat*** $CS(NH.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylsenföl und Aethylamin; beim Erhitzen des Aethylthiocarbaminsäuresalzes $NH.C_2H_5.CS_2.N(C_2H_5)H_3$ mit Alkohol im Rohr auf 110—120° (HOFMANN, *B.* 1, 26). — Krystalle. Schmelzp.: 77°. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in Aethylamin und Aethylsenföl. Jod wirkt auf eine heifse alkoholische Lösung dieses Thioharnstoffes ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Aethylsenföl (RUDNEW, *Ж.* 10, 191). Geht, beim Behandeln mit HgO, in ab-Diäthylharnstoff über. Erfolgt die Einwirkung von HgO in Gegenwart von Aethylamin, so entsteht Triäthylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 601). Aethylenbromid erzeugt bei 100° einen Körper $C_{12}H_{28}Br_2N_4S_2$ und bei höherer Temperatur Aethylendiäthylpseudothioharnstoff. Trimethylenbromid erzeugt einen Körper $C_{13}H_{18}N_4S_2$.

Jodmethylat $C_6H_{15}JN_2S$ = $CS(NH.C_2H_5)_2.CH_3J$. Krystallmasse (NOAH, *B.* 23, 2195). Die freie Base ist ölig. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Diäthylguanidin. — $(C_6H_{14}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Blättchen (N.). — Pikrat $C_6H_{14}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmelzp.: 116°.

Jodäthylat (Triäthylthioharnstoffhydrojodid) $C_7H_{17}JN_2S$ = $CS(NH.C_2H_5)_2.C_2H_5J$. — $(C_7H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch (NOAH, *B.* 23, 2197). — Pikrat $C_7H_{16}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 72° (NOAH).

Jodpropylat (Diäthylpropylthioharnstoffhydrojodid) $C_8H_{19}JN_2S$ = $CS(NH.C_2H_5)_2.C_3H_7J$. — Pikrat $C_8H_{18}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 65—66° (NOAH, *B.* 23, 2197).

Jodisoamylat (Diäthylisoamylthioharnstoffhydrojodid) $C_{10}H_{23}JN_2S$ = $CS(NH.C_2H_5)_2.C_5H_{11}J$. — Die freie Base $C_{10}H_{22}N_2S$ ist ein gelbes Oel (NOAH, *B.* 23, 2197).

Jodallylat (Diäthylallylthioharnstoffhydrojodid) $C_8H_{17}JN_2S$ = $CS.(NH.C_2H_5)_2.C_3H_5J$. — Die freie Base ist ölig (NOAH, *B.* 23, 2197).

b. ***aa-(a)-Derivat*** $NH_2.CS.N(C_2H_5)_2$. Zerfliefslich. Schmelzp.: 169—170° (SPICA, CARRARA, *G.* 19, 423).

Triäthylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S$ = $NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5)_2$. Grofse Krystalle (GRODZKI, *B.* 14, 2754). Schmelzp.: 26°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 205°. Siedet unzersetzt im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von kochender Natronlauge nicht verändert, entwickelt aber, beim Schmelzen mit Kali, Aethylamin und Diäthylamin. Giebt mit P_2O_5 Aethylsenföl.

Teträthylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S$ = $CS[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Triäthylharnstoff mit Aethyljodid auf 100° (GRODZKI). — Flüssig. Siedep.: 216°; spec. Gew. = 0,9345 bei 15°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren. Starke Base; bläut Lackmuspapier und treibt NH_3 aus. Sehr beständig. Wird von Natronlauge nicht verändert; beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin. Rauchende Salzsäure ist, in der Kälte, ohne Wirkung. Entwickelt mit P_2O_5 kein Senföl. — Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt.

Oxyäthylthioharnstoff $C_3H_8N_2SO$ = $OH.CH_2.CH_2.S.C(NH).NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit $CH_2Cl.CH_2.OH$ (SCHATZMANN, *A.* 261, 2). — $C_3H_8N_2SO.HCl$. Kleine Prismen.

ab-Methyläthylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S$ = $NH(CH_3).CS.NH(C_2H_5)$. Krystallinisch. Schmelzp.: 54° (HOFMANN, *B.* 1, 27).

Propylthioharnstoff $C_4H_9N_2S$ = $NH_2.CS.NH.C_3H_7$. Glasglänzende, monokline (HAUSHOFER, *B.* 23, 283) Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (HECHT, *B.* 23, 283). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

ab-Methylpropylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S$ = $NH(CH_3).CS.NH.C_3H_7$. Glasglänzende Blättchen (aus ganz verd. Alkohol). Schmelzp.: 79° (HECHT, *B.* 23, 284). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, äufserst leicht in Aceton und $CHCl_3$, leicht in Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

ab-Aethylpropylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S$ = $NH(C_2H_5).CS.NH.C_3H_7$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 52° (HECHT, *B.* 23, 284). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

ab-Dipropylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S$ = $NH(C_3H_7).CS.NH.C_3H_7$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 71° (HECHT); 68° (CHANCEL, *B.* 26 [2] 87). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isopropylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_3H_7)$. Blättchen. Schmelzp.: 157° (JAHN, *M.* 3, 168).

ab-Diisopropylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = CS(NH.C_3H_7)_2$. Feine verfilzte Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 161° (JAHN).

Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = NH(C_4H_9).CS.NH_2$. a. ***Mit normalem Butyl.*** Krystalle. Schmelzp.: 79° (HOFMANN, *B.* 7, 512).

b. ***Mit Isobutyl.*** Krystalle. Schmelzp.: 93,5° (HOFMANN, *B.* 7, 511).

c. ***Mit sekundärem Butyl*** $CH_3.CH(C_2H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 133° (HOFMANN, *B.* 7, 513).

d. ***Mit tertiärem Butyl*** $C(CH_3)_3$. Grofse, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 165° (RUDNEW, *Ж.* 11, 179).

ab-Methylbutylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_4H_9)$. a. ***Isobutylderivat.*** Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 77,5° (HECHT, *B.* 25, 813). Sehr leicht löslich in Alkohol, äufserst leicht in $CHCl_3$ und Aceton, sehr schwer in Ligroïn.

b. ***Sekundärbutylderivat*** $NH(CH_3).CS.NH.CH(CH_3).C_2H_5$. Rhombische Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 79—80° (DIXON, *Soc.* 63, 321).

ab-s-Aethylbutylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_4H_9)$. a. ***Isobutylderivat.*** Blättchen. Schmelzp.: 77,5° (HECHT, *B* 25, 814).

b. ***Sekundärbutylderivat.*** Schmelzp.: 57—58° (DIXON).

ab-Dibutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CS(NH.C_4H_9)_2$. a. ***Diisobutylthioharnstoff*** $CS[NH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88° (DIXON, *Soc.* 63, 319).

b. ***Disekundärbutylthioharnstoff*** $CS[NH.CH(CH_3).C_2H_5]_2$. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101° (DIXON).

c. ***Ditertiärbutylthioharnstoff*** $CS[NH.C(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Trimethylcarbinamin und Butylsenföl (mit tertiärem Butyl); beim Erhitzen des Salzes $NH(C_4H_9).CS_2N(C_4H_9)H_3$ (aus Trimethylcarbinamin und CS_2) mit Alkohol (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Isoamylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = NH(C_5H_{11}).CS.NH_2$. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798). Schmelzp.: 93° (HOFMANN, *B.* 3, 264).

ab-(s)-Methylisoamylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.C_5H_{11}$. Rhomben (aus Alkohol). Schmilzt bei 77° (DIXON, *Soc.* 63, 323).

ab-(s)-Aethylisoamylthioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH.C_5H_{11}$. Krystallinisch. Schmelzp.: 45—46° (DIXON).

Diisoamylthioharnstoff $C_{11}H_{24}N_2S$. a. ***aa-Derivat*** $NH_2.CS.N(C_5H_{11})_2$. Schuppen. Schmelzp.: 208—209° (SPICA, CARRARA, *G.* 19, 423). Beim Erhitzen mit ω-Bromacetophenon entstehen ω-Rhodanacetophenon und $NH(C_5H_{11})_2.HBr$.

b. ***ab-(s)-Derivat*** $CS(NH.C_5H_{11})_2$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73° (DIXON, *Soc.* 63, 323).

Hexylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = NH_2.CS.NH(C_6H_{13})$. Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (FRENTZEL, *B.* 16, 746).

Dihexylthioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = CS(NH.C_6H_{13})_2$. *D.* Durch Erhitzen des dithiocarbaminsauren Salzes $NH(C_6H_{13}).CS_2.NH_3(C_6H_{13})$ (FRENTZEL). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 40°.

Oktylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH_2$. Mit sekundärem Oktyl (aus Ricinusöl-Oktylalkohol). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 114° (JAHN, *M.* 3, 173; vgl. *B.* 8, 804). In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Septdekylthioharnstoff $C_{18}H_{38}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{17}H_{35})$. Schmelzp.: 110—111° (TURPIN, *B.* 21, 2490). Schwer löslich in Alkohol.

Diseptdekylthioharnstoff $C_{35}H_{72}N_2S = CS(NH.C_{17}H_{35})_2$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von septdekyldithiocarbaminsaurem Septdekylamin mit Alkohol (TURPIN). — Schmelzp.: 94°. Schwer löslich in Alkohol.

Allylthioharnstoff (Thiosinamin) $C_4H_8N_2S = NH(CH_2.CH:CH_2).CS.NH_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Allylsenföl mit wässerigem Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, *A.* 10, 326). — Monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 599; BERTHELOT, LUCA, *J.* 1855, 656); rhombische Krystalle (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 586; MÜLLER, *A.* 52, 9). Schmelzp.: 78,4° (TORNÖE, *B.* 21, 1288). Unlöslich in Benzol. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren, Salzen, Haloïden, Cyan, Aethyljodid u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit HgO oder PbO, in H_2S und Allylcyanamid (Sinamin). Bei der Oxydation mit H_2O_2, in neutraler Lösung, entstehen H_2SO_4, NH_3, $NH_2.C_3H_5$ und Ameisensäure,

in saurer Lösung entsteht Allylformamidindisulfid $(C_3H_5.NH.C(:NH).S-)_2$. HNO_2 erzeugt Diallyldithiotetrahydrotriazol $C_8H_{11}N_3S_2$. Beim Erwärmen von Silbernitratlösung wird Allylharnstoff gebildet. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, in Propylenpseudothioharnstoff $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \dot{C}H_2.NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH$ über. — $C_4H_8N_2S.2HCl$ (?). Trocknes Thiosinamin absorbirt fast 2 Mol. Salzsäuregas (Will, *A.* 52, 11). — $C_4H_8N_2S.2HgCl_2$. Käsiger Niederschlag, löslich in Essigsäure (Will). — $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (Will). — $C_4H_8N_2S.AgNO_3$. Weifser Niederschlag, scheidet. beim Kochen mit Wasser, Ag_2S ab (Loewig, Weidmann, *Berz. Jahresb.* 21, 360).

Bromid $C_4H_8N_2S.Br_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (?). *B.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (Maly, *Z.* 1867, 42). — Gelbliche, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Wasser und Alkohol. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Brom gegen Chlor aus; durch Ag_2O werden aber beide Bromatome entzogen. — $(C_4H_8N_2S.Br_2)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, orangeglänzenden Schuppen bestehend.

Oxybromid $C_4H_8N_2S.Br(OH)$. *B.* Aus dem Dibromid und feuchtem Silberoxyd (Maly, *Z.* 1867, 44). — Reagirt stark alkalisch. Giebt mit HCl das Chlorobromid.

Chlorobromid $C_4H_8N_2S.BrCl$. *B.* Aus dem Dibromid und feuchtem Chlorsilber (Maly). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. In Wasser äufserst leicht löslich. — $(C_4H_8N_2S.BrCl)_2.PtCl_4$. Orangeglänzende Blättchen, kaum löslich in heifsem Alkohol. — $C_4H_8N_2S.BrCl.AuBr_3$. Dunkelpurpurrother, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Vermischen des Dibromids mit $AuCl_3$ erhalten.

Jodid $C_4H_8N_2S.J_2$. Fast farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. Löslich in Wasser und Alkohol (Maly, *Z.* 1869, 258).

Chlorojodid $C_4H_8N_2S.ClJ$. *B.* Aus dem Jodid und AgCl (Maly). — Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid $C_4H_8N_2S(CN)_2$. *B.* Durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (Maly, *Z.* 1869, 259). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in NH_3 und Oxalylthiosinamin.

Jodocyanürcyansilber $C_4H_8N_2S.JCN + AgCN$. *B.* Aus dem Jodid und Cyansilber (Maly). — Weifsgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Ammoniak.

Verbindung mit Siliciumbromid $8C_4H_8N_2S + SiBr_4$. Zähflüssig (Reynolds, *Soc.* 53, 854).

Thiosinaminäthyljodid $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$. *B.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Thiosinamin mit Aethyljodid (Weltzien, *A.* 94, 103; Maly, *Z.* 1869, 259). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 72° (M.). In jedem Verhältniss in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Chlorid $C_4H_8N_2S.C_2H_5Cl$ ist ein Syrup, das Platindoppelsalz gelb, undeutlich krystallinisch, leicht löslich (W.).

Thiosinaminisoamyljodid $C_4H_8N_2S.C_5H_{11}J$. Grofse, zerfliefsliche Krystalle (M.).

Chlorallylthioharnstoff $C_4H_7ClN_2S = NH(C_3H_4Cl).CS.NH_2$. *B.* Aus Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$ und NH_3 (Henry, *B.* 5, 188). — Krystalle. Schmelzp.: 90—91°.

Bromallylthioharnstoff $C_4H_7BrN_2S = NH(C_3H_4Br).CS.NH_2$. Schmelzp.: 110—111° (Henry, *B.* 5, 188).

Verbindung $C_4H_8N_2S = NH\!:\!C(NH_2).S.C_3H_5$. *B.* Das Hydrobromid dieser Verbindung entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff mit Allylbromid (Werner, *Soc.* 57, 299). — Sehr unbeständig. Zerfällt sofort in Cyanamid und Allylmerkaptan. — $C_4H_8N_2S.HCl$. Schmelzp.: 91—92°. — $C_4H_8N_2S.HBr$. Schiefe Prismen. Schmelzp.: 84—85°. Zerfliefslich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 20%) auf 160° entsteht Allyldisulfid. — $(C_4H_8N_2S)_2.H_2SO_4$. Nadelförmige Prismen. — $(C_4H_8N_2S)_2.H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Gleicht dem Chromalaun. — Pikrat $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Grofse, orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 141—142°.

ab-(s)-**Methylallylthioharnstoff** $C_5H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.C_3H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 52° (Hecht, *B.* 23, 286); 46° (Avenarius, *B.* 24, 261). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100° Methylpseudothiosinamin.

Methylpseudothiosinamin (**Methylpropylenpseudothioharnstoff**) $C_5H_{10}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.NH.CH_3$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) s-Methylallylthioharnstoff mit (15 ccm) rauchender Salzsäure (Avenarius). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°. Siedep.: 228°. — Das Pikrat schmilzt bei 147°.

ab-Aethylallylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_3H_5)$. Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 47° (HECHT, *B.* 23, 287); 41° (AVENARIUS, *B.* 24, 261; vgl. HINTERBERGER, *A.* 83, 346). Zerfällt beim Erwärmen mit $Pb(OH)_2$ in H_2S und Aethylallylcyanamid. — $(C_6H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylpseudothiosinamin $C_6H_{12}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.NH.C_2H_5$. *B.* Aus ab-Aethylallylthioharnstoff und rauchender Salzsäure bei 100° (AVENARIUS). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 230°. C_2H_5J erzeugt bei 100° Diäthylpseudothiosinamin.

aa-Diäthyl-b-Allylthioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = N(C_2H_5)_2.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Diäthylamin und Allylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Lange, nadelförmige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol.

Diäthylpseudothiosinamin $C_8H_{16}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylallylthioharnstoff und rauchender Salzsäure bei 100° (AVENARIUS, *B.* 24, 264). Entsteht auch aus Aethylpseudothiosinamin und C_2H_5J (A.). — Flüssig. Siedep.: 226° (i. D.). — $(C_8H_{16}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 160°. — Das Pikrat schmilzt bei 99°.

ab-(s)-Allylpropylthioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = NH(C_3H_7).CS.NH.C_3H_5$. Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 61° (AVENARIUS, *B.* 24, 261); 60° (HECHT, *B.* 23, 285). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Propylpseudothiosinamin $C_7H_{14}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.NH(C_3H_7)$. *B.* Aus ab-Allylpropylthioharnstoff und rauchender Salzsäure bei 100° (AVENARIUS). — Gelbes Oel. Siedep.: 237°. — Das Pikrat schmilzt bei 123°.

ab-(s)-Allylisobutylthioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_4H_9)$. Körner. Schmelzp.: 28,5° (HECHT, *B.* 25, 815).

ab-(s)-Allylamylthioharnstoff $C_9H_{18}N_2S = C_5H_{11}.NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Amylamin in eine ätherische Lösung von Allylsenföl (AVENARIUS, *B.* 24, 262). — Oel.

Amylpseudothiosinamin $C_9H_{18}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.NH.C_5H_{11}$. *B.* Aus ab-Allylamylthioharnstoff und rauch. Salzsäure bei 100° (AVENARIUS). — Krystallmasse. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 267°.

ab-(s)-Diallylthioharnstoff $C_7H_{12}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH.C_3H_5$. Grofse, glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 49,5° (HECHT, *B.* 23, 287).

Crotonylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = NH(C_4H_7).CS.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 85° (HOFMANN, *B.* 7, 516).

Angelylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_5H_9).CS.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 103° (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991).

Tetramethylenylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.CH < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Bei 12stündigem Sieden einer alkoholischen Lösung von (1 g) Tetramethylenylaminhydrochlorid $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH.CH_2.NH_2.HCl$ mit (1,5 g) $(NH_4)SCN$ (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2699). — Feine Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 67—68°.

Aethylenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = CS < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_2H_4$. *B.* Beim Kochen der Verbindung von Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser (HOFMANN, *B.* 5, 242). $C_2H_4(NH_2)_2 + CS_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + H_2S$. Beim Schmelzen von Rhodanwasserstoffäthylendiamin (HOFMANN). $C_2H_4(NH_2)_2(CNSH)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_4) + NH_4.SCN$. — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schmeckt äufserst bitter. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $2C_3H_6N_2S.3HgCl_2$. — $2C_3H_6N_2S.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $(C_3H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schwerlösliche Nadeln.

Aethylenpseudothioharnstoff $C_3H_6N_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ \dot{C}H_2.NH \end{matrix} > C.NH(?)$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei wiederholtem Abdampfen einer Lösung von (28,5 g) Bromäthylaminhydrobromid mit (16 g) KCNS in Wasser (GABRIEL, *B.* 22, 1141). — Flache Nadeln oder Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 84—85°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und warmem Benzol. Liefert mit Bromwasser Taurocarbaminsäure $C_3H_8N_2SO_4$.

Starke Base. — $C_3H_6N_2S.HBr$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 172,5 bis 173,5°. Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat (**Methyläthylenpseudothioharnstoffhydrojodid**) $C_4H_9JN_2S$ = $C_3H_6N_2S.CH_3J = \begin{matrix} CH_2S.C:NH \\ \cdot \quad / \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix}.HJ$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 100° von (4 g) Aethylenpseudothioharnstoff mit (10 ccm) Holzgeist und (6 g) CH_3J (GABRIEL, *B.* 22, 1146). — Krystalle. Schmelzp.: 159—160°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Kalilauge scheidet die freie Base **Methyläthylenpseudothioharnstoff** $C_4H_8N_2S$ als ein Oel ab. Das Hydrobromid liefert, mit Bromwasser, Methyltaurin.

ν-Methyläthylenpseudothioharnstoff $C_4H_8N_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ CH_2.NH \end{matrix}\!\!>C:N.CH_3$ (?). *B.* Man übergiefst (3 g) Bromäthylaminhydrobromid mit Benzol und (10 ccm) Kalilauge (von 33%) und fügt zur abgehobenen Benzollösung (0,9 g) Methylsenföl (GABRIEL, *B.* 22, 1148). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Methylsenföl. Reagirt stark alkalisch. Wird von Bromwasser zu Methyltaurocarbaminsäure $NH(CH_3).CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$ oxydirt.

Verbindung mit Methylsenföl $C_6H_{11}N_3S_2 = C_4H_8N_2S + CH_3.N.CS$. *B.* Entsteht, neben ν-Methyläthylenpseudothioharnstoff, aus Bromäthylaminhydrobromid und Methylsenföl (GABRIEL, *B.* 22, 1150). Findet sich in der benzolischen Mutterlauge von der Darstellung des ν-Methyläthylenpseudothioharnstoffs. — Nadeln oder dreieckige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in Ligroïn.

Diäthyläthylenpseudothioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = \begin{matrix} CH_2 \quad\quad S \\ CH_2.N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>C:N.C_2H_5$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen zum gelinden Sieden von (10 g) Diäthylthioharnstoff mit (80 g) Aethylenbromid (NOAH, *B.* 23, 2198). Man destillirt im Dampfstrom unverändertes $C_2H_4.Br_2$ ab und übersättigt den filtrirten Rückstand mit Natron. — Oel. Siedep.: 224° bei 748 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von Chlor in die verd. salzsaure Lösung und nachherigem Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konc. Salzsäure auf 150° entstehen Aethylamin, Aethyltaurin und CO_2.

Aethylendithioharnstoff (**Iminocarbaminthiosäureäthylenester**) $C_4H_{10}N_4S_2$ = $(NH_2.CS.NH)_2.C_2H_4 = [NH_2.C(NH)S]_2C_2H_4$. *B.* Das Hydrobromid $C_4H_{10}N_4S_2.2HBr$ entsteht beim Kochen von Thioharnstoff mit Alkohol und Aethylenbromid (ANDREASCH, *M.* 4, 142). Man zerlegt das Hydrobromid durch Ag_2O. — Schuppen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (SCHATZMANN, *A.* 261, 4). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$, in Harnstoff und Aethandisulfonsäure. — $C_4H_{10}N_4S_2.2HCl$. Kugelförmig vereinigte Drusen aus feinen Nädelchen bestehend. — $C_4H_{10}N_4S_2.2HBr$. Lange, breite Prismen. Löslich in kaltem Wasser, weniger in Weingeist.

Körper $C_{12}H_{28}Br_2N_4S_2 = C_2H_4[.S.C(N.C_2H_5).NH.C_2H_5]_2.2HBr$. *B.* Man erhitzt (5 g) ab-Diäthylthioharnstoff mit (40 g) Aethylenbromid, auf dem Wasserbade, am Kühler (NOAH, *B.* 23, 2199). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 184°. Die freie Base ist ölig. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht $C_2H_4(SH)_2$.

Diallyläthylendithioharnstoff $C_{10}H_{18}N_4S_2 = [NH(C_3H_5).CS.NH]_2.C_2H_4$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin mit etwas überschüssigem Allylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 234). — Bräunliches, dickes Oel von widerlichem Geruche. Mischt sich mit Alkohol und $CHCl_3$.

Propylenpseudothioharnstoff $C_4H_8N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH \quad S \\ CH_2.NH \end{matrix}\!\!>C:NH$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (1 g) Allylthioharnstoff mit (3 ccm) rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) (GABRIEL, *B.* 22, 2985). Aus β-Brompropylaminhydrobromid und K.CNS (HIRSCH, *B.* 23, 965). — Oel. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation. Löslich in Wasser. Wird von Brom zu β-Methyltaurocarbaminsäure oxydirt. Starke Base. — $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210—212° (HIRSCH). — Pikrat $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Gekrümmte Nadeln. Schmelzp.: 199—200° (HIRSCH).

Methylpropylenpseudothioharnstoff $C_5H_{10}N_2S$. a. *ν-Derivat* $\begin{matrix} CH_3.CH \quad\quad S \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix}\!\!>C:NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Propylenpseudothioharnstoff mit CH_3J und Holzgeist (GABRIEL, *B.* 22, 2988). — Dasselbe bildet derbe Prismen vom Schmelzp.: 171—172°. Die aus dem Hydrojodid durch Kalilauge abgeschiedene freie Base ist ölig. Sie liefert mit Bromwasser β-N-Dimethyltaurin und Dimethyltaurocarbaminsäure.

b. ***n*-Derivat** $\begin{matrix}CH_3.CH & S\\ \dot{C}H_2.NH\end{matrix}\!\!>\!C{:}N.CH_3$ oder $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ \dot{C}H_2.N\end{matrix}\!\!\geqslant\!C.NH.CH_3$. *B.* Aus β-Brompropylamin (gelöst in Benzol) und Methylsenföl (HIRSCH, *B.* 23, 971). Man zersetzt das gefällte schwere Oel durch Kali. — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—50°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. — $(C_5H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 143°. — Pikrat $C_5H_{10}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 145°.

Verbindung mit Methylsenföl $C_5H_{10}N_2S + CH_3.NCS$. Säulenförmige Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 64° (HIRSCH).

n-Allylpropylenpseudothioharnstoff $C_7H_{12}N_2S = \begin{matrix}CH_3.CH & S\\ \dot{C}H_2.NH\end{matrix}\!\!>\!C{:}N.C_3H_5$ oder $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ \dot{C}H_2.N\end{matrix}\!\!\geqslant\!C.NH.C_3H_5$. *B.* Aus β-Brompropylamin und Allylsenföl oder bei einstündigem Erhitzen von (1 g) ab-Diallylthioharnstoff mit (3 ccm) roher Salzsäure auf 100° (HIRSCH, *B.* 23, 972). — Quadratische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. — Pikrat $C_7H_{12}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Säulen. Schmelzp.: 130°.

Verbindung mit Allylsenföl $C_7H_{12}N_2S + C_3H_5.NCS$. Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 52° (HIRSCH).

v-**Allylpropylenpseudothioharnstoff** $C_7H_{12}N_2S = \begin{matrix}CH_3.CH & S\\ \dot{C}H_2.N(C_3H_5)\end{matrix}\!\!>\!C{:}NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Vermischen von (2 g) Propylenpseudothioharnstoff mit (3 g) Allyljodid (HIRSCH, *B.* 23, 973). — Pikrat $C_7H_{12}N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Kleine dreiseitige Prismen. Schmelzp.: 126°.

Trimethylenthioharnstoff $C_4H_8N_2S = CH_2\!\!<\!\begin{matrix}CH_2.NH\\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>\!CS$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylendiaminrhodanid $C_3H_6(NH_2)_2(CNSH)_2$ auf 140° (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 233). Man löst das Produkt in Wasser, fällt die Lösung mit $HgCl_2$, zerlegt den, in Wasser vertheilten, Niederschlag durch H_2S und verdampft die Lösung. Der Rückstand wird in $CHCl_3$ gelöst und die Lösung durch Ligroïn gefällt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in warmer Natronlauge.

Trimethylenpseudothioharnstoff $C_4H_8N_2S = CH_2\!\!<\!\begin{matrix}CH_2-S\\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>\!C{:}NH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von γ-Brompropylaminhydrobromid und Rhodankalium (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 93). — Flüssig. Reagirt stark alkalisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Unbeständig. — $C_4H_8N_2S.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_8N_2S.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 128°.

Diäthyltrimethylenpseudothioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = CH_2\!\!<\!\begin{matrix}CH_2 & S\\ CH_2.N(C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C{:}N.C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Sieden einer Lösung von ab-Diäthylthioharnstoff in Trimethylenbromid (NOAH, *B.* 23, 2199). — $(C_8H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 119°.

Körper $C_{23}H_{18}N_4S_2 = NH(C_2H_5).C\!\!\leqslant\!\begin{matrix}N.C_2H_5 & C_2H_5N\\ S.CH_2.CH_2.CH_2.S\end{matrix}\!\!\geqslant\!C.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmem von ab-Diäthylthioharnstoff mit Trimethylenbromid auf dem Wasserbade (NOAH, *B.* 23, 2200).

Allylformamidindisulfid $C_8H_{14}N_4S_2 + H_2O$ (?) $= [NH(C_3H_5).C({:}NH).S-]_2 + H_2O$ (?). *B.* Man kocht eine wässerige Lösung von Allylthioharnstoff mit (½ Mol.) H_2O_2 und verd. H_2SO_4 (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 502). — Amorph. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_8H_{14}N_4S_2.4HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 171—172°. Unlöslich in Eisessig. — $(C_8H_{14}N_4S_2.2HCl)_3.(PtCl_4)_2$. — $C_8H_{14}N_4S_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ (?). — $C_8H_{14}N_4S_2.H_2SO_4 + H_2O$. Zähe Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{14}N_4S_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Feine, gelbe Krystallkörner. Schmelzp.: 178—180°.

Diallyldithiotetrahydrotriazol $C_8H_{11}N_3S_2 = NH\!\!<\!\begin{matrix}CS.N.C_3H_5\\ CS.\dot{N}.C_3H_5\end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine schwefelsäurehaltige wässerige Lösung von (5 g) Allylthioharnstoff allmählich mit (4 g) KNO_2, gelöst in Wasser (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 505). Man extrahirt die Lösung mit Aether. — Oel. — $(C_8H_{11}N_3S_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer, gelber Niederschlag.

Acetylthioharnstoff $C_3H_6N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, *B.* 6, 599). Beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und absolutem Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 147). — Prismen.

Schmelzp.: 165° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 905). Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. Die wässerige Lösung giebt, beim Erwärmen mit $Hg(CN)_2$, einen Niederschlag von HgS und hält Acetylharnstoff. — $C_3H_6N_2SO.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. — $2C_3H_6N_2SO.CuS_4$ (PRÄTORIUS).

Trocknes Ammoniak, in eine Lösung von Acetylrhodanid $C_2H_3O(SCN)$ in absoluten Aether geleitet, scheidet, nach MIQUEL (*Bl.* 25, 104) ein Oel ab, das sich nicht in Aether und CS_2 löst, von Wasser aber rasch zersetzt wird. Es hat die Zusammensetzung des Acetylthioharnstoffes.

Thioharnstoffderivate mit Säureresten. **Isothioallophansäureester** $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Thioharnstoff, welche sehr lebhaft auf einander einwirken (PEITZSCH, *B.* 7, 896). $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + CS(NH_2)_2 = C_4H_8N_2SO_2 + CO + HCl$. — Rhombische Prismen (aus Alkohol). — $C_4H_8N_2SO_2.HCl$. *B.* Aus $CHCO_2.C_2H_5$ und $CS(NH_2)_2$ (PAWLEWSKI, *B.* 21, 402). — Schmelzp.: 117°.

Thiobiuret $C_2H_5N_3SO + H_2O = NH_2.CO.NH.CS.NH_2 + H_2O$. *B.* Durch Kochen von Aminodicyansäure mit $(NH_4)_2S$ (WUNDERLICH, *B.* 19, 452; HECHT, *B.* 25, 749). $NH_2.CO.NH.CN + H_2S = C_2H_5N_3SO$. — Stäbchen oder breite Nadeln. Schmilzt, nach dem Entwässern (bei 100°), bei 186° (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$, schwer in Aether, unlöslich in CS_2, Ligroïn und Benzol. Schmeckt sehr bitter. Wird von ammoniakalischer Silberlösung in H_2S und Aminodicyansäure zerlegt. Giebt mit $CuSO_4$ einen weifsen Niederschlag.

α-**Methylthiobiuret** $C_3H_7N_3SO = NH(CH_3).CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Man versetzt Natriumcyanamid, vertheilt in absoluten Alkohol, mit Methylcarbonimid und löst nach 24 Stunden das entstandene Natriummethylcarbamincyanamid in Wasser, fügt (1 Mol.) NH_4Cl hinzu, versetzt mit NH_3 und leitet, unter Erwärmen, H_2S ein (HECHT, *B.* 25, 750). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Schäumen, bei 194°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Schmeckt intensiv bitter.

α-**Aethylthiobiuret** $C_4H_9N_3SO = NH(C_2H_5).CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Wie bei *α*-Methylthiobiuret (HECHT, *B.* 25, 751). — Lange Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 184°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Schmeckt intensiv bitter.

Dithioallophansäureester $C_4H_8N_2S_2O = NH_2.CS.NH.CO.SC_2H_5$. Beim Behandeln von Rhodankalium mit Alkohol und Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). $2CNSK + C_2H_6O + 2HCl = C_4H_8N_2S_2O + 2KCl$. Bei überschüssiger Salzsäure entsteht Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$, neben wenig Thiourethan $NH_2.CO.SC_2H_5$. — *D.* Man versetzt allmählich eine heifse, koncentrirte, alkoholische Rhodankaliumlösung mit koncentrirter HCl, so dafs noch etwas KSCN unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom KCl verdunstet man auf etwa 1/6 und wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt sie aus Aetheralkohol um. — Perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—175°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Aether, leichter in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf 160°, in CO_2, COS, $NH_4.SCN$, Schwefel u. s w. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstehen Alkohol und Thioharnstoff. In der Kälte wirkt alkoholisches Ammoniak langsam ein und erzeugt Harnstoff, Thioharnstoff und Merkaptan. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + CS(NH_2)_2 + C_2H_5(SH)$. Barythydrat bewirkt, in der Kälte, Spaltung in Merkaptan, CO_2 und Thioharnstoff. Beim Kochen mit Anilin entstehen Merkaptan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2C_6H_5.NH = C_2H_5.SH + CS(NH_2)_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$.

α-**Methyldithiobiuret** $C_3H_7N_3S_2 = NH(CH_3).CS.NH.CS.NH_2$. *B.* Man versetzt Methylthiocarbaminnatriumcyanamid (dargestellt aus 6 g Cyanamid, 3,3 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und 10,6 g Methylsenföl), gelöst in Wasser, mit (8 g) NH_4Cl, fügt NH_3 hinzu und leitet H_2S ein, zuletzt bei Siedehitze (HECHT, *B.* 25, 753). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 153°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Schmeckt in tensiv bitter.

α-**Aethyldithiobiuret** $C_4H_9N_3S_2 = NH(C_2H_5).CS.NH.CS.NH_2$. *B.* Wie bei *α*-Methyldithiobiuret (HECHT, *B.* 25, 753). — Glasglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°.

α-**Propyldithiobiuret** $C_5H_{11}N_3S_2 = NH(C_3H_7).CS.NH.CS.NH_2$. Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (HECHT, *B.* 25, 754). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α-**Allyldithiobiuret** $C_5H_9N_3S_2 = NH(C_3H_5).CS.NH.CS.NH_2$. Nädelchen. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 138° (HECHT, *B.* 25, 755). Unbeständig.

Thiohydantoïnsäure $C_3H_6N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H = NH:C(NH_2).S.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium (in wässeriger Lösung) und Thioharnstoff (MALY, *A.* 189, 380). $ClCH_2.CO_2Na + CS(NH_2)_2 = NaCl + NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$. — Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Molek.-Verbrennungswärme = 498,5 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 389). Reagirt neutral. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Soda oder Salzsäure geht die Thiohydantoïnsäure in Thiohydantoïn über. Umgekehrt entsteht, zuweilen beim Umkrystallisiren von Thiohydantoïn, etwas Thiohydantoïnsäure.

Glykolylthioharnstoff (**Thiohydantoïn**) $C_3H_4N_2SO = CS\langle{}^{NH.CH_2}_{NH.CO} = NH:C\langle{}^{S-CH_2}_{NH.CO}$ (LIEBERMANN, LANGE, *A.* 207, 132). *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure (VOLHARD, *A.* 166, 383; MALY, *A.* 168, 133). $CH_2Cl.CO_2H + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_2O).HCl$. Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Thioharnstoff (MULDER, *B.* 8, 1264; MALY, *B.* 10, 1853). $NH_2.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2.C_2H_2O + NH_4Cl$. Beim Erwärmen von Dichloressigsäure mit Thioharnstoff (DIXON, *Proc. chem. soc.* 123, 115). Beim Verdunsten von Thioglykolsäure mit wässeriger Cyanamidlösung (ANDREASCH, *B.* 13, 1422). $CN.NH_2 + SH.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO + H_2O$. Aus Rhodanessigsäureäthylester und konc. NH_3 (CLAESSON, *B.* 10, 1349). Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Rhodanacetamid mit NH_3 (MIOLATI, *G.* 23 [1] 94). — *D.* Man versetzt die Lösung von 50 g Thioharnstoff in 500 ccm Wasser mit der Lösung von 62 g Chloressigsäure in 50 ccm Wasser und erwärmt auf 80—90°. Ist die Reaktion auf Thioharnstoff verschwunden, so giebt man, allmählich und unter Abkühlen, die theoretische Menge Soda (in wenig Wasser gelöst) hinzu, wobei die Lösung nie alkalisch werden darf (ANDREASCH, *M.* 8, 424; vgl. CLAESSON, *B.* 10, 1352). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Molek.-Verbrennungswärme = 503 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 387). Zersetzt sich gegen 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Chlor, in mit Wasser angerührtes Thiohydantoïn eingeleitet, bewirkt totale Zerlegung und Bildung von Essigsäure, Harnstoff, H_2SO_4 und HCl (CLAUS, *B.* 10, 825). Leitet man Chlor durch eine stark gekühlte Lösung von Thiohydantoïn in sehr verdünnter Salzsäure, so werden krystallinische Flocken $C_3H_4N_2SO_2 + H_2O = CS\langle{}^{NH.CH(OH)}_{NH.CO} + H_2O$ gefällt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, lösen sich aber in Alkalien unter Zersetzung (KRAMPS, *B.* 13, 788). — Brom erzeugt mit Thiohydantoïn Dibromthiohydantoïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° werden Glycinamid und Rhodanammonium gebildet (CLAUS). $CS.N_2H_2(C_2H_2O) + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO.NH_2 + NH_4.SCN$. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Thioglykolsäure und Dicyandiamid (ANDREASCH, *B.* 12, 1385). $CS.N_2H_2(C_2H_2O) + H_2O = CH_2(SH).CO_2H + CN.NH_2$. Wird beim Kochen mit Wasser und PbO oder HgO nicht entschwefelt. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Senfölessigsäure $CS.NCH_2.CO_2H$. Beim Erhitzen mit Aethylbromid und Alkohol auf 140° entsteht Senfölessigsäureester. $C_3H_4N_2SO + 2C_2H_5(OH) + C_2H_5Br = CS.NCH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2O + NH_4Br$. Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, Sulfochloressigsäure und Carbamidosulfonessigsäure (S. 1305). Verbindet sich leicht mit Säuren und Salzen.

Salze: ANDREASCH, *M.* 8, 422. — $C_3H_2N_2OS.Ag_2$. Pulveriger Niederschlag, erhalten aus Thiohydantoïn und ammoniakalischer Silberlösung (ANDREASCH). — $C_3H_4N_2OS.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmilzt nicht unzersetzt (V.; M.). — $(C_3H_4N_2OS.HCl)_2.PtCl_4$. Spiefsige Blättchen (VOLHARD). — $C_3H_4N_2OS.HNO_3$. Glänzende, flache Nadeln. — $(C_3H_4N_2SO)_2.H_2SO_4$. Dünne, lebhaft glänzende Tafeln (aus Alkohol). — Oxalat $C_3H_4N_2SO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kurze Säulen oder Prismen. — Pikrat $C_3H_4N_2SO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hochgelbe Nadeln.

Isothiohydantoïn $NH\langle{}^{C(NH).CH_2}_{CO \quad S}$. *B.* Beim Stehen der Lösung von Rhodanacetamid in Schwefelsäure (von 30%) (MIOLATI, *G.* 23 [1] 93). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromthiohydantoïn $C_3H_2Br_2N_2SO = CS\langle{}^{NH.CBr_2}_{NH.CO}$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine salzsaure Lösung von Thiohydantoïn (MULDER, *B.* 8, 1263; KRAMPS, *B.* 13,

789). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei 130—140°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig.

(Iso-)Nitrosothiohydantoïn $C_3H_3N_3SO_2 = CS\langle{NH \atop N(NO)}\rangle C_2H_2O = NH:C\langle{S - C:N.OH \atop NH.CO}$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser übergossenes, Thiohydantoïn (MALY, *B.* 12, 967). — Gelblichweifses, schweres Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in konc. HCl und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 115°, nach der Gleichung: $C_3H_3N_3SO_2 + 5H_2O = CO_2 + H_2S + 2NH_3 + NH_2.OH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) (ANDREASCH, *M.* 6, 822). Giebt mit Phenol und H_2SO_4 nicht die Nitrosoreaktion. Wird durch Zinn und Salzsäure wesentlich in Glycin und Thioharnstoff zerlegt (ANDREASCH, *M.* 6, 825). Auch mit HJ entsteht Glycin. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in Nitrosothioglykolsäure und Cyanamid, resp. Dicyandiamid. Bildet mit Alkalien und alkalischen Erden rothe und gelbe (basenreichere) Additionsprodukte, aus denen bisher keine Nitrosothiohydantoïnsäure isolirt werden konnte. Die Lösung von Nitrosothiohydantoïn in wenig Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkelschwarzbraun. — $C_3H_3N_3SO_2.Ba(OH)_2 + H_2O$. *D.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit $BaCl_2$. — Gelbe Blätter, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt an Säuren und auch beim Kochen mit Wasser einen Theil des Baryts ab und geht in eine baryumärmere rothe Verbindung über. — $C_3H_2N_3SO_2.Ag + Ag_2O$. Dunkelbraunrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Thiohydantoïn und Harnstoff $C_4H_8N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CH_4N_2O.HCl$. *B.* Durch Auflösen von Chloracetylharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$ und Thioharnstoff in Alkohol bei 60—70° (KRAMPS, *B.* 13, 790). — Flockig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Auflösen in Wasser, in Thiohydantoïn und Harnstoff.

Thiohydantoïn und ab-Dimethylharnstoff $C_6H_{12}N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CO(NH.CH_3)_2.HCl$. *B.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff $NH(CH_3).CO.N(CH_3)(C_2H_2ClO)$ in Alkohol bei 70—80° (KRAMPS). — Krystalle. Wird von Wasser in salzsaures Thiohydantoïn und Dimethylharnstoff zerlegt.

Methylthiohydantoïn $C_4H_6N_2SO$. a. ***Verbindung*** $NH:C\langle{S \quad CH_2 \atop N(CH_3).CO}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Methylthioharnstoff mit Chloressigsäure und Wasser (ANDREASCH, *M.* 6, 840). Die freie Salzsäure wird durch NH_3 abgestumpft. — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Thioglykolsäure.

Isonitrosoderivat $C_4H_5N_3SO_2 = C_4H_5N_2SO(NO)$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von Methylthiohydantoïn (ANDREASCH, *M.* 6, 842). — Pulver. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Alkalien.

b. ***Verbindung*** $CS\langle{N(CH_3).CO \atop NH \quad CH_2}$. *B.* Aus Methylsenföl, Glycin, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3285). — Nadeln (aus $CHCl_3$ und Ligroïn). Schmelzp.: 161°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Dimethylthiohydantoïn $C_5H_8N_2O$. a. ***α-Derivat*** $N(CH_3):C\langle{S.CH_2 \atop N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen der wässerigen Lösung von ab-Dimethylthioharnstoff mit Chloressigsäure (ANDREASCH, *M.* 8, 408). — Lange, sehr dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Verflüchtigt sich schon bei 100° merklich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2.

Isonitrosoderivat $C_5H_7N_3O_2 = C_5H_7N_2(NO)O$. Dünne, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 220° (ANDREASCH, *M.* 8, 409).

b. ***β-Derivat*** $CS\langle{N(CH_3).CH_2 \atop N(CH_3).CO}$. *B.* Aus Thiohydantoïnsilber $Ag_2.C_3H_2N_2SO$, CH_3J und Holzgeist bei 50—70° (ANDREASCH, *M.* 8, 416). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Behandeln mit $KClO_3 + HCl$ wird Harnstoff abgespalten. Beim Kochen mit Baryt wird Cyanamid gebildet.

Allylthiohydantoïn $C_6H_8N_2SO$. a. ***α-Derivat*** $NH:C\langle{S \quad CH_2 \atop N(C_3H_5).CO}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen der koncentrirten Lösungen gleicher Moleküle

Allylthioharnstoff und Chloressigsäure (ANDREASCH, *M.* 2, 777). Entsteht auch in kleiner Menge bei mehrtägigem Stehen einer mit Thioglykolsäure versetzten Lösung von Allylcyanamid (ANDREASCH). Das salzsaure Salz wird mit Ag_2O behandelt, oder man neutralisirt es genau mit NaOH, verdampft im Wasserbade, extrahirt den Rückstand mit schwachem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Wasser um. — Kleine, gelbliche Krystallwarzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser. — $C_6H_8N_2SO.HCl$. Nadeln oder gelblichgrüne, drusenförmig vereinigte, glasglänzende Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Reagirt sauer. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser in NH_4Cl und ein Oel (Allylsenfölessigsäure?).

b. *β-Derivat* $CS\langle{}^{N(C_3H_5).CO}_{NH \quad CH_2}$. *B.* Aus Allylsenföl, Glycin, Kalilauge u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3286). — Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Methylthiohydantoïn $C_4H_6N_2SO = NH:C\langle{}^{S.CH.CH_3}_{NH - CO}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit *α*-Chlorpropionsäure (DIXON, *Proc. chem. soc.* 123, 115). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung.

Dimethylthiohydantoïn $C_5H_8N_2SO = CS\langle{}^{N(CH_3).CO}_{NH \quad CH.CH_3}$. *B.* Aus Methylsenföl, Alanin, Kalilauge u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3285). — Glänzende, rhombische Säulen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 166,5°. Schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Wasser, Alkohol u. s. w.

β-N-Dimethyl-α-Methoxyl-μ-Thiomethylimidazol $C_7H_{12}N_2SO =$ $CH_3.S.C\langle{}^{N(CH_3).C.OCH_3}_{N \quad C.CH_3}$. *B.* Aus Dimethylthiohydantoïn mit (2 Mol.) CH_3J und (2 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3293). — Oel. Bei der Destillation entweicht $CH_3.SH$. — $(C_7H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. — $C_7H_{12}N_2SO.H_2SO_4$.

Methylallylthiohydantoïn $C_7H_{10}N_2SO = CS\langle{}^{N(C_3H_5).CO}_{NH \quad CH.CH_3}$. *B.* Aus Allylsenföl, Alanin, Kalilauge u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3287). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 81,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und besonders in $CHCl_3$.

Iminocarbamin-β-Thiomilchsäure $C_4H_8N_2SO_2 + 2H_2O = NH:C(NH_2)S.CH_2.CH_2.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Thioharnstoff mit *β*-Jodpropionsäure und etwas Wasser (ANDREASCH, *M.* 6, 832). Man versetzt das Produkt mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, lässt einige Stunden kalt stehen, presst dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Wasser um. — Lange Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 175—176°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Wird von $KClO_3 + HCl$ in Harnstoff und *β*-Sulfopropionsäure umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und *β*-Thiomilchsäure.

Iminocarbaminthiobuttersäureanhydrid $C_5H_8N_2SO = NH:C\langle{}^{S \ . \ CH.C_2H_5}_{NH.CO}$. *B.* Beim Erwärmen der wässerigen Lösungen von Thioharnstoff und *α*-Brombuttersäure (ANDREASCH, *M.* 8, 409). Man neutralisirt die Lösung durch NH_3. — Kurze, dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Iminocarbaminthioisobuttersäureanhydrid $C_5H_8N_2SO = NH:C\langle{}^{S \ . \ C(CH_3)_2}_{NH.CO}$. *B.* Aus *α*-Bromisobuttersäure und Thioharnstoff (ANDREASCH, *M.* 8, 410). — Körner, Spiefse oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Cyanamid und Thioisobuttersäure. Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, Harnstoff und *α*-Sulfoisobuttersäure.

Trimethylthiohydantoïn $C_6H_{10}N_2SO = CS\langle{}^{N(CH_3).CO}_{NH \quad C(CH_3)_2}$. *B.* Aus Methylsenföl, *α*-Aminoisobuttersäure, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3286). — Schmelzp.: 53°.

N-β-Trimethyl-μ-Thiomethylimidazolon $C_7H_{12}N_2SO = CH_3.S.C\langle{}^{N(CH_3).CO}_{N \quad C(CH_3)_2}$. *B.* Aus *β*-Trimethylthiohydantoïn mit (1 Mol.) CH_3J und (1 Mol.) KOH (MARCKWALD,

Neumark, Stelzner, *B.* 24, 3298). — Oel. — $(C_7H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Flocken. Schmelzp.: 150°. — $C_7H_{12}N_2SO.H_2SO_4$. Schmelzp.: 138°.

Thiodicyandiamidin $NH_2.CS.NH.C(NH_2)NH$. Siehe Cyanamid.

Thioharnstoff und Aldehyde. **Methylenthioharnstoff** $C_2H_4N_2S = CS\langle{NH \atop NH}\rangle CH_2$. *B.* Aus 1 Thl. Thioharnstoff und 1 Thl. $CH_2Cl.OH$ (Hemmelmayr, *M.* 12, 90). — Amorphes, fast unlösliches Pulver. Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Wird von Mineralsäuren, aber nicht von organischen Säuren, gespalten.

Aethylidenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = CS(NH)_2.CH.CH_3$. *B.* Aus Aldehyd und Thioharnstoff bei 100° (Reynolds, *Z.* 1871, 325). — Körner. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Aldehyd, Thioharnstoff und etwas Rhodanammonium.

Diäthylidenthioharnstoffammoniak $C_5H_{11}N_3S = CS.N_2(C_2H_4)_2.NH_3$. *B.* Beim Aufkochen ziemlich koncentrirter wässeriger Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak (Nencki, *B.* 7, 162; Dixon, *Soc.* 61, 510). $CH_4N_2S + 2C_2H_4O.NH_3 = C_5H_{11}N_3S + NH_3 + 2H_2O$. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 183—184° unter Zersetzung. Schmeckt intensiv bitter. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetylthioharnstoff, Aldehyd u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Aldehyd, NH_3 und Thioharnstoff. — $C_5H_{11}N_3S.AgNO_3$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend (Dixon). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Ag_2S, Thioharnstoff, Aldehyd u. s. w. — Pikrat $C_5H_{11}N_3S.C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Prismen und Nadeln (D.).

Verbindung $C_6H_{13}N_3S$. *B.* Durch Vermischen der warmen, alkoholischen Lösungen von Methylsenföl und Aldehydammoniak (Dixon, *Soc.* 61, 517). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Beim Kochen mit Wasser entsteht Methylthioharnstoff. — Pikrat $C_6H_{13}N_3S.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Tafeln oder Prismen.

Verbindung $C_7H_{15}N_3S = CS\langle{N(C_2H_5).CH(CH_3) \atop NH \quad\quad CH(CH_3)}\rangle NH$. *B.* Beim Vermischen der konc. warmen, alkoholischen Lösungen von Aethylsenföl und 2 Mol. Aldehydammoniak (R. Schiff, *B.* 9, 573; Dixon, *Soc.* 53, 414). — Schmelzp.: 135—136° (D.).

Verbindung $C_8H_{15}N_3S = CS\langle{N(C_3H_5).CH(CH_3) \atop NH \quad\quad CH(CH_3)}\rangle NH$. *B.* Aus Allylsenföl und Aldehydammoniak (R. Schiff, *B.* 9, 571; Dixon, *Soc.* 53, 415). — Nadeln. Schmelzp.: 108—109° (D.).

Diacetalylthioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2SO_4 = CS[NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Aminoacetal mit einem geringen Ueberschuss von CS_2 (Marckwald, *B.* 25, 2356). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Hexachlordiäthylidenthioharnstoffammoniak $C_5H_5Cl_6N_3S = {CCl_3.CH(NH_2).N \atop CCl_3.CH:N.\ddot{C}.SH}$ (?). *B.* Beim Schmelzen von Chloralhydrat mit Thioharnstoff (Nencki, Schaffer, *J. pr.* [2] 18, 430). $2CCl_3.CH(OH)_2 + 2CNS.NH_4 = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 4H_2O$. — Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, wässerigen Alkalien und Mineralsäuren; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl, beim Erwärmen, wobei aber Chloral entweicht. Wird von Jod oder Eisenchlorid nicht verändert. Beim Kochen mit Barytwasser wird Thioharnstoff abgespalten.

Diisovalerothioharnstoffammoniak $C_{11}H_{23}N_3S$. *B.* Beim Aufkochen der alkoholischen Lösungen von Aldehydammoniak und (2 Mol.) Isovaleraldehyd (Dixon, *Soc.* 61, 513). — Grofse, wasserhelle Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. — $C_{11}H_{23}N_3S.AgNO_3$. Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung in Isovaleraldehyd, Ag_2S u. s. w. — Pikrat $C_{11}H_{23}N_3S.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, unbeständige Nadeln.

Oenanthodithioureïd $C_9H_{20}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14}$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Oenanthol mit einem Tropfen Salzsäure (Schiff, *B.* 11, 833). — Zerfällt mit Salzsäure in Salmiak und Oenanthylensenföl $(N.CS)_2.C_7H_{14}$.

Carbaminoiminodisulfid $C_2H_6N_4S_2 = NH:C(NH_2)S.S.C(NH_2):NH$. *B.* Bei der Oxydation von Thioharnstoff durch Jod, HNO_2, H_2O_2, $KMnO_4$ (Storch, *M.* 11, 458; vgl. Macgowan, *J. pr.* [2] 33, 190). — Nitrat $C_2H_6N_2S_2.2HNO_3$. *D.* Eine durch Eis gekühlte und mit 110 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) versetzte Lösung von 5,5 g Thioharnstoff in 100 ccm H_2O wird mit 254 ccm Chamäleonlösung (= 0,662-Normal) versetzt, eine

Stunde bei 0^0 stehen gelassen und dann das gefällte Nitrat abfiltrirt (St.). — Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und in verd. HNO_3. Zersetzt sich oberhalb 0^0, unter Abscheidung von HCN und CNSH. Alkalien, selbst Natriumacetat scheiden rasch Schwefel ab. — Dioxalat $C_2H_6N_4S_2.2C_2H_2O_4 + 2$- und $^1/_2 H_2O$. *D.* Aus Thioharnstoff, Oxalsäure und H_2O_2. — Schwer lösliche Nadeln.

Selenharnstoff $CH_4N_2Se = CSe(NH_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2Se in eine Lösung von 1 Thl. Cyanamid in 50 Thln. Aether, namentlich in Gegenwart einer kleinen Menge NH_3 (Verneuil, *A. ch.* [6] 9, 294). Man lässt 24 Stunden stehen, leitet wieder H_2Se ein u. s. w. Dann werden die ausgefällten Krystalle abgesogen, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Prismen oder Nadeln. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, gegen 200^0 unter starker Zersetzung. Wasser löst bei 19^0 10,7 %; bei 18^0 löst absoluter Alkohol 2,88 % und Aether 0,56 %. Oxydirt sich, in salzsaurer Lösung, an der Luft zu salzsaurem Oxytriselenharnstoff. — $HgCl_2.2CH_4N_2Se$. Kleine Nadeln. — $HgCl_2.4CH_4N_2Se$. Nadeln. — $AgCl.2CH_4N_2Se$. Nadeln.

Salzsaurer Oxydiselenharnstoff $CH_4N_2SeCl_2 + CH_4N_2Se$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se$ (s. u.) mit Salzsäure an der Luft (Verneuil, *A. ch.* [6] 9, 309). Man erwärmt die Flüssigkeit auf 50^0, filtrirt und kühlt das Filtrat auf 0^0 ab. — Gelbe Prismen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich bei 50^0 in Salzsäure (von 10 %). Wird von Alkalien oder $CaCO_3$ sofort zerlegt in Selen, Cyanamid, Selenharnstoff und HCl. Verbindet sich mit Selenharnstoff zu der Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se$. — $2C_2H_8N_4Se_2Cl_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe, wenig lösliche Blättchen.

Salzsaurer Oxytriselenharnstoff $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$. *B.* Man löst 5 g Selenharnstoff in 75 ccm Wasser und einem Tropfen Salzsäure, gießt 10 ccm Salzsäure hinzu und filtrirt sofort in ein flaches Gefäß. Hierbei scheidet sich salzsaurer Oxytriselenharnstoff aus, den man nach 24 Stunden abfiltrirt (Verneuil, *A. ch.* [6] 9, 304). $3CH_4N_2Se + O + 2HCl = C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 + H_2O$. Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Selenharnstoff (Verneuil). — Braune, violett glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 100^0; zerfällt bei 150^0 völlig in NH_4Cl, $NH_4.CN$, CO, Wasser und Selen. Wenig löslich in Wasser; durch viel Wasser wird Selen abgeschieden. Liefert, in Gegenwart von salzsäurehaltigem Wasser, an der Luft die Verbindung $CH_4N_2SeCl_2.CH_4N_2Se$. Wird durch Alkalien oder Silberoxyd zerlegt nach der Gleichung $C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 = 2CSe(NH_2)_2 + CN.NH_2 + Se + 2HCl$.

Verbindung $CH_4N_2SeBr_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$. *B.* Wie die analoge Chlorverbindung (Verneuil, *A. ch.* [6] 9, 316). — Verhält sich ganz wie die analoge Chlorverbindung.

Verbindung $CH_4N_2Se.Br_2 + CH_4N_2Se$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Selenharnstoff mit Brom (Verneuil).

Verbindung $CH_4N_2SeJ_2 + CH_4N_2Se$. *B.* Aus 1 Thl. Selenharnstoff, 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (von 50 %) und 120 Thln. Wasser (Verneuil). — Orangegelbe Krystalle. Alkalien scheiden sofort die Hälfte des Selens aus.

Verbindung $CH_4N_2Se.SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$. Versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Selenharnstoff in 15 Thln. Wasser mit $^1/_2$ Thl. H_2SO_4, so fallen zinnoberrothe Krystalle $CH_4N_2Se.SO_4 + 2CH_4N_2Se + H_2O$ aus (V., *A. ch.* [6] 9, 319). Bleiben die Krystalle in der Mutterlauge an der Luft stehen, so wandeln sie sich in die Verbindung $CH_4N_2Se.SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$ um. Rührt man 2 g der Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$ mit Alkohol an und wäscht sie dann auf einem Filter mit der 50^0 warmen Mischung von 200 g Alkohol und 8 g H_2SO_4, so krystallisiren aus der filtrirten Flüssigkeit perlmutterglänzende Blättchen $CH_4N_2Se.SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$ aus (Verneuil, *A. ch.* [6] 9, 321).

aa-Diisoamylselenharnstoff $C_{11}H_{24}N_2Se = NH_2.CSe.N(C_5H_{11})_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Schuppen. Schmilzt bei 171—172^0 unter Zersetzung (Spica, Carrara, *H.* 19, 424).

Aethylenselenharnstoff $C_3H_6N_2Se = \begin{matrix} CH_2.Se \\ CH_2.NH \end{matrix} \!\!>\! C:NH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen von 8 g Bromäthylaminhydrobromid mit 5 g Selencyankalium (Baringer, *B.* 23, 1003). — Unbeständig. Wird von Bromwasser zu Aethylenharnstoff oxydirt. — $(C_3H_6N_2Se.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Würfel. Leicht löslich in Wasser. — $C_3H_6N_2Se.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 170^0. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol.

Verbindungen $C_4H_8N_2Se$. a. *β-Propylenselenharnstoff* $\begin{matrix} CH_3.CH.Se \\ CH_2.NH \end{matrix} \!\!>\! C:NH$. *B.* Aus β-Brompropylaminhydrobromid und KSeCN (Baringer, *B.* 23, 1005). — $(C_4H_8N_2Se.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

b. *γ-Propylenselenharnstoff* $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.Se}{CH_2.NH}>C:NH$. *B.* Aus γ-Brompropylaminhydrobromid und KSeCN (BARINGER, *B.* 23, 1005). — $C_4H_8N_2Se.HBr$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 133—135°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol.

Selenhydantoïn $C_3H_4N_2SeO = CSe<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CH_2}{NH.CO}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung von Chloressigsäureester mit Selenharnstoff (G. HOFMANN, *A.* 250, 312). — Krystalle. Schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt alkalisch. Wandelt sich, durch Aufkochen mit Wasser, in das isomere Dioxyselenazol $C_3H_3NSeO_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-3}N$) um.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.C.NH}{NH\ —\ C.NH}>CO$. *V.* Im Harn des Menschen (täglich etwa $^1/_2$ g), und in Harnsteinen (frei und an Ammoniak gebunden) (SCHEELE). Im Harn der Löwen, Tiger .... der Hunde (bei Fleischnahrung), der Schildkröten (SCHIFF, *A.* 111, 368); im Harn der Vögel (Tauben), daher auch im Guano. Der Schlangenharn besteht wesentlich aus saurem harnsauren Ammoniak, ebenso der Vogelharn. Harnsaures Natrium findet sich in den Gelenkconcretionen der Gichtbrüchigen. Im Blute des Menschen (bei Gicht...) (GARROD, *J.* 1849, 529). Im Fleische des Alligators (LIEBIG, *A.* 70, 343). In den Ochsenlungen (CLOËTTA, *A.* 99, 289). In der Leber und im Blute (bis zu 0,01%) der Hühner und Gänse (SCHRÖDER, *J. Th.* 1887, 148). — *B.* Bei raschem Erhitzen von Glycin mit (10 Thln.) Harnstoff auf 200—230° (HORBACZEWSKI, *B.* 15, 2678; *M.* 6, 356). $NH_2.CH_2.CO_2H + 3CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3NH_3 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure (HORBACZEWSKI, *M.* 8, 584) oder von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff (HORBACZEWSKI, *M.* 8, 202). $C_3H_2Cl_3O_2.NH_2 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + NH_4Cl + 2HCl + H_2O$. Entsteht auch in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Chloressigsäure mit Harnstoff (H.). Beim Erwärmen von 1 Thl. entwässerter Isodialursäure mit 1 Thl. Harnstoff und 6 Thln. Vitriolöl (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 248). $C_4H_4N_2O_4 + CH_4N_2O = C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O$. Beim Schmelzen von (2 g) Harnstoff mit (0,5 g) Cyanessigsäure (FORMÁNEK, *B.* 24, 3419). Aminosäuren (Glycin, Leucin, Asparaginsäure), in den Organismus von Hühnern eingeführt, gehen in den Harn als Harnsäure über (KNIERIM, *B.* 10, 1930); ebenso verhält sich Harnstoff (JAFFÉ, MEYER, *B.* 10, 1930). Beim Behandeln von Milzpulpa (?), Schleimhaut, Knochenmark u. s. w. (oder Nucleïn) mit Blut bei 45° entstehen Harnsäure und Xanthinbasen (HORBACZEWSKI, *M.* 10, 624; 12, 221; vgl. dagegen: WULFF, *H.* 17, 640). — *D.* Man kocht 5 Thle. Borax mit 560 Thln. Wasser und 56 Thln. Taubenexkrementen (in zwei Beuteln befindlich) und setzt der kochenden Lösung 4 Thle. Salmiak hinzu. Der nach zwölfstündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird wieder in Borax gelöst und die Lösung in ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser gegossen. Ausbeute $^1/_3$% (ARPPE, *A.* 87, 237). — Man kocht Schlangenexkremente so lange mit Natronlauge, als noch Ammoniak entweicht, und giefst die filtrirte Lösung in verdünnte Salzsäure. Oder man leitet in die filtrirte, alkalische Lösung CO_2 ein und kocht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Oder die alkalische Lösung wird mit NH_4Cl gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gekocht. — Guano wird zunächst mit verdünnter Salzsäure macerirt, um Phosphate u. s. w. zu lösen, dann kocht man den Rückstand mit Natronlauge und verfährt wie oben. Oder man kann den mit verdünnter Salzsäure erschöpften Guano in koncentrirter Schwefelsäure lösen und die Lösung mit Wasser fällen. — Ist die Harnsäure stark gefärbt, so versetzt man ihre Lösung in kochender Natronlauge mit keinen Mengen Kaliummanganat und fällt endlich die filtrirte Lösung mit Salzsäure (GOESSMANN, *A.* 99, 374). — Oder man löst die Harnsäure in nicht zu viel Kalilauge, setzt (5% vom Gewicht der Harnsäure) Kaliumdichromat hinzu, kocht kurze Zeit, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit HCl und kocht die gefällte Harnsäure wiederholt mit starker Salzsäure (GIBBS, *Z.* 1869, 729). — Glänzendes Krystallpulver, aus feinen Schuppen bestehend. Scheidet sich, beim langsamen Krystallisiren (aus Harn), in kleinen Tafeln aus. Spec. Gew. = 1,855—1,893 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Molek.-Verbrennungswärme = 461,4 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 350); = 460,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Neutralisationswärme: MATIGNON. 1 Thl. löst sich in 14000 bis 15000 Thln. Wasser von 20° und in 1800—1900 Thln. siedenden Wassers (BENSCH, *A.* 54, 191). 1 Thl. löst sich in 10060 Thln. Wasser von 18,5° (BEHREND, ROOSEN); Löslichkeitskurve: BLAREZ, DENIGES, *J.* 1887, 696. Unlöslich in Alkohol. Löst sich ziemlich reichlich in Glycerin, in heifser Natriumacetatlösung oder in Natriumphosphat. Sehr auffallend ist die Löslichkeit der Harnsäure in Lithiumcarbonat. 1 Thl. Li_2CO_3, gelöst in

90 Thln. siedenden Wassers, nimmt 4 Thle. Harnsäure auf (LIPOWITZ, *A.* 38, 348). (Anwendung des Lithiumcarbonats in der Medicin zum Lösen von Harnsäureausscheidungen). Die Löslichkeit der Harnsäure in kohlensauren Alkalien oder Erden ist, bei hinlänglicher Verdünnung, dem Gehalte an jenen Carbonaten direkt proportional (JAHNS, *Arch. d. Pharm.* 221, 511). Harnsäure löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen, NH_3, HCN, Harnstoff und Cyansäure (WÖHLER, *P.* 15, 529 u. 626). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen KCN, KCNO, K_2CO_3 und Kaliumoxalat. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen CO_2 und saures harnsaures Ammoniak; bei 180° wird Mykomelinsäure gebildet. Zerfällt, bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser, in Dialursäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) (MAGNIER, *Bl.* 23, 483). $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (?). Beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160—170° werden CO_2, NH_3 und Glycin gebildet (STRECKER, *Z.* 1868, 215). $C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen NH_3, Glycin, Pseudoxanthin und Hydurilsäure. Oxydationsmittel spalten die Harnsäure in zwei Richtungen. Entweder bleibt das Diureïd intakt, oder es löst sich ein Mol. Harnstoff ab, und man erhält Mesoxalyl-, resp. Oxalylharnstoff.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ll} \text{NH.C.CO.NH} & \\ \dot{\text{C}}\text{O} \;\; | & \dot{\text{C}}\text{O} \\ \dot{\text{N}}\text{H.C} & \dot{\text{N}}\text{H} \end{array} + O + H_2O = CO\left\langle\begin{array}{l} \text{NH.CO} \\ \text{NH.}\dot{\text{C}}\text{H.NH.CO.NH}_2 \end{array}\right. + CO_2$$

Allantoïn

$$\text{II.}\quad \begin{array}{ll} \text{NH.C.CO.NH} & \\ \dot{\text{C}}\text{O} & \dot{\text{C}}\text{O} \\ \dot{\text{N}}\text{H.C} \text{ — } & \text{NH} \end{array} + O + H_2O = \begin{array}{l} \text{NH.CO} \\ \dot{\text{C}}\text{O}\;\dot{\text{C}}\text{O} \\ \dot{\text{N}}\text{H.}\dot{\text{C}}\text{O} \end{array} + \underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_2}$$

Alloxan.

Es ist sehr bemerkenswerth, dafs bei allen Oxydationen entweder die erste oder die zweite Reaktion stattfindet, d. h. es bildet sich entweder Alloxan oder Allantoïn. Niemals treten diese beiden Körper gleichzeitig auf. Werden bei einer Oxydation andere Körper gebildet, so sind dieselben entstanden durch Zersetzung von zunächst gebildetem Allantoïn oder Alloxan. So wird Harnsäure von Salpetersäure in der Kälte zu Alloxan oxydirt, in der Wärme entsteht aber Parabansäure:

$$\begin{array}{l} \text{NH.CO} \\ \dot{\text{C}}\text{O}\;\dot{\text{C}}\text{O} \\ \dot{\text{N}}\text{H.}\dot{\text{C}}\text{O} \end{array} + O = CO_2 + \begin{array}{l} \text{NH.CO} \\ \dot{\text{C}}\text{O} \;\; | \\ \dot{\text{N}}\text{H.}\dot{\text{C}}\text{O} \end{array}.$$

Die Bildung von **Allantoïn** erfolgt beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, mit Wasser und Braunstein, mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz, beim Behandeln mit Ozon und mit Chamäleonlösung. **Alloxan** erhält man bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure auf Harnsäure. Abweichende Oxydationen erfolgen nur durch **salpetrige Säure**, wobei Urinilsäure und Stryphninsäure entstehen, und durch Kalilauge bei Luftzutritt, wobei Uroxansäure und Oxonsäure gebildet werden. Mit wässeriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Harnsäure genau ein Atom Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Leipzig* 1880, S. 104). Bleibt eine Lösung von Harnsäure in Kalilauge bei 35—40° stehen, so bildet sich Uroxansäure, dann CO_2, Harnstoff, Glyoxalharnstoff und schliefslich nur CO_2, NH_3 und Oxalsäure. Je verdünnter die Kalilauge ist, um so langsamer verläuft dieser Process. Harnsäure und PCl_5 s. Dichloroxymethylpurin S. 1335. In Wasser vertheilte Harnsäure fault, in Gegenwart von etwas Harn, dabei ganz in CO_2 und NH_3 zerfallend. Vorübergehend entsteht dabei Harnstoff (F. u. L. SESTINI, *G.* 20, 133). Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden von CO_2 zerlegt unter Bildung von sauren Salzen.

Reaktionen auf Harnsäure. Man übergiefst Harnsäure mit etwas Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) purpurroth wird. Ein weiterer Zusatz von Aetzkali (oder K_2CO_3) bewirkt eine violette Färbung (**Murexidprobe**) (WÖHLER, LIEBIG). — Man löst Harnsäure in einem Tropfen Sodalösung und bringt diese Lösung auf Filtrirpapier, das man vorher mit einem Tropfen Silbernitratlösung benetzt hat. Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber (mit $^1/_{500}$ mg entsteht noch ein gelber Fleck) (SCHIFF, *A.* 109, 67). — Beim Kochen von Harnsäure mit FEHLING'scher Lösung wird Cu_2O gefällt, während gleichzeitig Allantoïn entsteht. 1 Mol. Harnsäure reducirt hierbei 2 Mol. CuO (WORM MÜLLER, *J. Th.* 1881, 73).

In Gegenwart von viel Kali löst Harnsäure 1—1½ Mol. CuO zur blauen Flüssigkeit, die aber bald einen weifsen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul ausscheidet.

Quantitative Bestimmung im Harn. 200 ccm Harn werden mit 10 ccm einer koncentrirten Sodalösung versetzt, nach einer Stunde 20 ccm koncentrirte Salmiaklösung hinzugefügt und nach 48stündigem Stehen an einem kühlen Orte der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und 2—3 mal gewaschen. Das Filter übergiefst man wiederholt mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,123 und 10 Thle. Wasser), bis dem Niederschlag alles Ammoniak entzogen ist. Die Filtrate bleiben sechs Stunden stehen, dann wird die daraus ausgeschiedene Harnsäure auf dasselbe Filter gebracht, der Niederschlag zweimal mit Wasser, dann völlig mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Dem Niederschlag ist 0,030 g hinzu zu addiren (Salkowski, *Fr.* 16, 373: vgl. Fokker, *Fr.* 14, 206).

Man fällt den Harn mit einer Mischung von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser und zerlegt ihn durch eine verdünnte Lösung von Schwefelkalium, in der Wärme. Man filtrirt, säuert Filtrat und Waschwasser schwach mit HCl an und verdampft bis auf einige Kubikcentimeter. Die ausgeschiedene Harnsäure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit CS_2 und hierauf mit Aether gewaschen (Ludwig, *Fr.* 21, 148). Bemerkungen zu diesem Verfahren: Salkowski, *Fr.* 24, 637; Ludwig, *Fr.* 24, 638. Camerer (*Fr.* 28, 751) entfernt aus dem Harn (300 ccm), durch Magnesiamischung, die Phosphate und versetzt das Filtrat mit 0,5 g $CaCO_3$ und 5 ccm einer Silbernitratlösung (von 3%). Im erhaltenen Niederschlage wird der Stickstoffgehalt bestimmt.

Verfahren von: Haycraft, *Fr.* 25, 167; *H.* 15, 454; vgl. *Fr.* 28, 261, 262; Herrmann, *H.* 12, 496; Bogomolow, *J. Th.* 1887, 207; Czapek, *H.* 12, 502, Bemerkungen dagegen: Salkowski, *H.* 14, 31. Bestimmung durch Titriren mit Kupferoxydullösung: Arthaud, Butte, *Fr.* 29, 378, mit Jod und Kalilauge: Kreidl, *M.* 14, 110. Bestimmung als harnsaures Ammoniak: Hopkins, *Fr.* 32, 266.

Trennung von Harnsäure und Xantin: Wulff, *H.* 17, 640.

Konstitution der Harnsäure. In der Harnsäure sind die Harnstoffreste $CO(NH)_2$ nicht symmetrisch vertheilt, denn es giebt zwei isomere Monomethylharnsäuren. In der Harnsäure sind vier Imidgruppen NH enthalten, denn die Tetramethylharnsäure liefert, bei der Spaltung durch HCl, nur Methylamin und kein NH_3 (E. Fischer, *B.* 17, 1785).

Harnsaure Salze: Bensch, *A.* 54, 189; Allan, Bensch, *A.* 65, 181. Bildungswärme der harnsauren Alkalien: Matignon, *Soc.* 58, 104.

Ein neutrales Ammoniaksalz lässt sich nicht darstellen (A., B.). — $NH_4.C_5H_3N_4O_3$. *V.* In einigen menschlichen Harnsteinen; Hauptmasse des Schlangen- und Vogelharns. — Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1608 Thln. Wasser von 15° (B.). Verliert, bei längerem Kochen mit Wasser, alles Ammoniak. Molek.-Verbrennungswärme = 530 Cal. (Matignon, *A. ch.* [6] 28, 370). — $3NH_3.2C_5H_4N_4O_3$. Scheidet sich aus der heifsgesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakalischem Wasser, beim Stehen, als amorphes Pulver ab (Maly, *J.* 1863, 621); — $4NH_3.3C_5H_4N_4O_3$. Wird aus einer ammoniakalischen, 50° warmen Lösung von Harnsäure, durch Alkohol, in mikroskopischen Nadeln gefällt (Maly).

Glycin und harnsaures Ammoniak $C_7H_{12}N_6O_5 = C_2H_3(NH_2)O_2 + NH_4.C_5H_3N_4O_3$. Lange Nadeln (Horsford, *A.* 60, 38). — Harnsaures Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2.C_5H_4N_4O_3$. Löst sich bei 17° in ca. 50 Thln. Wasser (Majert, Schmidt, *B.* 23, 3723). — $Li.C_5H_3N_4O_3$. Körner. 1 Thl. Salz löst sich in 367,8 Thln. Wasser von 20°; in 115,8 Thln. bei 39° und in 39 Thln. kochenden Wassers (Schilling, *A.* 122, 241). — Ein neutrales Salz existirt nicht (Schilling). — $Na.C_5H_3N_4O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *B.* Beim Kochen von Harnsäure mit Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat; aus dem neutralen Salze mit CO_2. — Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 1100—1200 Thln. Wasser von 15°; in 123 bis 125 Thln. siedenden Wassers. Als Harnsediment erscheint das Salz in amorphen Körnern. Aus der kaltgesättigten, wässerigen Lösung des Salzes fällt, auf Zusatz von Na_2HPO_4, NaCl . . ., ein Salz $Na.C_5H_3N_4O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ in Kugeln aus, welches bei 130° noch $1H_2O$ zurückhält (Baumgarten, *A.* 117, 106). — $Na_2.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$. Warzen (B.). Löst sich in 62 Thln. Wasser, dabei aber zum Theil in saures Salz übergehend (A., B.). — $K.C_5H_3N_4O_3$. Amorphe Masse oder Körner. Löslich in 700—800 Thln. Wasser von 20°; in 70—80 Thln. siedenden Wassers (B.). Findet sich häufig als Harnsediment (in amorphen Körnern) bei fieberhaften Krankheiten. In geringerer Menge treten das saure Ammoniak- und das saure Natriumsalz als Harnsediment auf. — $K_2.C_5H_2N_4O_3$. Kleine Nadeln (B.). Löst sich in 36 Thln. Wasser von 16° unter Bildung von saurem Salz (A., B.). Reagirt stark alkalisch. — $Mg(C_5H_3N_4O_3)_2 + 6H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit $MgSO_4$ (B.). — Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3500 bis

4000 Thln. kalten und in 150—170 Thln. siedenden Wassers. — Ein neutrales Magnesiumsalz existirt nicht (A., B.). — $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Warzenförmig vereinigte Nadeln (B.). Löslich in 603 Thln. kaltem und in 276 Thln. heifsem Wasser (A., B.). — $Ca.C_5H_2N_4O_3$. Amorphe Körner. 1 Thl. löst sich in 1500 Thln. kaltem und in 1440 Thln. kochendem Wasser. Reagirt alkalisch (A., B.). — $Sr(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver (B.). — $Sr.C_5H_2N_4O_3 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Zieht leicht CO_2 an. 1 Thl. löst sich in 4300 Thln. kaltem und in 1789 Thln. kochendem Wasser (A., B.). — $Ba(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ba.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$ (bei 100°). Körniger Niederschlag. Reagirt stark alkalisch. Löslich in 7900 Thln. kaltem und in 2700 Thln. kochendem Wasser (A., B.). — $Pb(C_5H_3N_4O_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser (B.). — $Pb.C_5H_2N_4O_3$ (bei 100°). Beim Eintröpfeln einer verdünnten Lösung von neutralem Kaliumurat in eine verdünnte, siedende Lösung von Bleinitrat entsteht zuerst ein gelber Niederschlag und dann ein weifser, amorpher Niederschlag des in Wasser unlöslichen Bleisalzes (A., B.). — $Cu_2O.C_5H_4N_4O_3$ (Balke, *J. pr.* [2] 47, 546). — $2Cu.C_5H_2N_2O_3 + Cu(OH)_2 + 4H_2O$. Grüner Niederschlag (B.).

Verbindungen mit Schwefelsäure. $C_5H_4N_4O_3.4H_2SO_4$. *B.* Beim Sättigen von Vitriolöl bei 100° mit Harnsäure (Fritzsche, *A.* 28, 332). Nach Löwe (*Z.* 1866, 249) sind die auf diese Weise erhaltenen grofsen Krystalle $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$. Sie schmelzen bei 60—70°, ziehen an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfallen zuletzt in ihre Bestandtheile. — Durch Lösen der Verbindung $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$ in Vitriolöl bei 100° und langsames Erkalten erhielt Dessaignes (*J.* 1854, 469) Krystalle $C_5H_4N_4O_3.3H_2SO_4$.

Methylharnsäure $C_6H_6N_4O_3 = C_5H_3(CH_3)N_4O_3$. a. ***α-Säure*** $C_6H_6N_4O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *B.* Aus saurem harnsauren Blei, Methyljodid und Aether bei 150—160° (Hill, *B.* 9, 370). Dieselbe (?) Methylharnsäure entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Sarkosin mit 5—10 Thln. Harnstoff (Horbaczewski, *M.* 6, 359). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Methylhydantoïn oder mit Biuret (auf 215—220°); beim Schmelzen von Methylhydantoïn mit Allophansäureester (Horbaczewski, *M.* 8, 586). — Kleine, dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaktion. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, auf 170°, in CO, NH_3, Methylamin und Glycin. Wird von $KMnO_4$ zu Methylallantoïn oxydirt. Mit Salpetersäure entsteht zunächst Methylalloxan und dann Methylparabansäure. Giebt mit PCl_5 Dichloroxymethylpurin $C_6H_4Cl_2N_4O$ (s. u.).

Die Salze (Hill, *B.* 9, 1090) sind meist in Wasser leicht löslich. — $Na.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$. — $Na_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $K.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$. — $K_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_6H_5N_4O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_6H_5N_4O_3)_2 + 4H_2O$. — $Ba.C_6H_4N_4O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

b. ***β-Methylharnsäure (Trioxymethylpurin)*** $CO\left\langle{NH \quad C.CO.NH \atop N(CH_3).\ddot{C} \quad NH}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthoxychlormethylpurin mit rauchender Salzsäure auf 130° (E. Fischer, *B.* 17, 332). $C_6H_3ClN_4(OC_2H_5)_2 + 3H_2O = C_6H_6N_4O_3 + 2C_2H_5.OH + HCl$. Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Methyljodid auf harnsaures Blei. Entsteht beim Erhitzen von Dichloroxymethylpurin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) auf 135—140° (E. Fischer, *B.* 17, 1777). $C_6H_4Cl_2N_4O + 2H_2O = C_6H_6N_4O_3 + 2HCl$. Feine Kryställchen. Löslich in über 2000 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit PCl_5 Dichloroxymethylpurin. Wird von Salpetersäure oder Chlorwasser in Alloxan und Methylharnstoff zerlegt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (von 38%) auf 170°, in Glycin u. s. w. $C_6H_6N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + 3CO_2$. Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, nicht das Ammoniak (Unterschied und Trennung der Monomethylharnsäure von der Dimethylharnsäure).

Dichloroxymethylpurin $C_6H_4Cl_2N_4O = CO\left\langle{NH \quad C.CCl{:}N \atop N(CH_3).\ddot{C} \quad N}\right\rangle CCl$. *B.* Bei acht- bis neunstündigem Erhitzen von 10 Thln. roher Methylharnsäure (erhalten durch 30stündiges Erhitzen von neutralem harnsauren Blei mit 2 Mol. CH_3J auf 100°) mit 13 Thln. PCl_5 und 50 Thln. $POCl_3$ auf 130° (E. Fischer, *B.* 17, 330). $C_5H_3N_4O_3.CH_3 + 2PCl_5 = C_5HCl_2N_4O.CH_3 + 2POCl_3 + 2HCl$. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, setzt zum Rückstande Wasser und dampft ab. Den Rückstand behandelt man mit Wasser und erhitzt das Ungelöste mit gewöhnlicher Salpetersäure. Die saure Lösung wird stark eingedampft, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 274°. Unzersetzt flüchtig. Sehr beständig; wird von rauchender Salpetersäure oder einem Gemische von $KClO_3$ und HCl nicht verändert.

Leicht löslich in Alkalien; zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Wird von HJ zu Oxymethylpurin reducirt. Liefert mit PCl_5 bei 160° Trichlormethylpurin und mit Salzsäure bei 140° β-Methylharnsäure.

Diäthoxychlormethylpurin $C_{10}H_{13}ClN_4O_2 = CH_3.C_5ClN_4(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Trichlormethylpurin (s. u.) mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 332). $C_6H_3Cl_3N_4 + 2C_2H_5.OH + 2NaHO = C_{10}H_{13}ClN_4O_2 + 2NaCl + 2H_2O$. Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Leicht und unzersetzt löslich in kalter, rauchender Salzsäure; beim Erhitzen damit auf 130° entsteht Trioxymethylpurin.

Trichlormethylpurin $C_6H_3Cl_3N_4 = CCl\langle{N \atop N(CH_3).\ddot{C}}\;{C.CCl:N \atop N}\rangle CCl$. *B.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Dichloroxymethylpurin mit $1^1/_4$ Thl. PCl_5 und 5 Thln. $POCl_3$, im Rohr, auf 160° (E. FISCHER, *B.* 17, 331). Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser und dann, in der Kälte, mit sehr verdünntem Alkali behandelt und hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 174°. Unlöslich in Alkalien. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Natron, zunächst Diäthoxychlormethylpurin $C_6H_3ClN_4(OC_2H_5)_2$ und dann eine Triäthoxyverbindung.

Oxymethylpurin $C_6H_6N_4O = CO\langle{NH \atop N(CH_3).\ddot{C}}\;{C.CH:N \atop N}\rangle CH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dichloroxymethylpurin mit 20 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure, unter zeitweisem Zusatz von PH_4J, zuerst auf dem Wasserbade und dann auf freiem Feuer (E. FISCHER, *B.* 17, 332). Hierbei scheidet sich das Hydrojodid des Oxymethylpurins ab, das man in verdünnter, schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssigem $AgNO_3$ versetzt und dann aus der filtrirten Lösung durch NH_3 fällt. Man erhält einen Niederschlag von Oxymethylpurinsilber, den man durch $(NH_4)_2S$ zerlegt. — Prismen. Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch. Löslich in Alkohol.

Das Silbersalz bildet einen fast unlöslichen, krystallinischen Niederschlag. — Das Platindoppelsalz löst sich ziemlich leicht in heifser, verdünnter Salzsäure und krystallisirt daraus in rothgelben Prismen. — $C_6H_6N_4O.HJ$. Blättchen (aus Alkohol).

Dimethylharnsäuren $C_7H_8N_4O_3 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$. a. ***α-Säure*** $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von basisch-harnsaurem Blei (erhalten durch Fällen von Bleinitrat mit einer Lösung von 1 Mol. Harnsäure in $2^2/_5$ Mol. Kali) mit Methyljodid und Aether auf 165° (MABERY, HILL, *Am.* 2, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 340° und zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in 195,2 Thln. kochendem und in 1885,3 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich in Vitriolöl, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure im Rohr auf 170°, in CO_2, NH_3, Glycin und Methylamin. $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + C_2H_5NO_2$. Wird aus der Lösung in Kali nicht gefällt durch CO_2. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, dieselben Produkte wie Methylharnsäure; gleichzeitig wird Methylharnstoff gebildet. (Die Methylgruppen sind daher in zwei verschiedene Harnstoffreste vertheilt.) Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Chlor Methylalloxan (E. FISCHER, *B.* 17, 337). Bei der Einwirkung von $KClO_3$ und HCl wird zugleich eine kleineMenge eines Körpers $C_5H_6N_2O_3$ gebildet, der in grofsen Prismen krystallisirt, bei etwa 160° schmilzt und sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst. Er verhält sich wie eine Säure und spaltet sich beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, NH_3, Methylamin und eine Säure. — Reagirt schwach sauer, zersetzt Carbonate in der Hitze. Zweibasische Säure. Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, das NH_3, so dass sich die freie Säure ausscheidet (Unterschied von Monomethylharnsäure). — $Na.C_7H_7N_4O_3 + 2H_2O$. — $Na_2.C_7H_6N_4O_3 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.C_7H_7N_4O_3 + 1^1/_2H_2O$. — $K_2.C_7H_6N_4O_3 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Das trockene Salz absorbirt an der Luft CO_2. — $Ba(C_7H_7N_4O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba.C_7H_6N_4O_3 + 3H_2O$. Platte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

b. ***β-Dimethylharnsäure (Trioxydimethylpurin)*** $CO\langle{N(CH_3).C.CO.NH \atop N(CH_3).\ddot{C}\quad NH}\rangle CO$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von 1 Thl. Diäthoxydimethylpurin mit $2^1/_2$ Thln. Vitriolöl auf 140° (E. FISCHER, *B.* 17, 337). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. Beim Erhitzen von Dichloroxydimethylpurin mit rauchender Salzsäure auf 130° (FISCHER, *B.* 17, 1780). $C_7H_6Cl_2N_4O + 2H_2O = C_7H_8N_4O_3 + 2HCl$. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei sehr hoher Temperatur. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. Aeufserst schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in NH_3 und Natronlauge. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung in

der Wärme (Unterschied von α-Dimethylharnsäure). Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, kein Ammoniak. Liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure oder Chlorwasser Oxydimethylharnsäure $C_7H_{10}N_4O_5$ und durch Chromsäuregemisch Cholestrophan. Mit PCl_5 entsteht Dichloroxydimethylpurin. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170°, unter Bildung von Sarkosin u. s. w. $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = C_3H_7NO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + 3CO_2$.

Oxydimethylpurin $C_7H_8N_4O = CO\langle\begin{smallmatrix}N(CH_3).C.CH:N\\N(CH_3).\ddot{C}\quad N\end{smallmatrix}\rangle CH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dichloroxydimethylpurin mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter zeitweisem Zusatz von PH_4J (E. Fischer, *B.* 17, 334). Man koncentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, fällt mit koncentrirter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Kalilauge. Reagirt stark alkalisch. — Das charakteristische Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadeln.

Dichloroxydimethylpurin $C_7H_6Cl_2N_4O = CO\langle\begin{smallmatrix}N(CH_3).C.CCl:N\\N(CH_3).\ddot{C}\quad N\end{smallmatrix}\rangle CCl$. *B.* Aus dem Bleisalz des Dichloroxymethylpurins (dargestellt durch Fällen einer verdünnten Lösung dieses Körpers in 2 Mol. Natronlauge mit Bleinitrat und Trocknen des Niederschlages bei 120°) und Methyljodid bei 100° (E. Fischer, *B.* 17, 333). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in kalter Kalilauge. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht, in der Kälte, Aethoxychloroxydimethylpurin und beim Kochen Diäthoxydimethylpurin. Wird von HJ zu Oxydimethylpurin reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130°, β-Dimethylharnsäure.

Dioxydimethylpurin $C_7H_8N_4O_2 = (CH_3)_2.C_5H_2N_4O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Aethoxychloroxydimethylpurin mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Zusatz von PH_4J (F. Fischer, *B.* 17, 336). Man koncentrirt die Lösung stark auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. — Krystalle. Schmilzt und destillirt unzersetzt. Isomer mit Theobromin, ist aber in Wasser leichter löslich und giebt mit Chlorwasser keine Amalinsäure.

Aethoxychloroxydimethylpurin $C_9H_{11}ClN_4O_2 = (CH_3)_2.C_5ClN_4O.OC_2H_5$. *B.* Beim Digeriren von Dichloroxydimethylpurin mit überschüssiger, alkoholischer Natronlösung (von 50%) bei höchstens 40° (E. Fischer, *B.* 17, 335). Sobald alles Dichloroxydimethylpurin verschwunden ist, kühlt man, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Sehr feine, verfilzte Nadeln, die sich bald in schwere Krystallkörner umwandeln. Schmelzp.: 160°. Wird von HJ in Dioxydimethylpurin umgewandelt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° entsteht Trioxydimethylpurin. Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Natron wird Diäthoxydimethylpurin gebildet.

Diäthoxydimethylpurin $C_{11}H_{16}N_4O_3 = CO\langle\begin{smallmatrix}N(CH_3).C.C(OC_2H_5):N\\N(CH_3).\ddot{C}\qquad N\end{smallmatrix}\rangle C.OC_2H_5$. *B.* Man kocht Dichloroxydimethylpurin mit überschüssigem alkoholischen Natron bis, beim Erkalten, kein Aethoxychloroxydimethylpurin ausfällt, und verdampft dann den Alkohol (E. Fischer, *B.* 17, 336). — Feine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 126—127°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in koncentrirter Salzsäure, unlöslich in Alkali. Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 130° oder viel rascher durch Erhitzen mit Vitriolöl auf 140°, Trioxydimethylpurin.

Oxy-β-Dimethylharnsäure $C_7H_{10}N_4O_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 0,5 Thln. $KClO_3$ in ein 30° warmes Gemenge von 2 Thln. β-Dimethylharnsäure, 4 Thln. H_2O und 3 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (E. Fischer, *B.* 17, 1781). Man verdünnt die erhaltene Lösung mit wenig Wasser, lässt in der Kälte stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser von 50° um. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 173 bis 174°. Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Wasser. Wird von HJ, schon in der Kälte, reducirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Baryt, in Mesoxalsäure und Harnstoff.

Trimethylharnsäure $C_8H_{10}N_4O_3 = C_5H(CH_3)_3N_4O_3$. *B.* Beim Erhitzen des Bleisalzes der β-Dimethylharnsäure (gebildet durch Fällen von β-Dimethylharnsäure mit 2 Mol. Natron und 1 Mol. Bleinitrat) mit der gleichen Menge Methyljodid und der doppelten Menge trockenen Aethers auf 125—130° (E. Fischer, *B.* 17, 1782). Man kocht das Produkt mit Wasser (60 Thle. auf 1 Thl. Bleisalz) aus, fällt die Lösung mit H_2S, übersättigt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung mit NH_3 und verdampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in NH_3 gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches verdampft. — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt

unter schwacher Bräunung bei 345°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Verhältnissmäfsig leicht löslich in heifsem Wasser; wenig in heifsem Alkohol oder $CHCl_3$, leicht in koncentrirter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die freie Säure aus. Giebt die Murexidreaktion. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 130° völlig zerstört. Die ammoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag von feinen Nadeln des Ammoniaksilbersalzes.

Tetramethylharnsäure $C_9H_{12}N_4O_3 = C_5(CH_3)_4N_4O_3$. *B.* Aus (1 Thl.) trimethylharnsaurem Silber (bei 100° getrocknet; dargestellt durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Trimethylharnsäure mit 1 Mol. $AgNO_3$ und Wegkochen des Ammoniaks) und $1^1/_2$ Mol. Methyljodid bei 100° (E. FISCHER, *B.* 17, 1784). Man kocht das Produkt mit Wasser aus, verdunstet die wässerige Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 218°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, etwas schwerer in kaltem, leicht in siedendem $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aether. Giebt die Murexidreaktion. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkalien, unverändert gefällt. Wird beim Erwärmen mit Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Methylamin. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170°, Methylamin, aber **kein** Ammoniak.

Diäthylharnsäure $C_9H_{12}N_4O_3 = C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$. *B.* Siehe Triäthylharnsäure (DRYGIN, *J.* 1864, 630). — Kurze Nadeln (aus heifsem Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt schwerer als Triäthylharnsäure. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und daraus, durch HCl, in amorphen Flocken fällbar.

Isodiäthylharnsäure. *B.* Beim Erwärmen von Triäthylharnsäure mit Salzsäure (DRYGIN, *J.* 1864, 630). — Rhombische Tafeln. Wird durch HCl nicht verändert. Fällt aus der Lösung in Kali, auf Zusatz von Säure, krystallinisch aus.

Triäthylharnsäure $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$. *B.* Entsteht, neben Diäthylharnsäure, beim Erhitzen von neutralem harnsauren Blei mit C_2H_5J auf 100—120° (DRYGIN, *J.* 1864, 629). In kaltem Aetheralkohol löst sich nur die Triäthylharnsäure. — Kleine Nadeln. Sublimirt sehr leicht. Löslich in Aether, Alkohol und in heifsem Wasser. Leicht löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Isoharnsäure $C_5H_4N_4O_3 = CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH.N:C:NH$ (?). *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanamid mit 2 Thln. Alloxantin, in wässeriger Lösung (MULDER, *B.* 6, 1236). $C_8H_4N_4O_7 + CN.NH_2 = C_5H_4N_4O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Molek.-Verbrennungswärme = 459,4 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 377). Beim Verdunsten einer Lösung von Isoharnsäure in Kalilauge entsteht Pseudoharnsäure. Leichter oxydirbar als Harnsäure (wird schon beim Kochen mit Jod und Wasser oxydirt) (MULDER, *B.* 7, 1633). Isoharnsäure, in K_2CO_3 gelöst, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung.

Pseudoharnsäure $C_5H_6N_4O_4 = CO\langle^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH.NH.CO.NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Uramil mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumcyanat (BAEYER, *A.* 127, 3). $C_4H_5N_3O_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4.K$. Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaures Ammoniak (GRIMAUX, *Bl.* 31, 535). $C_4H_5N_3O_3 + CH_4N_2O = C_5H_5N_4O_4.NH_4$. Beim Verdunsten von Isoharnsäure mit verd. Kalilauge (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 378). — Die freie Säure wird aus einer heifsen Lösung der Salze durch HCl als weifses, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver gefällt. Molek.-Verbrennungswärme = 454 Cal.; Neutralisationswärme: MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 373. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Wird von Brom oder Salpetersäure oxydirt und liefert dabei Alloxan und Harnstoff. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entsteht kein Allantoïn, sondern es werden CO_2, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entstehen CO_2, NH_3 und Xanthinin. — Einbasische Säure.

Salze: BAEYER. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $NH_4.C_5H_5N_4O_4 + H_2O$. Blättchen und Nadeln. — $Na.C_5H_5N_4O_4 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Natronlauge. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 oder Essigsäure fällbar. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich bald schwärzt.

Thiopseudoharnsäure (Thiouraminobarbitursäure) $C_5H_6N_4SO_3 = NH_2.C(NH).S.CH\langle^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$. *B.* Beim Versetzen von Monobrombarbitursäure mit Thioharnstoff.

$C_4H_3BrN_2O_3 + CH_4N_2S = C_5H_6N_4SO_3 + HBr$; aus Dialursäurechlorid und Thioharnstoff (MULDER, *B.* 12, 2309). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Alloxan und Thioharnstoff mit alkoholischer schwefliger Säure im Rohr auf 100° (NENCKI, *B.* 4, 722). $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2S - O = C_5H_6N_4SO_3$. Das Produkt wird durch koncentrirtes Ammoniak vom Uramid befreit, dann in Natronlauge gelöst, mit NH_4Cl gefällt und endlich aus sehr koncentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirt. Fällt augenblicklich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Thioharnstoff (TRZCINSKI, *B.* 16, 1057). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + CS(NH_2)_2 = C_5H_6N_4SO_3 + Br_2$. — Feine Nadeln. Entwickelt bei 250° Schwefelwasserstoff. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, leicht löslich in Vitriolöl. Löslich in HBr, sehr leicht in festen Alkalien. Lässt sich nicht entschwefeln. Geht, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Thiodialursäure über. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 160° entsteht Urosulfinsäure.

Thiodialursäure $C_4H_4N_2SO_3 + 1^1/_2 H_2O$ (?). *B.* Beim Kochen von (roher) Thiopseudoharnsäure (NENCKI, *B.* 4, 723) oder von Rhodanbarbitursäure (TRZCINSKI, *B.* 16, 1060) mit verdünnter Kalilauge. I. $C_5H_6N_4SO_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2SO_3 + 2NH_3 + CO_2$. — II. $C_5H_3N_3SO_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2SO_3 + CO_2 + NH_3$. Durch Einleiten von CO_2 in die Lösung wird thiodialursaures Kalium gefällt. — Seideglänzende, mikroskopische Tafeln. Entwickelt, beim Erwärmen mit HCl, Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen mit Salpetersäure entsteht Nitrosobarbitursäure. — Das Silbersalz ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird es mit Wasser gekocht, so bilden sich Ag_2S und Hydurilsäure. — $K.C_4H_3N_2SO_3 + H_2O$. Gelber, körniger, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Verliert das Krystallwasser nicht bei 140°.

Urosulfinsäure $C_5H_4N_4SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Thiopseudoharnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 150—160° (NENCKI, *B.* 4, 724). $C_5H_6N_4O_3S = C_5H_4N_4SO_2 + H_2O$. Das Reaktionsprodukt wird mit NH_3 behandelt, die ammoniakalische Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Kaliumsalz (NENCKI, *B.* 5, 45). — Krystallisirt aus heifser Salzsäure, bei raschem Erkalten, in Kugeln. Leicht löslich in Alkalien, schwieriger in heifser Salzsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Konnte bis jetzt nicht entschwefelt werden. Wird durch Natriumamalgam in eine neue, schwefelhaltige Säure übergeführt. — Schwache, einbasische Säure. Aus den Alkalisalzen wird durch CO_2 die freie Säure gefällt. — Das Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Mit NH_3 und $AgNO_3$ entsteht ein gelatinöser Niederschlag.

Derivate der Harnsäure. Die Harnsäure kann als ein Diureïd aufgefasst werden, und ihre Derivate stellen sich dann als Ureïde oder Diureïde dar, d. h. sie resultiren durch Vertretung von Wasserstoff in 1 oder 2 Mol. Harnstoff. Diejenigen Harnsäurederivate, deren Konstitution aufgeklärt ist, sind beim Harnstoff u. s. w. abgehandelt worden. Es folgen hier nur noch Harnsäurederivate von unbekannter Konstitution.

Uroxansäure $C_5H_8N_4O_6$. *B.* Bei sechsmonatlichem Stehen einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft, unter Abschluss von CO_2 (STAEDELER, *A.* 78, 286; STRECKER, *A.* 155, 177). $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$. — *D.* Man lässt 5 g Harnsäure, gelöst in 200 ccm Kalilösung (von 10%) fünf Tage lang bei 35—40° stehen (bis in einer Probe der Lösung durch HCl nur noch wenig Harnsäure gefällt wird), dann neutralisirt man mit Essigsäure und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bei 30—40° bis zur beginnenden Krystallisation. Die ausgeschiedene Uroxansäure befreit man, durch Waschen mit kaltem Wasser, vom beigemengten Natriumacetat (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 503). Man kann auch aus der mit wenig Essigsäure versetzten, kalischen Lösung, durch Alkohol, uroxansaures Kalium fällen (MULDER, *B.* 8, 1291; vgl. *B.* 6, 1010). — Kurze Prismen oder Tetraëder. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Starke Salpetersäure wirkt nur in der Wärme ein. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in CO_2, Harnstoff und Allantursäure. — $K_2.C_5H_6N_4O_6 + 3H_2O$. Feine Blättchen oder vierseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_5H_6N_4O_6 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (STRECKER). — $Ba.C_5H_6N_4O_6 + 5H_2O$. Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser (STR.). — $Pb.C_5H_6N_4O_6 + ^1/_2 H_2O$. Schuppiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (STR.). — $Ag_2.C_5H_6N_4O_6$. Flockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch.

Oxonsäure $C_4H_5N_3O_4 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(OH).CO\\NH.C(OH).NH\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft (MEDICUS, *A.* 175, 230 und *B.* 10, 546). $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$. — *D.* Die kalische Harnsäurelösung bleibt

so lange (durch ein Kalirohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt) an der Luft stehen — etwa sechs Monate lang —, bis aus derselben durch HCl keine Harnsäure mehr gefällt wird. Dann verdunstet man zur Krystallisation und reinigt das zuerst sich ausscheidende Kalisalz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser. — Die freie Säure existirt nicht. Schon beim Versetzen des Kaliumsalzes mit überschüssiger Essigsäure tritt Zersetzung in CO_2, NH_3 und Glyoxylharnstoff ein. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_3H_4N_2O_3$. — $NH_4.C_4H_4N_3O_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2.C_4H_3N_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). — $K.C_4H_4N_3O_4$. Feine Nadeln. — $K_2.C_4H_3N_3O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser. — $Ba(C_4H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Alloxan mit wässerigem Ammoniak scheidet sich mykomelinsaures Ammoniak ab (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). Bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 951). $C_4H_5N_5O + H_2O = C_4H_4N_4O_2 + NH_3$. Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 180° (WÖHLER, *A.* 103, 118; HLASIWETZ, *A.* 103, 211). — Gallertartiger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht und mit gelber Farbe in heißem Wasser. Leicht löslich in Soda, HCl und Vitriolöl. Die wässerige Lösung fluorescirt grünlich-blau. Hält bei 120° noch $\frac{1}{2}H_2O$ (E., J.). — $Ag.C_4H_3N_4O_2$. Gelber, schleimiger Niederschlag (L., W.).

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6 = \begin{array}{c} NH.CO \\ CO \\ NH.CO \end{array} C \diagup^{NH} \begin{array}{c} CO.NH \\ C \quad CO \\ CO.NH \end{array}$ (?). Nicht in freiemZustande bekannt. Das saure Ammoniaksalz (Murexid) entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, oder besser mit kohlensaurem Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER) und beim Erhitzen von Alloxantin im Ammoniakgas auf 100° (GMELIN, *Gm.* 5, 326). $C_8H_4N_4O_7 + 2NH_3 = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$. Beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 319; FRITZSCHE, *A.* 32, 316; BEILSTEIN, *A.* 107, 176). $2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$. — *D.* von Murexid. Eine heiße Lösung von 4 Thln. Alloxantin und 7 Thln. Alloxan ($C_4H_2N_2O_4 + 4H_2O$) in 240 Thln. Wasser wird mit 80 Thln. einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt (GREGORY, *A.* 33, 334). — Man kocht 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, genügend Wasser und etwas Ammoniak (B.). — Versetzt man ein purpursaures Salz mit einer Mineralsäure, so tritt sofort Zerlegung der in Freiheit gesetzten Purpursäure in Uramil und Alloxan ein. $C_8H_5N_5O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4$. — Die Purpursäure bildet vorzugsweise saure Salze.

$NH_4.C_8H_4N_5O_6 + H_2O$ (Murexid). Kurze, vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden glänzend metallgrün, den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlich. Molek.-Verbrennungswärme = 736.7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 346). Schwer löslich mit Purpurfarbe in kaltem Wasser. (Wurde früher in der Kattundruckerei benutzt). Unlöslich in Alkohol. — $Na.C_8H_4N_5O_6$ (bei 100°). *D.* Durch Kochen von Murexid mit $NaNO_3$ (B.). — Roth; schwer löslich in Wasser. — $K.C_8H_4N_5O_6$. Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Löst sich in kalter Kalilauge mit blauer Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von $K_2.C_8H_3N_5O_6$ (F.). — $Ca.C_8H_3N_5O_6$ (?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (B.). — $Ba(C_8H_4N_5O_6)_2 + 3H_2O$. Dunkelgrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser (F.). — Eine Murexidlösung giebt mit Bleizucker einen rothen, mit Sublimat einen blassrothen Niederschlag. — $Ag.C_8H_4N_5O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Wird durch Fällen von Murexid mit einer durch HNO_3 angesäuerten Silberlösung als hellpurpurrothes Pulver erhalten (F.).

Tetramethylmurexid (Murexoïn). Siehe S. Alloxantin.

Stryphninsäure $C_4H_3N_5O_2$. *B.* Beim Versetzen von Harnsäure mit Alkalinitrit und Schwefelsäure und Erhitzen entstehen Alloxan, Alloxantin und dann Parabansäure. Fügt man aber zu dem Gemisch von Harnsäure und KNO_2 Essigsäure und verdampft, so krystallisirt stryphninsaures Kalium aus (GIBBS, *B.* 2, 341). $C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + CO_2 + H_2O$. In der Mutterlauge bleiben Allantoïn und Oxalsäure. — Die freie Säure bildet kleine, blassgelbe, körnige Krystalle. Löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, führen die Säure in carmoisinrothe Krystalle über (Aminostryphninsäure?). — Die Säure und ihre meist löslichen Salze schmecken adstringirend bitter. Die Salze bilden feine, blassgelbe Nadeln. Sie lösen sich in heißem Wasser, aber fast gar nicht in kaltem. — $Na.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlösliches, körnig-krystallinisches Pulver. — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$.

Urinilsäure $C_8H_7N_7O_6$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure (SOKOLOW, *Z.* 1869, 78). — *D.* 100 g Harnsäure werden mit 300 ccm Wasser übergossen und durch die auf 30° erhitzte Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Man filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade auf die Hälfte, filtrirt abermals und verdunstet zur Trockene. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei Urinilsäure zurück bleibt. — Krystallpulver oder kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Vitriolöl. Die Alkalisalze krystallisiren gut, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die Salze der Erden bilden krystallinische, in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge. — $K_2.C_8H_5N_7O_6$. Grofse Prismen. — $Ca_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Sr_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Ba_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Cd.C_8H_5N_7O_6 + 3H_2O$. — $Cu.C_8H_5N_7O_6 + 4H_2O$. Kurze feine, gelbrothe Nadeln. Charakteristisch). — $Ag_2.C_8H_5N_7O_6$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_3.C_8H_4N_7O_6$. Gelatinöser Niederschlag.

Sarkosinharnsäure $C_8H_9N_5O_4 + 2H_2O = C_5H_3N_4O_3.CO.CH_2.NH.CH_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnsäure (BAUMANN, *B.* 7, 1152). $C_3H_7NO_2 + C_5H_4N_4O_3 = C_8H_9N_5O_4 + H_2O$. — *D.* Man erhitzt 2 Thle. Harnsäure mit 3 Thln. Sarkosin auf 210° und krystallisirt das Produkt aus heifsem Wasser um. In der Mutterlauge bleibt Sarkosinanhydrid (MYLIUS, *B.* 17, 518). — Prismatische Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Etwas schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkalien. Unzersetzt löslich in konc. Mineralsäuren. Reducirt, in der Wärme, langsam FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit festem Kali auf 110° oder mit Wasser auf 150°, in Sarkosin und Harnsäure. Liefert mit Brom (und Wasser) Bromammonium und Bromsarkosinmesoharnsäure $C_8H_7BrN_4O_5$. Giebt mit Salpetersäure die Murexidreaktion. Verbindet sich mit Basen und Essigsäure, aber nicht mit Salzsäure.

$Ag_2.C_8H_7N_5O_4$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Das Acetat bildet mikroskopische Krystalle, die unlöslich in kaltem Eisessig sind. Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt freie Sarkosinharnsäure.

Sarkosinmesoharnsäure $C_8H_8N_4O_5 = C_5H_2N_3O_4.CO.CH_2.NH.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Bromsarkosinmesoharnsäure mit Ammoniak oder besser durch Einleiten von H_2S in die heifse wässerige Lösung jener Säure (MYLIUS, *B.* 17, 524). $3C_8H_7BrN_4O_5 + 8NH_3 = 3C_8H_7N_4O_5.NH_4 + 3NH_4Br + N_2$. — Rhombische Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol. Wird von FEHLING'scher Lösung, $KMnO_4$ u. s. w. sehr leicht oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, HCl oder NH_3 auf 150° unverändert. Liefert mit Chlor oder Brom sofort Chlor- oder Bromsarkosinmesoharnsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Sarkosin abgespalten. Kräftige Säure. — $NH_4.C_8H_7N_4O_5$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_6N_4O_5$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säuren mit NH_3 und $AgNO_3$. — Acetat $C_8H_8N_4O_5.C_2H_4O_2$. Schwer löslich in Eisessig. Verliert, beim Abdampfen mit Wasser, alle Essigsäure.

Bromsarkosinmesoharnsäure $C_8H_7BrN_4O_5 = C_5H_2N_3O_4.CO.CH_2.N(CH_3)Br$. *B.* Beim Digeriren einer wässerigen Lösung von Sarkosinharnsäure mit Brom (MYLIUS, *B.* 17, 521). $C_8H_9N_5O_4 + Br_2 + H_2O = C_8H_7BrN_4O_5 + NH_4Br$. Aus Sarkosinmesoharnsäure und Bromwasser (MYLIUS). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. Geht durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniak in Sarkosinmesoharnsäure über. Löst sich sehr leicht in Barytwasser; durch überschüssiges Barytwasser entstehen sofort $BaBr_2$ und die Baryumsalze der Oxalsäure und einer stickstoffhaltigen Säure. Die Lösung in Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag von AgBr.

2. Glykolsäureamid, Aethanolamid $C_2H_5NO_2 = OH.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von tartronsaurem Ammoniak (DESSAIGNES, *A.* 89, 342). Beim Erwärmen von Glykolid mit NH_3; aus Glykolsäureester und wässerigem Ammoniak (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — Krystalle; leicht löslich in Wasser; wenig in Alkohol. Schmelzp.: 120°. Verbindet sich nicht mit Basen; löst kein $Cu(HO)_2$ (Unterschied vom isomeren Glycin). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien (mit HCl oder HNO_3 schon in der Kälte), in NH_3 und Glykolsäure. Verhalten: HEINTZ, *A.* 123, 315.

Glykoläthylamid $C_4H_9NO_2 = OH.CH_2.CO.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Aethylamin in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 29). — Syrup. Siedep.: 250°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Aether. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Aethylamin und Glykolsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Bildet mit Salzsäure eine syrupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt wird.

Glykoläthyläthersäureamid $C_4H_9NO_2 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ und Ammoniak in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 42). — Trimetrische Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362). Schmilzt unter 100°. Siedep.: 225° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 108). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether. Zerfällt mit Salzsäure, schon in der Kälte, in NH_4Cl und Glykolätheräthylsäure. Ebenso wirkt Baryt. Liefert mit Brom und Kali die Verbindung $C_2H_5O.NH.CO.NH.CO.CH_2.OC_2H_5$.

Thioglykolamid, Aethanthiolamid $C_2H_5NSO = SH.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Thioglykolsäureamid, beim Einleiten von H_2S in eine koncentrirte, alkoholische, mit etwas koncentrirtem NH_3 versetzte Lösung von Chloracetamid. Bleibt hierbei im Alkohol gelöst (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine büschelförmig vereinigte Prismen.

Thioglykoläthyläthersäureamid $C_4H_9NSO = C_2H_5S.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester $C_2H_5S.CH_2.CO_2.C_2H_5$ und Ammoniak (CLAËSSON, *Bl.* 23, 445). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diglykolaminsäure $C_4H_7NO_4 = NH_2.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Diglykolsäuremid (s. u.) mit Wasser auf 100° (HEINTZ, *A.* 128, 140). — *D.* Man trägt Diglykolsäureamid in eine warme, koncentrirte Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit CO_2 und verdunstet das Filtrat bei sehr gelinder Wärme. Man entzieht dem Rückstande, durch kochenden Alkohol, diglykolaminsaures Ammoniak und Diglykolamid. Den Rest löst man in Wasser und fällt mit Alkohol diglykolaminsaures Baryum. — Die freie Säure bildet rhombische Prismen. Schmelzp.: 135°. Nicht ganz leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diglykolsäureimid $C_4H_5NO_3 = O(CH_2.CO)_2.NH$. *B.* Bei der Destillation von saurem diglykolsauren Ammoniak (HEINTZ, *A.* 128, 134; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 349). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 142°; löslich in 57 Thln. Wasser bei 14°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geht durch warmes Barytwasser in Diglykolaminsäure, durch koncentrirtes Kali aber sofort in Diglykolsäure über. Verbindet sich nicht mit HCl. — $Ag.C_4H_4NO_3$. *B.* Aus Diglykolimid, $AgNO_3$ und NH_3. — Krystallblätter.

Diglykolsäureamid $C_4H_8N_2O_3 = O(CH_2.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus dem (nicht destillirten) Ester der Diglykolsäure und alkoholischem NH_3, in der Kälte (HEINTZ, *A.* 144, 103). — Rhombische Prismen; löst sich sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° in Diglykolaminsäure über. Alkalien spalten leicht in NH_3 und Diglykolsäure. Bildet mit HCl eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in NH_4Cl und Diglykolsäure zerfällt.

Thiodiglykolaminsäure $C_4H_7NSO_3 = S\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CO.NH_2\\CH_2.CO.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 145° (SCHULZE, *Z.* 1866, 183). Aus Thioglykolaminsäureimid (s. u.) durch Versetzen mit einer warmen, koncentrirten Lösung der äquivalenten Menge Baryt (SCHULZE). — Prismen. Schmelzp.: 125°. Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid über. Ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heißsem.

$Ca(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$. Nädelchen, in Wasser sehr leicht löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_4H_6NSO_3$. Krystallisirt aus heißsem Wasser in Nadeln. — Das Baryumsalz wird durch Bleizucker und essigsaures Kupfer nicht gefällt.

Thiodiglykolsäureimid $C_4H_5NSO_2 = S(CH_2.CO)_2.NH$. *B.* Beim Erhitzen von thioglykolsaurem Ammoniak auf 180—200° (SCHULZE, *Z.* 1866, 182). — Dünne Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 128°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißsem. Wird von Barytwasser, in der Kälte, in Thiodiglykolaminsäure, beim Kochen in Thiodiglykolsäure übergeführt. — $Ag.C_4H_4NSO_2$. Flockiger Niederschlag, löslich in NH_3.

Thiodiglykolsäureamid $C_4H_8N_2SO_2 = C_4H_4SO_2.(NH_2)_2$. *B.* Aus Chloressigsäureamid und $(NH_4)_2S$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine Krystalle, wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Entwickelt mit Natron oder Baryt erst beim Kochen Ammoniak.

3. Amide der Säuren $C_3H_6O_3$.

Laktamid $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Ammoniakgas (BRÜNING, *A.* 104, 197). Beim Sättigen von Laktid (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 108) oder Milchsäureanhydrid (WISLICENUS, *A.* 133, 259) mit Ammoniakgas. — Strahlig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 74°. Nimmt keine Metalloxyde auf.

Laktäthylamid $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Laktid und wasserfreiem Aethylamin (WÜRTZ, FRIEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 48°; siedet unzersetzt bei 260°.

Milchäthyläthersäureamid $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Ester $CH_3.CH(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Ammoniak (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). — Blätter; Schmelzp.: 62—63; Siedep.: 219°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kali in NH_3 und Milchäthyläthersäure gespalten.

Laktamin $C_3H_7NO_2 = CH_3.\overset{|\,NH_3}{CH}.CO.O$. *B.* Bei längerem Erhitzen von milchsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome auf 95—105° (ENGEL, *Bl.* 42, 265). — Amorph. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu destilliren. Wird von Wasser sofort in milchsaures Ammoniak umgewandelt.

Trichlormilchsäureamid $C_3H_4Cl_3NO_2 = CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Eine Lösung von Chloralhydrocyanid in Eisessig wird nach und nach mit koncentrirter H_2SO_4 vermischt und, nach einigen Tagen, mit Wasser gefällt. Das Amid wird mit Aether ausgezogen (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, schwerer in Benzol.

Essigtrichlormilchsäureamid $C_5H_6Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(C_2H_3O_2).CO.NH_2$. *B.* Die Lösung von Chloralacetylcyanid in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge koncentrirter H_2SO_4 und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1060). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-**Aethoxylpropionamid** $C_5H_{11}NO_2 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. Schuppen (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 478).

4. Amide der Säuren $C_4H_8O_3$.

α-**Methoxylbuttersäureamid** $C_5H_{11}NO_2 = C_2H_5.CH(OCH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Methylester $C_2H_5.CH(OCH_3).CO_2.CH_3$ und alkoholischem Ammoniak (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 558). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Leicht flüchtig.

α-**Aethoxylbuttersäureamid** $C_6H_{13}NO_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Ester $C_2H_5.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 542). — Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich schon bei 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

β-**Aethoxylbuttersäureamid** $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Behandeln des entsprechenden Nitrils $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ mit rauchender Salzsäure, in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2057). Aus dem entsprechenden Aethylester und NH_3 (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 479). — Krystalle. Schmelzp.: 71° (P.), 75° (P., M.).

γ-**Dithiodibuttersäureamid** $C_8H_{16}N_2S_2O_2 = [-S.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2]_2$. *B.* Man trägt (5 g) *γ*-Rhodanbutyronitril allmählich, unter Kühlung, in (20 ccm) Vitriolöl ein (GABRIEL, *B.* 23, 2490) Nach 12stündigem Stehen giefst man in Wasser, übersättigt die Lösung schwach mit NH_3 und dampft sie bis zur Krystallisation ein. — Flache Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 166—167°.

γ-**Thiodibuttersäureamid** $C_8H_{16}N_2SO_2 = S(CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. des entsprechenden Nitrils in 4 Thle. Vitriolöl bei 0° (BLANK, *B.* 25, 3040). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Tetrachloroxyisobuttersäureamid $C_4H_5Cl_4NO_2 = (CHCl_2)_2.C(OH).CO.NH_2$. *B.* Beim Aufkochen der gesättigten eisessigsauren Lösung des entsprechenden Nitrils in dem doppelten Volumen Vitriolöl (LEVY, CURCHOD, *A.* 254, 110). — Vierseitige, hohle Pyramiden (aus Aether). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. Wird von HCl bei 110° in Tetrachloroxyisobuttersäure übergeführt. Soda bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in HCl und das Amid $C_4H_4Cl_3NO_2$ (s. S. 1345).

5. Amide der Säuren $C_5H_{10}O_3$.

3,4,4-Trichlor-*α*-Oxyvaleramid, 3,4,4-Trichlor-2-Pentanolamid $C_5H_8Cl_3NO_2 = CH_3.CCl_2.CHCl.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Aus Butyrchloralhydrocyanid und (5 Thln.) koncentrirter Schwefelsäure (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1493). — Krystalle; Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Weingeist, Aether, schwer in Wasser und Benzol. Beim Behandeln von Butyrchloralacetylcyanid mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein Amid $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$, das bei 96° schmilzt, im Uebrigen aber mit dem bei 119° schmelzenden Amide übereinstimmt.

γ-**Oxyvaleramid, 4-Pentanolamid** $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von *γ*-Oxyvaleriansäureanhydrid oder von dem Aethylester dieser Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (NEUGEBAUER, *A.* 227, 104). — Blättchen (aus alkoholhaltigem Aether). Schmelzp.: 50° (N.); 56° (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 151). Aeufserst leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, CS_2 oder Benzol. Zerfällt beim Sieden allmählich vollständig in NH_3 und das Anhydrid der *γ*-Oxyvaleriansäure; diese Spaltung erfolgt auch schon beim Eintröpfeln von Salzsäure in die Lösung des Amids in absolutem Alkohol.

α-**Oxyisovaleramid, 2-Methyl-3-Butanolamid(4)** $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CO.NH_2$. *D.* Man lässt die Lösung des entsprechenden Nitrils in dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Kalk verdunsten, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Soda (LIPP, *A.* 205, 27). — Grofse, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 104°. Destillirt unzersetzt (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

6. Amide der Säuren $C_6H_{12}O_3$.

α-**Oxycapronsäureamid, 2-Hexanolamid** $C_6H_{13}NO_2 = C_4H_9.CH(OH).CO.NH_2$. *D.* Durch Stehenlassen des Esters $C_4H_9.CH(OH).CO_2.C_2H_5$ mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JELISAFOW, *Ж.* 12, 372). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

γ-**Oxycapronsäureamid, 4-Hexanolamid** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$. Dicke, äufserst zerfliefsliche Prismen (aus warmem $CHCl_3$). Schmelzp.: 74° (FITTIG, DUBOIS, *A.* 256, 153). Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und CS_2.

7. Amid der Säuren $C_7H_{14}O_3$.

α-**Oxyönanthsäureamid** $C_7H_{15}NO_2 = C_5H_{11}.CH(OH).CO.NH_2$. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 147° (HELMS, *B.* 8, 1170). In heifsem Wasser leicht löslich

8. Amid der Säuren $C_8H_{16}O_3$.

α-**Oxycaprylsäureamid** $C_8H_{17}NO_2 = C_6H_{13}.CH(OH).CO.NH_2$. *D.* Man lässt 1 Thl. des entsprechenden Nitrils $C_6H_{13}.CH(OH).CN$ mit 1½ Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) bei 40° stehen (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 108). — Blättchen. Schmelzp.: 150°. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

F. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die Amide der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entstehen durch Behandeln der entsprechenden Nitrile (Säurecyanide) mit Salzsäure, in der Kälte. $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.CO.NH_2$. Durch Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure zerfallen diese Amide sehr leicht in NH_3 und die entsprechende Ketonsäure. Bei der Einwirkung von wässerigem NH_3 auf die Ester der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entstehen Amide der Ketonsäuren und daneben Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Brenztraubensäureamid, Propanonamid $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen von, durch Eiswasser abgekühltem, Acetylcyanid mit der, einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure (spec. Gew. = 1,2). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 11, 1566). — Dicke Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Sublimirt schon von 100° ab. Leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und noch weniger in kaltem Benzol. Leicht löslich in $CHCl_3$ und heifsem Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, in NH_4Cl und Brenztraubensäure.

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 373).

Pyvuril $C_5H_8N_4O_3 = CO\begin{cases}NH.C(CH_3).NH.CO.NH_2\\NH.CO\end{cases}$ (?). (Homolog mit Allantoïn).

B. Durch 1—2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $C_3H_4O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O$. Gleichzeitig erfolgt eine sekundäre Reaktion, bei der CO_2 und brenztraubensaures Ammoniak gebildet werden. $2C_3H_4O_3 + CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2C_3H_3O_3.NH_4$. Durch kochenden Alkohol entzieht man dem

Produkt das brenztraubensaure Ammoniak und unveränderten Harnstoff. Den Rückstand löst man in 10 Thln. siedenden Wassers. — Rhombische Tafeln. Mol.-Verbrennungswärme = 567,7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 109). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 10 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei mehrtägigem Erhitzen auf 155—160°, in zwei amorphe Körper, von denen der eine (Tetrapyruvintetrureïd) unlöslich ist. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3), Oxalsäure und andere Säuren. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Dipyruvintriureïd $C_9H_{12}N_6O_5$, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure aber in Harnstoff und Pyruvinureïd $C_4H_4N_2O_2$ gespalten. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Nitropyruvinureïd $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$.

Tribromanhydropyvuril $C_5H_3Br_3N_4O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von gleichen Theilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100°. $C_3HBr_3O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_3Br_3N_4O_2 + 3H_2O$. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Leicht löslich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Niederschlag von AgBr und metallischem Silber.

Pyruvinureïd $C_4H_4N_2O_2 = CO\langle{}^{N:C.CH_3}_{NH.CO}$. *B.* Beim Kochen von Pyvuril mit koncentrirter Salzsäure. $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$. Man verdunstet zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit Alkohol. Nach 24stündigem Stehen wird der Alkohol abfiltrirt und das Unlösliche aus Wasser umkrystallisirt. — Krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dibrompyruvinureïd $C_4H_2Br_2N_2O_2 = CO\langle{}^{N:C.CHBr_2}_{NH.CO}$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Harnstoff mit 50 g Dibrombrenztraubensäure und 300 g Vitriolöl (E. FISCHER, *A.* 239, 187). Man giefst das Gemisch in Wasser. — Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 280°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Säuren, leicht in verd. Alkalien. Konc. NH_3 erzeugt allmählich Dibrompyvuramid. Beim Erwärmen mit Bromwasser oder mit Salpetersäure entsteht Tribrompyvurin $C_4H_3Br_3N_2O_3$.

Tribrompyvurin $C_4H_3Br_3N_2O_3 = CBr_3.CO.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dibrompyruvinureïd mit 20 Thln. gesättigtem Bromwasser auf dem Wasserbade oder mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (E. FISCHER, *A.* 239, 189). — Feine, glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Gasentwickelung, bei 247°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird durch NH_3, schon in der Kälte, in $CHBr_3$ und Oxalsäure gespalten.

Dibrompyvuramid $C_4H_5Br_2N_3O_2 = CBr_2:C(NH_2).CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Bei sechsbis achtstündigem Stehen von 1 Thl. Dibrompyruvinureïd mit 5 Thln. wässerigem NH_3 (bei 0° gesättigt) (E. FISCHER, *A.* 239, 191). Man verdunstet die Lösung über H_2SO_4, in flachen Schalen, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um. — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170—180°. Leicht löslich in warmem Wasser und in heifsem Alkohol. Zersetzt sich völlig bei längerem Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Aminouracil $C_4H_5N_3O_2$.

Nitropyruvinureïd $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{}^{N:C.CH_2(NO_2)}_{NH.CO}$. *D.* Man kocht Pyvuril mit vier bis fünf Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und verdampft bis zu Syrupkonsistenz. Der erkaltete Rückstand wird mit 2—3 Thln. Wasser gewaschen und das Ungelöste in 25 Thln. siedenden Wassers aufgenommen. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 25 Thln. siedendem Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien; die Lösung in Kali zersetzt sich rasch beim Kochen. Zerlegt bei Siedehitze die Carbonate; giebt mit Blei- und Silbersalzen gelatinöse Niederschläge, z. B. $Ag_2.C_4HN_3O_4$. Zerfällt, beim Kochen mit Bromwasser, in Brompikrin und Parabansäure. $C_4H_3N_3O_4 + 6Br + H_2O = CBr_3(NO_2) + C_3H_2N_2O_3 + 3HBr$.

Dipyruvintriureïd $C_9H_{12}N_6O_5$. *B.* Pyvuril zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harnstoff und Dipyruvintriureïd. $2C_5H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H_{12}N_6O_5$. Beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°. $3CH_4N_2O + 2C_3H_4O_3 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$. — Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in langen Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in mehr als 250 Thln. siedenden Wassers. Löst sich sehr leicht in kalten Alkalien, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien und Baryt, rasch in Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyvuril. $C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_3H_4O_3 + C_5H_8N_4O_3$. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Nitropyruvinureïd gebildet.

Tripyruvintetraureïd $C_{13}H_{16}N_8O_7$. *B.* Entsteht, neben Dipyruvintriureïd, beim Erhitzen gleicher Theile Brenztraubensäure und Harnstoff auf 100° und bleibt beim Ausziehen des Triureïds mit kochendem Wasser zurück. — Amorphes Pulver. Völlig unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien und ist daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, fällbar.

Tetrapyruvintetraureïd $C_{16}H_{16}N_8O_8$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Pyvuril auf 170°. — Amorph, völlig unlöslich in Wasser. Wird beim Uebergiefsen mit Alkalien gelatinös, löst sich allmählich und wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als voluminöse Gallerte gefällt.

Kolloïde aus Brenztraubensäure und Harnstoff: GRIMAUX, *Bl.* 42, 157.

Nitrouracil $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$. *B.* Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Nitrouracilcarbonsäure auf 170° (BEHREND, *A.* 229, 35; 240, 5). $K.C_5H_2N_3O_6 = K.C_4H_2N_3O_4 + CO_2$. — *D.* Man übergiefst 4 g Methyluracil mit 10 ccm rauchender Salpetersäure und 5 ccm Vitriolöl, erwärmt vorsichtig, nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, und fällt mit nicht zu viel Wasser (KÖHLER, *A.* 236, 50). — Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aminouracil reducirt, daneben entsteht Oxyuracil. Wird durch Salpeterschwefelsäure nicht verändert. Trockenes Brom ist bei 100° ohne Wirkung, mit Bromwasser entsteht aber Bromnitrooxyuracil. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, Oxalsäure, KNO_3 und Harnstoff (B., *A.* 240, 11). Verbindet sich mit Harnstoff und mit Guanidin.

Salze: BEHREND, *A.* 240, 8. Die Salze sind schwer löslich. — $K.C_4H_2N_3O_4 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Glänzende Nadeln und Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 7CuO$. Hell blaugrüner, körniger Niederschlag, erhalten durch Kochen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$.

Verbindung mit Guanidin $C_5H_8N_6O_4 + H_2O$. *B.* Beim Vermischen der heifsen Lösung von Nitrouracil mit Guanidincarbonat (BEHREND, *A.* 240, 18). — Lange, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch verdünnte HCl zerlegt.

Verbindung mit Harnstoff $C_5H_7N_5O_5$. *B.* Durch Eintragen von 1,5 g Harnstoff in eine heifse, wässerige Lösung von 2 g Nitrouracil (BEHREND, *A.* 240, 15). Entsteht auch beim Kochen von Bromnitrooxyuracil mit Wasser (B.). — Schlecht ausgebildete Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird durch K_2CO_3 in seine Komponenten zerlegt, aber nicht durch verd. HCl. Wird von Sn + HCl in Harnstoff und Aminouracil gespalten.

Nitromethyluracil $C_5H_5N_3O_4 + H_2O = {N(CH_3).CO.NH \atop CO.C(NO_2):CH} + H_2O$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Nitrouracilkalium mit etwas überschüssigem CH_3J auf 140° (LEHMANN, *A.* 253, 77). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 255°. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. 100 ccm Wasser von 20° lösen 0,714 g, 100 ccm Alkohol lösen bei 17° 0,115 g. Schwer löslich in Aether, CH_3J, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Zinn und Salzsäure Aminomethyluracil und Methylisobarbitursäure. Mit KCON entsteht Methylhydroxyxanthin. Barythydrat bewirkt Abspaltung von Methylamin. — $K.C_5H_4N_3O_4$. Kleine Nädelchen (aus Wasser) (L.). — $Ag.C_5H_4N_3O_4$. Niederschlag; lange Nadeln (aus Wasser).

Nitrodimethyluracil $C_6H_7N_3O_4 + H_2O = {N(CH_3).CO.N.CH_3 \atop CO.C(NO_2):CH} + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Nitromethyluracilkalium mit CH_3J auf 120—125° (LEHMANN, *A.* 253, 82). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154,5°. Barythydrat bewirkt Abspaltung von 2 Mol. Methylamin. Verbindet sich **nicht** mit Basen.

Nitroäthyluracil $C_6H_7N_3O_4 + H_2O = {N(C_2H_5).CO.NH \atop CO.C(NO_2):CH} + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Nitrouracilkalium mit C_2H_5Br auf 150—160° (LEHMANN, *A.* 253, 84) — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 194,5°. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Liefert mit Zinn und Salzsäure Aethylisobarbitursäure. — $Ag.C_6H_6N_3O_4$. Niederschlag; lange, dünne Nädelchen (aus Wasser).

Nitro-α-Methyl-β-Aethyluracil $C_7H_9N_3O_4 + H_2O = {N(C_2H_5).CO.N(CH_3) \atop CO.C(NO_2):CH} + H_2O$. *B.* Aus Nitroäthyluracilsilber und CH_3J bei 130—135° (LEHMANN, *A.* 253, 86). — Centimeterlange, perlmutterglänzende Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitro-β-Methyl-α-Aethyluracil $C_7H_9N_3O_4 + H_2O = \begin{matrix} N(CH_3).CO.N.C_2H_5 \\ CO.C(NO_2):CH \end{matrix} + H_2O$. *B.* Aus Nitromethyluracilsilber und C_2H_5Br bei 150—160° (LEHMANN, *A.* 253, 86). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109°.

Hydroxyxanthin $C_5H_6N_4O_3 + {}^2/_3H_2O$ (?) (im Exsiccator getrocknet) $= CO\langle\begin{matrix} NH.CH \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Fällen von salzsaurem Aminouracil mit Kaliumcyanat (BEHREND, *A.* 229, 40). Man säuert die Flüssigkeit mit HCl schwach an, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt ihn aus Wasser um. — *D.:* BEHREND, *A.* 240, 6. — Mikroskopische gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Kali und NH_3 und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar. Giebt, mit Chlorwasser verdampft und dann mit NH_3 versetzt, die Murexidreaktion. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl bei 100° (B., *A.* 231, 249). Bromwasser erzeugt Isodialursäure $C_4H_4N_2O_4$.

Aminouracil $C_4H_5N_3O_2 = CO\langle\begin{matrix} NH.CH \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Nitrouracil (oder seines Kaliumsalzes) mit Zinn und Salzsäure (BEHREND, *A.* 229, 38) oder mit Zn und HCl (B., *A.* 240, 6). Hierbei bleibt Oxyuracil ungelöst; die filtrirte Lösung wird durch H_2S entzinnt und dann mit NH_3 neutralisirt. Aminouracilcarbonsäure zerfällt bei 150–160° in CO_2 und Aminouracil (KÖHLER, *A.* 236, 43). Beim Erwärmen von Dibrompyvuramid $C_4H_5Br_2N_3O_2$ (S. 1345) mit Barytwasser (E. FISCHER, *A.* 239, 193). — Kugelige Aggregate von Nädelchen. Zersetzt sich bei Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verdünnten Säuren und in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Verbindet sich mit Cyansäure zu Hydroxyxanthin. Verdampft man Aminouracil mit Chlorwasser zur Trockne und betupft den Rückstand mit NH_3, so erhält man die Murexidreaktion. Bromwasser erzeugt Isodialursäure $C_4H_4N_2O_4$.

Diazouracil $C_4H_4N_4O_3 = CO\langle\begin{matrix} NH.CH \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.N:N.OH$. *B.* Beim Erhitzen des Aethyläthers $C_6H_8N_4O_3$ (s. u.) mit Wasser (BEHREND, ERNERT, *A.* 258, 358). — Rubinrothe Tafeln (aus Wasser). — $K.C_4H_3N_4O_3$. Röthliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_6H_8N_4O_3 = C_4H_3N_4O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Diazouracilcarbonsäure in 15—20 Thln. siedenden, absol. Alkohols (BEHREND, ERNERT, *A.* 258, 355). — Mikroskopische Blättchen. Wird schon durch Kochen mit Wasser verseift.

Hydrazinuracil $C_4H_6N_4O_2 = CO\langle\begin{matrix} NH.CH \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.NH.NH_2$. *B.* Aus Diazouracil mit $SnCl_2$ und HCl bei 0° (BEHREND, ERNERT, *A.* 258, 359). — $C_4H_6N_4O_2.HCl$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in H_2O, unlöslich in HCl.

Oxyuracil (**Isobarbitursäure**) $C_4H_4N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix} NH.CH \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.OH$. *B.* Beim Behandeln von Nitrouracil mit Sn und HCl (s. Aminouracil) (BEHREND, *A.* 229, 39). — *D.* Man bringt 20 g Kaliumnitrouracil in ein Gemisch aus 250 ccm Salzsäure (von 25 %) und 125 ccm Wasser und fügt, unter Kühlen, 30 g Zinn hinzu. Nach zwei Tagen filtrirt man die gefällte Isobarbitursäure ab (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 239). — Krusten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reducirt Silberlösung in der Kälte. Giebt die Murexidreaktion. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Liefert mit Brom Isodialursäure $C_4H_4N_2O_4$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. — $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 241).

Acetylderivat $C_6H_6N_2O_4 = C_4H_3N_2O_3.C_2H_3O$. *B.* Aus Isobarbitursäure und Essigsäureanhydrid (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 241). — Glänzende Prismen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Bromnitrooxyuracil $C_4H_4BrN_3O_5 = CO\langle\begin{matrix} NH.CH(OH) \\ NH.CO \end{matrix}\rangle CBr.NO_2$. *B.* Beim Eintragen von 10 g Brom in, mit Wasser angerührtes Nitrouracil (6 g), unter Eiskühlung (BEHREND, *A.* 240, 11). Man lässt 24 Stunden lang in Eis stehen und wäscht dann den gebildeten Niederschlag mit Wasser und hierauf mit Alkohol. — Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Di- und Tribromnitromethan und Harnstoff. Wird von Sn (oder Zn) und HCl zu Aminouracil reducirt.

Methylisobarbitursäure (**Methyloxyuracil**) $C_5H_6N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix} NH —— CH \\ N(CH_3).CO \end{matrix}\rangle C.OH$. *B.* Durch Reduktion von Nitromethyluracil mit Zinn und Salzsäure (LEHMANN, *A.* 253, 80). — Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt die Murexidreaktion.

Aethylisobarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO\langle{NH \atop N(C_2H_5).CO}\rangle{CH \atop }C.OH$. *B.* Durch Reduktion von Nitroäthyluracil mit Zinn und Salzsäure (LEHMANN, *A.* 253, 85). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Giebt die Murexidreaktion.

2. Amide der Säuren $C_4H_6O_3$.

1. **Propionylameisensäureamid, 2-Butanonamid** $C_4H_7NO_2 = C_2H_5.CO.CO.NH_2$. *B.* Durch Behandeln von Propionylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). — Flache Prismen und Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 116 bis 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

2. **Ammoniakderivate der Acetylessigsäure.**

Pentabromacetylacetamid, 2,2,4,4-Pentabrom-3-Butanonamid $C_4H_2Br_5NO_2 = CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Glutazin $C_5H_6N_2O_2$ oder Trioxypyridin $C_5H_5NO_3$ in verd. HCl mit überschüssigem Bromwasser (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2698). $C_5H_6N_2O_2 + 10Br + 2H_2O = C_4H_2Br_5NO_2 + CO_2 + 4HBr + NH_4Br$. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 148° (?). Unlöslich in Ligroïn und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol, mäfsig löslich in heifsem $CHCl_3$. Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Dibromacetamid, CO_2 und $CHBr_3$. Beim Kochen mit alkoholischem NH_3 entstehen Dibrommalonamid und $CHBr_3$.

Propylendi-β-Amino-α-Crotonsäure $C_{11}H_{18}N_2O_4 = C_3H_6[NH.C(CH_3):CH.CO_2H]_2$. **Diäthylester** $C_{15}H_{26}N_2O_4 = C_{11}H_{16}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propylendiamin und Acetessigester (STRACHE, *B.* 21, 2362). — Erstarrt nicht bei —15°. Destillirt unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Iminomethyluracil $C_5H_7N_3O = NH:C\langle{NH.C(CH_3) \atop NH \quad CO}\rangle CH$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (8 g) Guanidincarbonat mit (12 g) Acetessigester und (25 ccm) Alkohol (JÄGER, *A.* 262, 365; KÖHLER, *B.* 19, 220). — Lange Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Natronlauge. Trocknes Brom erzeugt Bromiminomethyluracil, Bromwasser Dibromiminooxymethyluracil. — $C_5H_7N_3O.HCl$. Lange Spiefse. Schmelzp.: 295° (J.). — $C_5H_7N_3O.HNO_3$. Seideglänzende Nadeln. Verpufft bei 120° (J.). — $C_5H_7N_3O.H_2SO_4$. Täfelchen. Schmelzp.: 180° (J.).

Bromiminomethyluracil $C_5H_6BrN_3O = NH:C\langle{NH.C(CH_3) \atop NH \quad CO}\rangle CBr$. *B.* Aus Iminomethyluracil und überschüssigem, trocknem Brom (JÄGER, *A.* 262, 367). Beim Erwärmen von Dibromiminooxymethyluracil mit Alkohol (J.). — Gelbliches Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. NH_3 erzeugt bei 200° Aminoiminomethyluracil.

Aminoiminomethyluracil $C_5H_8N_4O = NH:C\langle{NH.C(CH_3) \atop NH \quad CO}\rangle C.NH_2$. *B.* Aus Bromiminomethyluracil und konc. NH_3 bei 200° (JÄGER, *A.* 262, 368). — Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 275°.

Dibromiminooxymethyluracil $C_5H_7Br_2N_3O_2 = NH:C\langle{NH.C(CH_3,OH) \atop NH \quad CO}\rangle CBr_2$. *B.* Aus, in Wasser vertheiltem, Iminomethyluracil und Brom (JÄGER, *A.* 262, 367). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Bromiminomethyluracil.

Methyliminomethyluracil $C_6H_9N_3O = N(CH_3):C\langle{NH.C(CH_3) \atop NH \quad CO}\rangle CH$ (?). *B.* Aus Iminomethyluracil mit CH_3J, Alkohol und KOH (JÄGER, *A.* 262, 369). — Lange, glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 312°. — $C_6H_9N_3O.HCl + H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_9N_3O)_2.HJ$. Federartige Kryställchen. Schmelzp.: 212°. — $(C_6H_9N_3O)_2.H_2SO_4$. Spiefse. Schmelzp.: 270°.

Verbindung $C_9H_{16}ClNO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Ein Gemisch aus 1 Mol. Acetessigsäureester und Epichlorhydrin wird mit überschüssigem alkoholischen NH_3 einige Stunden stehen gelassen (R. SCHIFF, *G.* 21 [2] 2). Man fällt durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 95°. Ziemlich löslich in absol. Alkohol, weniger in Aether, sehr schwer in Wasser. Löslich in Säuren. Wird durch Erwärmen mit Säuren in Acetessigester und Epichloramin C_3H_8ClNO zerlegt.

Trichlorpropylenoxycarbonamid $C_4H_4Cl_3NO_2 = CHCl_2.\overbrace{C(CO.NH_2).CHCl}^{O}$. *B.* Beim Uebergiefsen von Tetrachloroxyisobuttersäureamid mit Sodalösung (LEVY, CURCHOD, *A.* 254, 110). Aus s-Tetrachlordiacetyl und NH_3 (LEVY, WITTE, *A.* 254, 95, 374). — Seideglän-

zende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Leicht flüchtig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Harnstoff und Acetessigsäure. **Verbindung** $C_{13}H_{22}N_2O_7.Na_2 = CO[NH.C(CH_3, ONa).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Acetessigsäureäthylester verbindet sich mit Harnstoff zu Uramidocrotonsäureester. Aus Natriumacetessigester (resp. Acetessigester + Natriumäthylat) und Harnstoff entsteht aber die Verbindung $C_{13}H_{22}N_2O_7.Na_2$ (ERNERT, *A.* 258, 360). — Nädelchen. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Wasser leicht zersetzt. Beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung erfolgt Spaltung in Acetessigester, Harnstoff und $C_2H_5O.CO_2.Na$.

β-Uramidocrotonsäure, Ureïn-(3)-2-Butensäure $C_5H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Siehe den Aethylester (s. u.) (BEHREND, *A.* 228, 6). — Versetzt man den Aethylester mit (1 Mol.) NaOH, gelöst in Natron, so erhält man sofort das Salz $Na.C_5H_7N_2O_3$. Dasselbe bildet mikroskopische Nadeln, ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Wasser, mit stark alkalischer Reaktion. Bei 170° geht es in das Salz $Na.C_5H_5N_2O_2$ über. Versetzt man die Lösung des Salzes $Na.C_5H_7N_2O_3$ mit Säuren — selbst mit CO_2 — so fällt Methyluracil $C_5H_6N_2O_2$ aus. Dieses Methyluracil löst sich in Alkalien, unter Rückbildung von Salzen der β-Uramidocrotonsäure. In den Lösungen von Salzen der Erden und Schwermetalle erzeugt das Natriumsalz Niederschläge, welche aber, beim Waschen mit Wasser, reine Oxydhydrate der Metalle hinterlassen. Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J lässt sich kein Uramidocrotonsäureester bereiten.

Aethylester $C_7H_{12}N_2O_3 = C_5H_7N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Harnstoff mit 20 g Acetessigsäureäthylester, 40 ccm Alkohol und vier bis fünf Tropfen starker Salzsäure (BEHREND, *A.* 229, 5). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + CH_4N_2O = C_7H_{12}N_2O_3 + H_2O$. Man verdunstet das Produkt, im Vakuum, über H_2SO_4 und wäscht den völlig trockenen Rückstand mit Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, nach vorherigem Erweichen, bei 165—166°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird durch alkoholisches Natron, schon in der Kälte, verseift. Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, zunächst in Harnstoff und Acetessigester (B., *A.* 233, 6) und dann in CO_2, Alkohol, Aceton und Harnstoff. Verbindet sich mit Alkohol bei 160° zu Carboxyl-β-Aminocrotonsäureester $CH_3.C(NH.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$ (S. 1207). Liefert mit alkoholischem NH_3 das Amid $C_9H_{15}N_3O_3$.

Amid $C_7H_{15}N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.C(OH, NH_2).OC_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g Carboxyl-β-Aminocrotonsäureester (S. 1207) mit höchst konc., alkoholischem NH_3 auf 160—170° (MEISTER, *A.* 244, 242). $CH_3.C(NH.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_7H_{15}N_3O_3 + C_2H_5.OH$. Aus β-Uramidocrotonsäureester und alkoholischem NH_3 bei 100° (MEISTER). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether; schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3, Alkohol, Aceton und Harnstoff. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge entstehen NH_3 und ein Oel $C_{11}H_{20}N_2O_4$. Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Carboxyl-β-Aminocrotonsäureester $C_9H_{15}NO_4$.

Methyluracil $C_5H_6N_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3)\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Beim Verseifen von β-Uramidocrotonsäureäthylester mit Alkalien und Zerlegen des gebildeten Salzes durch eine Säure (BEHREND, *A.* 229, 8). Bei mehrtägigem Kochen von Thiomethyluracil $C_5H_6N_2SO$ mit einer Lösung von $Pb(OH)_2$ in Natronlauge (LIST, *A.* 236, 23). Entsteht auch beim Erhitzen von Thiomethyluracil mit konc. HCl oder mit konc. wässerigem NH_3 auf 160° oder mit Essigsäureanhydrid auf 190° (LIST). — *D.* Man verdunstet ein Gemisch von 80 g Acetessigsäureäthylester, 40 g Harnstoff, 50—60 ccm absol. Alkohol und 40 Tropfen konc. HCl, im Vakuum, über H_2SO_4 (LEHMANN, *A.* 251, 238). — Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 270—280°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,74 Thle. (LIST). Schwer löslich in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich leicht in Alkalien, dabei Salze der Uramidocrotonsäure bildend. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 150° kaum angegriffen. Wird durch Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht verändert. Natriumamalgam, sowie Zn + HCl sind ohne Wirkung. Mit trockenem Brom entsteht ein Monobromderivat. PCl_5 erzeugt ein Chlorid $C_5H_3Cl_3N_2$.$KMnO_4$ spaltet in Acetylharnstoff und Oxalsäure. $C_5H_6N_2O_2 + O_3 + H_2O = CH_3N_2O.C_2H_3O + C_2H_2O_4$. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; mit koncentrirter Säure entstehen Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6$ und der Körper $C_5H_2N_4O_5$. Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitromethyluracil. Beim Erhitzen mit konc. HJ auf 180° entsteht ein Körper $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Methyljodid auf 140° entstehen Di- und Trimethyluracil.

Methyluracildijodid $C_5H_6N_2O_2J_2$. *B.* Bei zweiwöchentlichem Stehen von Kaliummethyluracil mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure (HOFFMANN, *A.* 253, 74). — Tiefviolette, sargförmige Krystalle. Sehr unbeständig; giebt schon an Alkohol das Jod ab.

Chlorid $C_5H_3Cl_3N_2 = CCl\langle{}^{N\,.\,C\,CH_3}_{N:CCl-CCl}\rangle$ (?). *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 5 g Methyluracil mit 20 g PCl_5 und 40 g $POCl_3$ auf 125° (BEHREND, *A.* 229, 25). $C_5H_6N_2O_2 + 3PCl_5 = C_5H_3Cl_3N_2 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$. Man erhitzt das Rohprodukt auf 150°, destillirt den Rückstand mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Unangenehm riechendes, gelbliches Oel. Siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung bei 245—247°; spec. Gew. = 1,6273 bei 21,8°/22,6°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Chlormethyluracil $C_5H_5ClN_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dichloroxymethyluracil mit einer salzsauren Lösung von $SnCl_2$ (BEHREND, *A.* 236, 61). — Stark lichtbrechende Nädelchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Löst sich in heifsem Ammoniak.

Brommethyluracil $C_5H_5BrN_2O_2 = CO\langle{}^{NH\,.\,C\,CH_3}_{NH.CO-CBr}\rangle$ (?). *B.* Methyluracil wird, beim Uebergiefsen mit Brom, heftig angegriffen (BEHREND, *A.* 229, 17; 231, 249). Beim Kochen von Dibromoxymethyluracil mit Alkohol (BEHREND, *A.* 236, 58). $C_5H_6Br_2N_2O_3 + C_2H_6O = C_5H_5BrN_2O_2 + HBr + H_2O + C_2H_4O$ (Aldehyd). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Kochen mit Silberlösung nicht zersetzt. Mit Bromwasser entsteht Dibromoxymethyluracil. Liefert mit NH_3 bei 150° Aminomethyluracil. Wird von rauch. HNO_3 theilweise zu Bromuracilcarbonsäure $C_5H_3BrN_2O_4$ oxydirt.

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methyluracil mit konc. HJ auf 180° (BEHREND, *A.* 229, 21; 253, 67). — Glänzende lanzettförmige Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Alkalien. Spaltet, beim Kochen mit $AgNO_3$, kein AgJ ab.

Nitromethyluracil $C_5H_5N_3O_4 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3)}_{NH.CO}\rangle C.NO_2$. *B.* Man trägt allmählich 4 g Methyluracil, bei höchstens 30—40°, in ein Gemisch aus 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) ein und giefst die Lösung in Wasser (BEHREND, *A.* 240, 3). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Thiomethyluracil siehe S. 1354.

Dimethyluracil $C_6H_8N_2O_2 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3)}_{N(CH_3).CO}\rangle CH$. *B.* Entsteht, neben Trimethyluracil, beim Erhitzen von Methyluracilkalium mit Methyljodid auf 140° (BEHREND, *A.* 229, 23; 253, 67; HOFFMANN, *A.* 253, 73). Man trennt beide Körper durch $CHCl_3$, in welchem Dimethyluracil schwerer löslich ist. — Grofse, glasglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 219°. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

Methylnitromethyluracil $C_6H_7N_3O_4 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3)}_{N(CH_3).CO}\rangle C.NO_2$. *B.* Aus Nitromethyluracilkalium (dargestellt aus Nitromethyluracil, K_2CO_3 und CH_3J bei 120° (LEHMANN, *A.* 253, 84). — Lange, spiefsige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. Verbindet sich mit Basen.

Trimethyluracil $C_7H_{10}N_2O_2 = CO\langle{}^{N(CH_3).C(CH_3)}_{N(CH_3).CO}\rangle CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. bei 180° getrocknetem Methyluracilkalium mit 3 Thln. Methyljodid auf 135—140° (BEHREND, *A.* 231, 256; HAGEN, *A.* 244, 2; HOFFMANN, *A.* 253, 73). Man destillirt das überschüssige Methyljodid ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird durch wenig Sodalösung entfärbt, über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit viel Aether, wodurch Trimethyluracil sich löst und Dihydromethyluracil ungelöst bleibt (HAGEN). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 109° (H.). Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$; schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ auf 200° entstehen Methylamin, CO_2 und Essigsäure (H.). $C_7H_{10}N_2O_2 + 2Ba(OH)_2 + H_2O = 2CH_3.NH_2 + BaCO_3 + Ba(C_2H_3O_2)_2$. Indifferent. Trockenes Brom erzeugt die Verbindung $C_6H_9Br_2NO_4$ (siehe S. 1351); mit wässerigem Brom entsteht Dibromoxytrimethyluracil $C_7H_{10}Br_2N_2O_3$ (S. 1352).

Chlortrimethyluracil $C_7H_9ClN_2O_2 = CO\langle^{N(CH_3).C(CH_3)}_{N(CH_3).CO.CCl}$. *B.* Beim Erwärmen von Dichloroxytrimethyluracil (s. u.) mit salzsaurem $SnCl_2$ (HAGEN, *A.* 244, 15). — Lange prismatische Stäbchen (aus heifsem Wasser). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt.

Bromtrimethyluracil $C_7H_9BrN_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Dibromoxytrimethyluracil mit absol. Alkohol (HAGEN, *A.* 244, 13). Schmelzp.: 126°. $C_7H_9BrN_2O_2 + C_2H_6O = C_7H_9BrN_2O_2 + C_2H_4O + HBr + H_2O$. — Feine Nädelchen. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien.

Verbindung $C_6H_9Br_2NO_4$. *B.* Aus Trimethyluracil und einem Ueberschuss von in CS_2 gelöstem oder trocknem Brom (HAGEN, *A.* 244, 10). — Kleine Prismen (aus heifsem Wasser). Aeufserst schwer löslich in siedendem Wasser.

Methyläthyluracil $C_7H_{10}N_2O_2 = CO\langle^{NH.C(CH_3)}_{N(C_2H_5).CO}\rangle CH$ (?). *B.* Entsteht, neben Methyldiäthyluracil, bei 5—6 stündigem Erhitzen auf 150—155° von (10 g) trockenem Kaliummethyluracil mit (25 g) C_2H_5Br (HOFFMANN, *A.* 253, 68; HAGEN, *A.* 244, 8). Man destillirt das Aethylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und extrahirt mit $CHCl_3$. Das nach dem Abdestilliren des $CHCl_3$ zurückbleibende Oel löst man in siedendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt Methyläthyluracil aus. — Schiefe Prismen (aus C_2H_5Br). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und C_2H_5Br. Die Lösung in Kali zersetzt sich beim Erwärmen. — $Ag.C_7H_9N_2O_2$. Kleine Nadeln.

Methyldiäthyluracil $C_9H_{14}N_2O_2 = CO\langle^{N(C_2H_5).C(CH_3)}_{N(C_2H_5).CO}\rangle CH$. *B.* Siehe Methyläthyluracil (HOFFMANN, *A.* 253, 71). — Glänzende rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn. Bleibt, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, als Oel zurück.

Aminomethyluracil $C_5H_7N_3O_2 + H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Brommethyluracil mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 150° (BEHREND, *A.* 231, 250). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Etwa beigemengtes Brommethyluracil entfernt man durch Lösen des Aminomethyluracils in HCl und Fällen der Lösung mit NH_3. — Krystallisirt (aus Wasser) mit $1H_2O$ in atlasglänzenden Blättchen, die bei 100° wasserfrei werden und sich bei 250° zersetzen, ohne zu schmelzen. Verdampft man etwas Aminomethyluracil mit Chlorwasser zur Trockne und fügt NH_3 zum Rückstande, so färbt sich die Masse ziegelroth. Liefert mit salpetriger Säure das Diazoderivat $C_5H_5N_5O_4$. — $C_5H_7N_3O_2.HCl + H_2O$. Monokline Krystalle (GRÜNHUT, *A.* 231, 250). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Löslich in Alkohol. — $(C_5H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Aminotrimethyluracil $C_7H_{11}N_3O_2 = CO\langle^{N(CH_3).C(CH_3)}_{N(CH_3).CO}\rangle C.NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Bromtrimethyluracil mit wässerigem NH_3 auf 140—150° (HAGEN, *A.* 244, 15). Man verdunstet das Produkt zur Trockne und zieht den Rückstand mit $CHCl_3$ aus. — Feine Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren.

Acetaminomethyluracil $C_7H_9N_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Aminomethyluracil und Essigsäureanhydrid bei 160—180° oder aus Methylhydroxyxanthin und Essigsäureanhydrid bei 160—170° (BEHREND, *A.* 231, 253). — Dicke, trimetrische (GRÜNHUT, *A.* 231, 253) Prismen (aus Wasser). Wird erst bei 190° wasserfrei. Zersetzt sich bei 200—220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Kali unter Abspaltung von Essigsäure.

Methylhydroxyxanthin $C_6H_8N_4O_3 + 2H_2O = NH_2.CO.NH.C\langle^{C(CH_3).NH}_{CO\text{—}NH}\rangle CO + 2H_2O$. *B.* Aus salzsaurem Aminomethyluracil und Kaliumcyanat (BEHREND, *A.* 231, 251; LEHMANN, *A.* 253, 80). — Kanariengelbe, nadelförmige Prismen (aus Wasser). Verliert bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$, den Rest bei 150—160°. 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,16 g. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Aminomethyluracil.

Trimethylhydroxyxanthin $C_8H_{12}N_4O_3 = NH_2.CO.NH.C\langle^{C(CH_3).N(CH_3)}_{CO\text{—}N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Aminotrimethyluracil mit überschüssigem KCNO (HAGEN, *A.* 244, 17). — Mikroskopische Prismen. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen. Schwer

löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird aus der Lösung in konc. HCl durch Alkalien gefällt.

Diazoisonitrosomethyluracil $C_5H_5N_5O_4 + \frac{1}{2}-1H_2O = \begin{matrix} NH.C.CH:N.OH \\ CO.C.N:N.OH \\ NH.CO \end{matrix} + \frac{1}{2}-1H_2O$ (?). *B.* Beim Versetzen einer sauren Lösung von (1 Mol.) Aminomethyluracil mit (2 Mol.) Natriumnitrit (BEHREND, *A.* 245, 214). Man erhitzt fünf Stunden lang auf 150° 20 g Brommethyluracil mit 135 ccm Ammoniak (von 25%), dampft ein, zieht den Rückstand mit verd. Salzsäure aus, fügt ca. 500 ccm Wasser hinzu und versetzt, unter Kühlung, mit Natriumnitritlösung, bis Krystallausscheidung erfolgt. — Mikroskopische Prismen (aus heifsem Wasser). Glänzende Blättchen (aus Acetessigester). Verliert unter 100° das Krystallwasser und bei 130° noch ein Mol. H_2O. Wenig löslich in Alkohol, leicht in kalter Natronlauge und Ammoniak, schwieriger in Na_2CO_3; daraus durch Säuren unverändert fällbar. In Vitriolöl unverändert löslich. Liefert mit rauchender Salpetersäure ein Nitroderivat. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ entstehen Hydroxylamin und Isoxanthin $C_5H_4N_4O_2$.

Nitrodiazoisonitrosomethyluracil $C_5H_4N_6O_6 = C_5H_4(NO_2)N_5O_4$. *B.* Beim Auflösen von 1,5 g Diazoisonitrosomethyluracil in 4 ccm rauchender Salpetersäure (BEHREND, *A.* 245, 222). — Lange, stark lichtbrechende Nadeln. Verpufft bei 100°. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung schwer löslicher Nädelchen $C_3H_4N_8O_3$ (?).

Körper $C_3H_4N_3O_3 = C_3H_2N_3O_2 + H_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Nitrodiazoisonitrosomethyluracil mit Wasser (BEHREND, *A.* 245, 223). — Kugelförmige Gebilde. Schwer löslich in Wasser. Löslich, mit gelber Farbe, in Na_2CO_3-Lösung. Verliert bei 125° $1H_2O$.

Dichloroxymethyluracil $C_5H_6Cl_2N_2O_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Thiomethyluracil $C_5H_6N_2SO$, das mit Wasser übergossen ist (LIST, *A.* 236, 22). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. Methyluracil und 4—5 Thln. Wasser (BEHREND, *A.* 236, 59). — Grofse, trikline (GRÜNHUT, *A.* 236, 60) Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol. — Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt an $AgNO_3$ sofort alles Chlor ab. Wird von Sn und HCl zu Chlormethyluracil reducirt. Wird von koncentrirter HNO_3 zu Dichlorbarbitursäure $C_5H_2Cl_2N_2O_3$ oxydirt.

Dichloroxytrimethyluracil $C_7H_{10}Cl_2N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix} N(CH_3).C(CH_3).OH \\ N(CH_3)CO.CCl_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Cl in eine wässerige Trimethyluracillösung (HAGEN, *A.* 244, 14). — Kleine, rhombische Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmilzt und zersetzt sich bei 143—144°. Schwer löslich in heifsem Wasser. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Beim Kochen mit salzsaurem $SnCl_2$ entsteht Chlortrimethyluracil.

Dibromoxymethyluracil $C_5H_6Br_2N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix} NH.C(CH_3).OH \\ NH.CO.CBr_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Methyluracil oder Brommethyluracil $C_5H_6N_2O_2$ mit Brom, in Gegenwart von Wasser (BEHREND, *A.* 229, 18). Beim Uebergiefsen von Thiomethyluracil $C_5H_6N_2SO$ mit Wasser und Brom (LIST, *A.* 236, 19). — Glänzende, kubische Kryställchen oder grofse, unsymmetrische Tafeln (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in siedendem Wasser unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Alkalien unter völligem Verlust des Broms. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, in Brommethyluracil um. Wird von konc. HNO_3 zu Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3$ oxydirt.

Dibromoxytrimethyluracil $C_7H_{10}Br_2N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix} N(CH_3).C(CH_3).OH \\ N(CH_3).CO.CBr_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eingiefsen von Brom in eine wässerige Lösung von Trimethyluracil (HAGEN, *A.* 242, 12). — Glasglänzende, rhombische Täfelchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 163°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Bromtrimethyluracil $C_7H_9BrN_2O_2$.

Bromuracilcarbonsäure $C_5H_3BrN_2O_4 + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Brommethyluracil in erwärmter, rauchender Salpetersäure (BEHREND, *A.* 240, 22). Man verdunstet im Wasserbade, wäscht den Rückstand mit Wasser und löst ihn dann in heifsem Wasser. Bei langsamem Erkalten scheiden sich Krystalle von Brommethyluracil und der Säure $C_5H_3BrN_2O_4$ aus, die man mechanisch trennt. — Sägeartig gezackte Blättchen (aus Wasser). Ziemlich löslich in Alkohol.

Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O = CO\langle\begin{matrix} NH.C.CO_2H \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.NO_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Oxalsäure und einem Körper $C_5H_2N_4O_5$, beim allmählichen Eintragen von 4 g Methyluracil in 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (BEHREND, *A.* 229, 32). $C_5H_6N_2O_2 + O_3 + HNO_3 = C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$. — *D.* Man fügt 8 g Methyluracil zu einem Gemisch von 15 ccm Vitriolöl und 30 ccm, mit salpetriger Säure gesättigter, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (LEHMANN, *A.* 251, 238). Man giebt, nach beendeter Reaktion, 150 ccm Wasser und dann 10 g festes Kali hinzu und filtrirt, nach 24 Stunden, das gefällte Kalisalz ab (vgl. BEHREND, *A.* 240, 4; KÖHLER, *A.* 236, 34). — Lange, trimetrische (GRÜNHUT, *A.* 236, 35) Prismen. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Nitrouracil. Wird von Sn und HCl zu Aminouracilcarbonsäure reducirt. — Starke zweibasiche Säure. Das saure Salz $K.C_5H_4N_3O_7$ verliert bei 130° CO_2 und H_2O und hinterlässt das Kaliumsalz des Nitrouracils. Die neutralen Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit dunkelgelber Farbe. — Salze: BEHREND. — $K.C_5H_4N_3O_7$. Halbkugelige Aggregate von zugespitzten Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Kanariengelber Niederschlag, erhalten durch Fällen von $K.C_5H_4N_3O_7$ mit $BaCl_2$ und NH_3. — $Pb.C_5H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nädelchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von $Pb(NO_3)_2$ durch eine kochende Lösung von $K.C_5H_4N_3O_7$. Aeufserst schwer löslich in Wasser (K.). — $Ag_2.C_5H_3N_3O_7$. Gelber, amorpher Niederschlag (K.).

Aethylester $C_7H_7N_3O_6 = C_5H_2N_3O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Nitrouracilcarbonsäure oder ihres Salzes $K.C_5H_4N_3O_7$ (KÖHLER, *A.* 236, 38). — Monokline Prismen. Schmilzt gegen 250°, unter theilweiser Zersetzung. In Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als die freie Säure. Beim Behandeln des Esters mit Sn und HCl entsteht Aminouracilcarbonsäureester, neben etwas Oxyuracilcarbonsäureester.

Aminouracilcarbonsäure $C_5H_5N_3O_4 = \begin{matrix} NH.C.CO_2H \\ \dot{C}O\ \ \ddot{C}.NH_2 \\ \dot{N}H.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Nitrouracilcarbonsäure mit Sn + HCl (KÖHLER, *A.* 236, 41). — *D.* Man versetzt eine heifse, wässerige Lösung von nitrouracilcarbonsaurem Kalium mit etwas mehr als der berechneten Menge einer alkalischen Lösung von $SnCl_2$ und säuert die filtrirte Lösung mit HCl an (BEHREND, *A.* 240, 20). — Kleine Nadeln. Zerfällt bei 150—160° in CO_2 und Aminouracil. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Wird die Säure mit Chlorwasser abgedampft und der Rückstand mit NH_3 betupft, so entsteht die Murexidreaktion. Liefert mit Bromwasser den Körper $C_4H_7BrN_4O_4$. Verbindet sich nicht mit Cyansäure. — $K.C_5H_4N_3O_4 + H_2O$. Seideglänzende Nädelchen (BEHREND). — $Ba(C_5H_4N_3O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Pb(C_5H_4N_3O_4)_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_4N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_9N_3O_4 = C_5H_4N_3O_4.C_2H_5$. Feine Nädelchen. Schmilzt bei 260° unter theilweiser Zersetzung (KÖHLER). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Körper $C_4H_7BrN_4O_4 = C_4H_5BrN_4O_3 + H_2O$ (?). *B.* Aus (1 Mol.) Aminouracilcarbonsäure und Bromwasser (2 Mol. Br) (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 248). Man verdunstet die Lösung im Vakuum. — Bernsteingelbe Prismen. Zersetzt sich gegen 160°. Leicht löslich in Wasser.

Diazouracilcarbonsäure $C_5H_4N_4O_5 + 3-5H_2O = CO\langle\begin{matrix} NH.C(CO_2H) \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.N.N.OH + 3-5H_2O$. *B.* Aus Aminouracilcarbonsäure mit $NaNO_2$ und HCl bei 0° (BEHREND, ERNERT, *A.* 258, 349). — Glänzende Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig. Zerfällt, schon beim Aufbewahren, in CO_2 und Diazouracil. Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht Diazouraciläthyläther.

Hydrazinuracilcarbonsäure $C_5H_6N_4O_4 = CO\langle\begin{matrix} NH.C.CO_2H \\ NH.CO \end{matrix}\rangle C.NH.NH_2$. *B.* Aus Diazouracilcarbonsäure mit $SnCl_2$ und HCl bei 0° (BEHREND, ERNERT, *A.* 258, 353). — Krusten (aus Salzsäure von 8%). Unlöslich in Wasser.

Oxyuracilcarbonsäureäthylester $C_7H_8N_2O_5 = C_5H_3N_2O_5.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Nitrouracilcarbonsäureäthylester mit Sn und HCl zum Sieden (KÖHLER, *A.* 236, 48). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 260°.

Verbindung $C_5H_2N_4O_5$. *B.* Siehe Nitrouracilcarbonsäure (BEHREND, *B.* 229, 32). — *D.* Man übergieſst je 2 g Methyluracil mit 5 ccm eines Gemisches aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und rother, rauchender Salpetersäure, erwärmt bis zum Eintritt der Reaktion und kocht später noch einige Zeit. Dann lässt man stehen, saugt die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisirt sie aus siedendem Wasser um (KÖHLER, *A.* 236, 50). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in kalter Kalilauge mit rothgelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. Löst sich unzersetzt in kalter, konc. HCl und in Vitriolöl. Wird von Sn und HCl in den Körper $C_5H_4N_4O_3$ umgewandelt. — Salze: KÖHLER. — $NH_4.C_5HN_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. — $K.C_5HN_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man übergieſst den Körper $C_5H_2N_4O_5$, unter Abkühlen, allmählich mit konc. Kalilauge, lässt einige Zeit stehen, saugt dann die Krystalle ab und krystallisirt sie aus Wasser um. — Rothe, prismatische Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ba(C_5HN_4O_5)_2 + 4H_2O$. Lange, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Verbindung $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ (2 g) mit Sn und HCl (20 ccm von 25%) (KÖHLER, *A.* 236, 54). Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser. — Feine, gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in koncentrirter Salzsäure. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Murexidreaktion.

Thiomethyluracil $C_5H_6N_2OS = CS\left\langle\begin{matrix} NH.C.CH_3 \\ NH.CO \end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen gleicher Gewichtstheile von Thioharnstoff und Acetessigester auf 150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 72). $CS(NH_2)_2 + C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_5H_6N_2OS + C_2H_5(OH) + H_2O$. Vermischt man je 13 g Acetessigester mit 8 g (rohem, rhodanammoniumhaltigem) Thioharnstoff, 10 ccm absoluten Alkohols und einigen Tropfen konc. Salzsäure, so scheiden sich allmählich asbestartige Nadeln ab (LIST, *A.* 236, 3). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CS(NH_2)_2 = NH_2.CS.NH.C(CH_3, OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (?). Diese Nadeln sind äuſserst unbeständig; von Wasser (und theilweise auch von absol. Alkohol) werden sie sofort in Acetessigester und Thioharnstoff zerlegt. In Aether sind die Krystalle kaum löslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali zerfallen sie in Alkohol und das Kaliumsalz des Thiomethyluracils. Man saugt das ausgeschiedene Kaliumsalz ab, wäscht es mit Aetheralkohol, löst es in Wasser und fällt durch Salzsäure. $NH_2.CS.NHC(OH, CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + KOH = C_5H_5KN_2SO + C_2H_5.OH + 2H_2O$. — Unregelmäſsig gezackte, rhombische Blättchen (durch Fällen der Lösung in Alkalien durch Säuren). Schmilzt nicht bei 300°. 1000 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,54 Thle. (L.). Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien. Liefert mit Bromwasserstoffgas ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Chlor in, mit Wasser angerührtes, Thiomethyluracil geleitet, erzeugt Dichloroxymethyluracil; ebenso wirkt Bromwasser. Jod wirkt nicht. HgO und Ag_2O wirken nicht entschwefelnd; bei mehrtägigem Kochen mit einer Lösung von PbO in Kalilauge wird aber Methyluracil gebildet. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100° oder mit Essigsäureanhydrid auf 180—190° entstehen H_2S und Methyluracil. Der Methyläther des Thiomethyluracils wird von konc. HCl bei 180° in $CH_3.SH$ und Methyluracil zerlegt. Koncentrirtes, wässeriges NH_3 spaltet das Thiomethyluracil in H_2S und Methyluracil.

Salze: LIST, *A.* 236, 8. — $Na.C_5H_5N_2SO + 2H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von Thiomethyluracil mit Natriumäthylat. — Wasserhelle, glänzende Prismen. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, mikroskopische Nadeln. Ungemein löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zieht an der Luft CO_2 an. — $Hg.\bar{A}_2$. Wird aus der kochenden, wässerigen Lösung des Thiomethyluracils, durch $HgCl_2$, in atlasglänzenden, mikroskopischen Nadeln gefällt. — $Cu.C_5H_4N_2SO$. Amorpher, hellgelber Niederschlag. — $Ag_2.C_5H_4N_2OS$. Amorpher Niederschlag.

Methyläther $C_6H_8N_2SO + xH_2O = CH\left\langle\begin{matrix} C(CH_3).N \\ CO.NH \end{matrix}\right\rangle C.S.CH_3 + xH_2O$. *B.* Durch Kochen von Thiomethyluracil mit (1 Mol.) Natriumäthylat, CH_3J und Alkohol (LIST, *A.* 236, 12). — Lange, verfilzte Nadeln (aus siedendem Wasser). Wird bei 100° wasserfrei, erweicht bei 210° und schmilzt bei 219—220°. Sublimirt in langen Nadeln und Blättchen, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Aether. Leicht löslich in Alkalien und in koncentrirten Säuren. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Verhalten gegen HCl s. Thiomethyluracil.

$Ag.C_6H_7N_2SO$. Feine, mikroskopische Nadeln, erhalten durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung des Methyläthers mit $AgNO_3$. Fast unlöslich in NH_3, leicht löslich in verd. HNO_3.

Aethyläther $C_7H_{10}N_2SO = C_5H_5N_2SO.C_2H_5$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (LIST). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Krystallisirt aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln.

Thiomethyluracilessigsäure $C_7H_8N_2SO_3 = CH\langle{C(CH_3).N \atop CO.NH}\rangle C.S.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Der Aethylester entsteht beim Kochen des Natriumsalzes des Thiomethyluracils mit Chloressigsäureäthylester (LIST, *A.* 236, 16). Man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischem Natron und fällt das Natriumsalz durch HCl. — Diamantglänzende Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich gegen 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 203—204°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Aethylester $C_9H_{12}N_2SO_3 = C_7H_7N_2SO_3.C_2H_5$. Stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143° (LIST). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in wasserhaltigen, langen Spiefsen. Die wässerige Lösung wird durch $AgNO_3$ amorph gefällt.

3. Amide der Säuren $C_5H_8O_3$.

1. **Butyrylameisensäureamid, 2-Pentanonamid** $C_5H_9NO_2 = C_2H_5.CH_2.CO.CO.NH_2$. *B.* Aus Butyrylcyanid und Salzsäure (MORITZ, *Soc.* 39, 17). — Schmelzp.: 105—106°.

2. **Isobutyrylameisensäureamid, 2-Methyl-3-Butanonamid (4)** $C_5H_9NO_2 = (CH_3)_2.CH.CO.CO.NH_2$. *B.* Aus Isobutyrylcyanid und Salzsäure (MORITZ, *Soc.* 39, 14). — Schmelzp.: 125—126°.

3. **Lävulinsäureamid, 4-Pentanonamid** $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen des α-Anhydrides $C_5H_6O_2$ der Lävulinsäure mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak; aus Lävulinsäureäthylester und koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak bei 100° (L. WOLFF, *A.* 229, 260). — Sechsseitige Täfelchen (aus alkoholischem Chloroform). Schmilzt bei 107—108° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 gefällt.

4. **Methylacetessigsäureamid, 2-Methyl-3-Butanonamid** $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Vol. Methylacetessigsäureäthylester mit 3—4 Vol. konc. wässerigen NH_3 (PETERS, *A.* 257, 348). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 73°.

Iminodimethyluracil $C_6H_9N_3O = NH:C\langle{NH.C(CH_3) \atop NH \quad CO}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von (1 Mol.) Guanidincarbonat mit (1 Mol.) Methylacetessigester und Alkohol (JÄGER, *A.* 262, 370). — Kugelige Aggregate. Schmelzp.: 320°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_6H_9N_3O.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 200°. — $C_6H_9N_3O.H_2SO_4$. Kleine Nädelchen. Schmelzp.: 265°.

4. Aethylacetessigsäureamid, 2-Pentanon-3-Methylamid $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$

(GEUTHER, *Z.* 1871, 247). Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol) (GEUTHER, *J.* 1863, 325). Schmelzp.: 96° (PETERS, *A.* 257, 343). Sublimirbar. Löslich in Wasser. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, unter Bildung von Diäthylketon, CO_2 und NH_3 (ISBERT, *A.* 234, 172). Diese Produkte entstehen auch beim Erhitzen des Amids mit Wasser auf 200° und beim Behandeln desselben mit HCl oder mit P_2O_5, $ZnCl_2$, PCl_5 und beim Glühen mit Natronkalk. Zerfällt, beim Erhitzen mit (2 Thln.) festem Kali auf 100°, wesentlich in NH_3, Essigsäure und Buttersäure (J.).

5. Amide $C_7H_{13}NO$.

1. ***β-Propyliden-α-Oxybutyramid, 3-Methyl-3-Hexenol(2)-Amid*** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Bei dreitägigem Stehen des entsprechenden Nitrils $C_5H_9.CH(OH).CN$ (1 Thl.) mit (5 Thln.) rauchender Salzsäure (JOHANNY, *M.* 11, 406). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2. ***Dimethylpropionylacetamid, 2-Dimethyl-3-Pentanonamid*** $C_2H_5.CO.C(CH_3)_2.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 66° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 4, 639). Aeufserst löslich in Wasser u. s. w.

6. Isoamylacetessigsäureamid, 6-Methyl-2-Heptanon-3-Methylamid $C_9H_{17}NO_2$

$= CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.NH_2$. Schmelzp.: 129° (PETERS, *A.* 257, 350).

7. Ricinolsäureamid $C_{18}H_{35}NO_2 = C_{17}H_{33}O.CO.NH_2$. *B.* Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 96). — Krystallisirt (aus Alkohol) in Warzen. Schmelzp.: 66°.

Ricinelaïdinsäureamid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *B.* Aus Ricinelaïdin und alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, *J.* 1855, 533). — Schmelzp.: 91—93°.

G. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Amide der Säuren $C_5H_6O_3$.

1. **Tetrinsäureamid** $C_5H_7NO_2 = C_5H_5O_2.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrinsäure mit alkoholischem NH_3 auf 150° (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2608). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 212°.

2. **Amid** $C_5H_3Cl_4NO_2 = CHCl_2\,CO.CCl{:}CCl.CO.NH_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3-Gas in eine Lösung von (1 Thl.) Tetrachlordiketo-Cyclo-Penten $\begin{matrix}CCl.CO\\ \vdots \\ CCl.CO\end{matrix}\!\!>\!CCl_2$ in (10 Thln.) Benzol (ZINCKE, *B.* 24, 920). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn und Benzol.

Perchloracetylakrylsäureamid, Pentachlor-2-Pentenon-(4)-Amid $C_5H_2Cl_5NO_2 + xH_2O = CCl_3.CO.CCl{:}CCl.CO.NH_2 + xH_2O$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und konc. NH_3, in der Kälte (ZINCKE, *B.* 25, 2230). — Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Das wasserfreie Amid krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen Prismen und schmilzt bei 143°. Leicht löslich in Alkohol.

2. Amide der Säuren $C_6H_8O_3$.

1. **Dichloracetyltrichlorkrotonsäureamid, 2,4,4,6,6-Pentachlor-2-Hexenon(5)-Amid** $C_6H_4Cl_5NO_2 = CHCl_2.CO.CCl_2.CH{:}CCl.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine kalte Lösung von Pentachlordiketo-Cyclo-Penten in Benzol (ZINCKE, *B.* 23, 3780). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166°. Beim Kochen mit HCl entsteht das Diketon $C_6H_3Cl_3O_2$.

2. **Dichloracetyltetrachlorkrotonsäureamid, 2,2,3,4,6,6-Hexachlor-3-Hexenon(5)-Amid** $C_6H_3Cl_6NO = CHCl_2.CO.CCl{:}CCl.CCl_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3-Gas in die Lösung von 1 Thl. Hexachlor-m-Diketo-Cyclo-Hexen $CO\!<\!\begin{matrix}CCl_2.CO\\ CCl{:}CCl\end{matrix}\!>\!CCl_2$ in 10 Thln. Benzol (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2691). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3. Amid der Säuren $C_7H_{10}O_3$.

Dichloracetyltrichlormethylkrotonsäureamid, 3-Methyl-2,2,4,6,6-Pentachlor-3-Hexenon(5)-Amid $C_7H_6Cl_5NO_2 = CHCl_2.CO.CCl{:}C(CH_3).CCl_2.CO.NH_2$. *B.* Man behandelt eine gekühlte Lösung von (1 Thl.) 1-3,5-Diketomethylpentachlor-Cyclo-Hexen $C_7H_3Cl_5O_2$ in (10 Thln.) Benzol mit NH_3-Gas (ZINCKE, *B.* 26, 320). — Nadeln (aus Essigsäure von 50%). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in heifsem Ligroïn und Wasser.

H. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

1. Diäthylglyoxylsäureamid $C_6H_{13}NO_3 = (C_2H_5O)_2.CH.CO.NH_2$. *B.* Aus Glyoxyldiäthyläthersäureäthylester, koncentrirtem Ammoniak und absolutem Alkohol, in der Kälte (SCHREIBER, *Z.* 1870, 168). — Tafeln. Schmelzp.: 76,5° (SCH.); 81—82° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1477). Sublimirt bei etwas über 100° unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisobutylglyoxylsäureamid $C_{10}H_{21}NO_3 = (C_4H_9O)_2.CH.CO.NH_2$. *B.* Aus Glyoxyldiisobutyläthersäureisobutylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1479). — Krystallinisch. Schmelzp.: 42—45°.

Glyoxylharnstoff $C_3H_4N_2O_3$. Es existiren zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung, vielleicht den Formeln $CO\!<\!\begin{matrix}NH.CH(OH)\\ NH.\dot{C}O\end{matrix}$ und $CO\!<\!\begin{matrix}NH_2\\ NH.CO.COH\end{matrix}$ entsprechend.

a. ***Allantursäure (Lantanursäure, Difluan).*** *B.* Beim Kochen von Allantoïn mit Salpetersäure oder PbO_2, oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 110—140° (PELOUZE, *A.* 44, 107; SCHLIEPER, *A.* 67, 216; MULDER, *A.* 159, 359). $C_4H_6N_4O_3$ (Allantoïn) $+ H_2O = CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ C_3H_4N_2O_3$. Entsteht, neben Glykoluril und viel Harnstoff, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (RHEINECK, *A.* 134, 220). Beim Kochen von Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4$ (PONOMAREW, *Ж.* 11, 15) oder von Alloxansäure mit Wasser, neben anderen Produkten (SCHLIEPER, *A.* 56, 5). Bei der Einwirkung von HJ auf Alloxansäure wird nur wenig Allantursäure gebildet (BAEYER, *A.* 119, 127). Bei der Oxydation von Hydantoïn (Glykolharnstoff) (BAEYER, *A.* 117, 179; 130, 160). $C_3H_4N_2O_2 + O = C_3H_4N_2O_3$. Beim Kochen von Uroxansäure mit Wasser (MEDICUS, *B.* 9, 1162; PONOMAREW, *B.* 11, 2155). $C_5H_8N_4O_6 = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + CO(NH_2)_2$. — Gummiartig, zerfliefslich. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, glatt in CO_2 und NH_3 (Spaltungsprodukte von Harnstoff), Essigsäure und Oxalsäure (Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure (MEDICUS, *B.* 10, 544). I. $C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_2H_4O_4$; — II. $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$ und $3C_2H_4O_4 = C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4 + 2H_2O$. — Die Salze sind meist amorph. — $K.C_3H_3N_2O_3.C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O$. Rinden, löslich in 9—10 Thln. kaltem Wasser (SCHLIEPER). — $Ba(C_3H_3N_2O_3)_2$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt (MEDICUS, *B.* 9, 1163). Hält, lufttrocken, $3H_2O$ (PONOMAREW). — $Pb.C_3H_2N_2O_3$ (?). — *D.* Durck Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (SCHLIEPER). — Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus neutraler Lösung wird das Salz $Pb(C_3H_3N_2O_3)_2 + 3H_2O$ gefällt. Es ist unlöslich in Wasser (PONOMAREW).

b. ***Glyoxylharnstoff.*** *B.* Oxonsäure zerfällt leicht in Glyoxylharnstoff, CO_2 und NH_3. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$. Versetzt man eine Lösung von neutralem oxonsauren Kalium mit Essigsäure, so krystallisirt das Kaliumsalz des Glyoxylharnstoffes aus (MEDICUS, *A.* 175, 234). — Dicke Nadeln, reichlich in heifsem Wasser löslich, weniger in kaltem. — $K.C_3H_3N_2O_3$. Krystallpulver, in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ag.C_3H_3N_2O_3$. Pulver.

Dimethylglyoxylharnstoff $C_5H_8N_2O_3 = CO\langle{N(CH_3).CH.OH \atop N(CH_3).CO}$. *B.* Beim Behandeln einer wässerigen Cholestrophanlösung mit Zn und H_2SO_4 (ANDREASCH, *M.* 3, 436). Man sättigt die Lösung mit ZnO, dampft ab und zieht den Glyoxylharnstoff durch Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Schmilzt unter 100°. Sublimirt unzersetzt. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird durch Metallsalze nicht gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Methylamin und Glyoxylsäure, resp. Glykolsäure und Oxalsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Cholestrophanlösung zurückverwandelt.

Glyoxyldiureïd (Allantoïn) $C_4H_6N_4O_3 = CO\langle{NH.CH.NH.CO.NH_2 \atop NH.CO} = CO\langle{NH.C:N.CO.NH_2 \atop NH.CH.OH}$. *V.* In der Allantoïsflüssigkeit der Kühe (LASSAIGNE); im Harn saugender Kälber (WÖHLER, *A.* 70, 229); im Hundeharn bei gestörter Respiration (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1854, 714) und nach dem Einnehmen von Harnsäure (SALKOWSKI, *B.* 9, 721), zuweilen auch im Harn gesunder Hunde (SALKOWSKI, *B.* 11, 500; MEISSNER, JOLLY, *Z.* 1865, 131). In jungen (in Wasser gezogenen) Plataneutrieben (von Platanus orientalis) (E. SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 25, 147); in jungen Sprossen von Acerarten, in der Rinde von Aesculus hippocastanum (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 9, 425, 427). — *B.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 245), mit Wasser und Braunstein (WHEELER, *Z.* 1866, 746), mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (SCHLIEPER, *A.* 67, 219), mit Ozon (GORUP, *A.* 110, 94), mit Chamäleonlösung (NEUBAUER, *A.* 99, 217; CLAUS, *B.* 7, 227). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dialursäure (GIBBS, *A. Spl.* 7, 337). $2C_4H_4N_2O_4 + 2N_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 4CO_2 + H_2O + 2NO + 2N$. Bei zehnstündigem Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100° (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 389). $2CH_4N_2O + C_2H_4O_4 = C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O$. Beim Erhitzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff auf 110° (MICHAEL, *Am.* 5, 198). $C_3H_4O_6 + 2CH_4N_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. — *D.* Man trägt in, mit Wasser angerührte, Harnsäure (161 Thle.) allmählich und unter Vermeidung von Erhitzung 100 Thle. $KMnO_4$, filtrirt die Lösung, sobald sie farblos wird, ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (CLAUS). — Monokline Säulen (DAUBER, *J.* 1849, 511; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 701; GRÜNLING, *J.* 1883, 498). Molekulare Verbrennungswärme = 414,8 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 106). 1 Thl. löst sich in 131,5 Thln. Wasser von 21,8° (GRIMAUX), in 160 Thln. Wasser von 20° (LIEBIG, WÖHLER); in 186 Thln. von 22° (SCHULZE, BARBIERI). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Natronlauge, fast gar nicht in Alkohol.

Reagirt neutral. Entwickelt bei der trockenen Destillation Cyanammonium. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in CO, NH_3 und CO_2. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) zu Allansäure $C_4H_5N_5O_5$ oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entsteht Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_3$. Wird durch Natriumamalgam zu Acetylenharnstoff $C_4H_6N_4O_2$ reducirt. Mit Jodwasserstoff entstehen Hydantoïn $CO.N_2H_2(C_2H_2O)$ und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110—140°, beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser oder bei der Einwirkung von Salpetersäure, tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ ein. Eine gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Einwirkung von Alkalien; diese zerlegen aber die Allantursäure gleich weiter in Glyoxylsäure und Harnstoff. Durch die Wirkung des überschüssigen Alkalis wird der gebildete Harnstoff in CO_2 und NH_3, die Glyoxylsäure aber in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt. Daher erhält man beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser: CO_2, NH_3, Oxalsäure und Hydantoïn (Baeyer, *A.* 130, 163). Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge werden CO_2, NH_3, Essigsäure und Oxalsäure gebildet (Claus, *B.* 7, 230). $3C_4H_6N_4O_3 + 13H_2O = 12NH_3 + 6CO_2 + C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4$. Allantoïn löst sich unverändert in Kalilauge, bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so enthält sie allantoïnsaures Kalium $C_4H_7N_4O_4.K$. Versetzt man eine wässerige Allantoïnlösung mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von Furfurol, der vorher einige Tropfen koncentrirter Salzsäure hinzugefügt wurden, so entsteht eine violette Färbung (Schiff, *B.* 10, 774). — Allantoïn verbindet sich direkt mit Metalloxyden (Limpricht, *A.* 88, 94). Wird von Quecksilberoxydnitrat noch in sehr verdünnten Lösungen gefällt, nicht aber von $HgCl_2$. (Bei Gegenwart von Allantoïn ist deshalb das Liebig'sche Verfahren der Harnstofftitrirung im Harn nicht anwendbar.) — Bleibt eine wässerige Allantoïnlösung bei 30° mit Hefe stehen, so ist schon nach vier Tagen alles Allantoïn verschwunden, und die Lösung hält NH_3, CO_2, Oxalsäure, Harnstoff und Glykolsäure (?) (Wöhler, *A.* 88, 100).

Verbindungen des Allantoïns mit Basen. — $K.C_4H_5N_4O_3$. *D.* Man löst Allantoïn in Kalilauge, giebt Alkohol hinzu und verdunstet die Lösung über Kalk (Mulder, *A.* 159, 362). — Seideglänzende Masse. Sehr löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Giebt mit Essigsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Allantoïn. — $C_4H_6N_4O_3.ZnO$. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Limpricht). — $2C_4H_6N_4O_3.CdO$ (L.). — Die wässerige Lösung des Allantoïns löst bei Siedehitze Quecksilberoxyd; aus der Lösung scheidet sich zunächst die Verbindung $6C_4H_6N_4O_3.5HgO$ als ein amorphes, in Alkohol und kaltem Wasser unlösliches Pulver ab. Gelöst bleibt die terpentinartige Verbindung $10C_4H_6N_4O_3.3HgO$ (?). Beim Uebergiefsen mit Wasser geht diese Verbindung in den pulverigen Körper $3C_4H_6N_4O_3.2HgO$ über. — Allantoïn wird nicht gefällt durch Sublimat, giebt aber mit $Hg(NO_3)_2$ einen amorphen Niederschlag $4C_4H_6N_4O_3.5HgO$ ((Limpricht). — $4C_4H_6N_4O_3.3PbO$. — $6C_4H_6N_4O_3.CuO$. Grüne Krystalle. — $Ag.C_4H_5N_4O_3$. Amorphes Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Wird durch Fällen einer Allantoïnlösung mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten (Liebig, Wöhler).

Salpetersaures Allantoïn $C_4H_6N_4O_3.HNO_3$. *D.* Man übergiefst Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und lässt das Gemisch über Kalk stehen (Mulder, *A.* 159, 352). — Amorph. Wird von Wasser oder Alkohol zerlegt, unter Abscheidung von Allantoïn.

Methylallantoïn $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_5N_4O_3.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (Hill, *B.* 9, 1090). Man verfährt wie bei der Darstellung von Allantoïn, filtrirt die farblos gewordene Flüssigkeit sofort ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und verdunstet. — Monokline Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure, in Harnstoff und Methylhydantoïn. — $Ag.C_5H_7N_4O_3$. Kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4 = NH_2.CO.NH.CH(CO_2H)NH.CO.NH_2$. *B.* Bei zwei- bis dreitägigem Stehen einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge (Schlieper, *A.* 67, 231; Mulder, *A.* 159, 362; Ponomarew, *Ж.* 11, 13). — Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte (P.). Sie bildet ein Krystallpulver, das sich schwer in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Allantursäure. $C_4H_8N_4O_4 = CO(NH_2)_2 + C_3H_4N_2O_3$.

Salze: Ponomarew. — Die Alkalisalze (auch das Ammoniaksalz) entstehen bei mehrtägigem Stehen der Lösung von Allantoïn in Alkalien. — $NH_4.C_4H_7N_4O_4$. Krystallpulver. — $Na.C_4H_7N_4O_4 + H_2O$. Kleine Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K.C_4H_7N_4O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reagirt neutral (Mulder). — $Ba(C_4H_7N_4O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_4H_7N_4O_4)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_7N_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Allansäure $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoïn, neben Harnstoff und Allantursäure (MULDER, *A.* 159, 353). — *D.* Man übergiefst feingeriebenes Allantoïn allmählich und unter Abkühlen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35), welche viel NO_2 enthält. Die Lösung bleibt in einer feuchten Atmosphäre stehen, bis sich Krystalle abscheiden, die man aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 210—220°, ohne zu schmelzen. Reagirt sauer. — $NH_4.C_4H_4N_5O_5$. Prismen. — $Pb(C_4H_4N_5O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen. — $C_4H_4N_5O_5.Pb(OH)$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiessig erhalten. Ueberschüssiger Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $2Pb(C_4H_4N_5O_5)_2.5Pb(OH)_2$. — $Ag.C_4H_4N_5O_5 + H_2O$. Amorpher Niederschlag; löst sich in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.\dot{C}:N.CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln von Allantoïn mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (EMBDEN, *A.* 167, 39), oder mit Kali und Kaliumpermanganat (MULDER, *B.* 8, 1292). $C_4H_6N_4O_3 + O = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$. Beim Auflösen von Oxalyldiureïd in Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) (PONOMAREW, *B.* 18, 982). $C_4H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$. — *D.* Man löst 4 Thle. Allantoïn in 20 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und fügt allmählich und unter Abkühlen eine mit 14 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) versetzte, koncentrirte Lösung von 2,5 Thln. $KMnO_4$ hinzu. Aus dem Filtrat wird, durch Neutralisiren mit Essigsäure, saures allantoxansaures Kalium gefällt (PONOMAREW, *Ж.* 11, 19). — Die freie Allantoxansäure existirt nicht: sie zerfällt, bei der Abscheidung aus Salzen, in CO_2 und Allantoxaïdin. Das (saure) Kaliumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Ameisensäure und Biuret. $C_4H_2N_3O_4.K + 2H_2O = CO_2 + CHO_2.K + C_2H_5N_3O_2$. Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Oxalsäure (P., *B.* 18, 983). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Hydroxonsäure $C_8H_{10}N_6O_7$. — Die neutralen Alkalisalze werden nur durch Neutralisiren der Säure mit freiem Alkali erhalten. Alle neutralen Salze — das neutrale Bleisalz ausgenommen — gehen, beim Versetzen mit Essigsäure, in saure Salze über.

Salze: PONOMAREW. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dünne Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $(NH_4)_2.C_4HN_3O_4$. Krystalle, in Wasser leichter löslich als das saure Salz. — $K.C_4H_2N_3O_4$. Seideglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich in 160 Thln. kalten Wassers (EMBDEN). Wird von Essigsäure, in der Kälte, nicht zersetzt. — $K_2.C_4HN_3O_4 + H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_2N_3O_4)_2 + 6H_2O$. Krystallinisch, in kaltem Wasser fast unlöslich. — $Ba.C_4HN_3O_4 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Pb(C_4H_2N_3O_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Sehr dünne Nadeln. — $Pb.C_4HN_3O_4$. — $Ag.C_4H_2N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_4HN_3O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Der **Monoäthylester** $C_2H_5.C_4H_2N_3O_4$ wird aus dem sauren Silbersalze und Aethyljodid erhalten (PONOMAREW). — Honigartige Masse.

Allantoxaïdin $C_3H_3N_3O_2 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.\dot{C}:NH\end{matrix}\right. + H_2O$. *B.* Allantoxansäure zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in CO_2 und Allantoxaïdin (PONOMAREW, *Ж.* 11, 47). — *D.* Man übergiefst allantoxansaures Blei mit siedendem Wasser, leitet H_2S ein und verdampft das Filtrat im Wasserbade. — Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, viel schwerer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CNH, NH_3 und Cyansäure. Reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure; die Salze sind aber äufserst unbeständig. Schon beim Versetzen einer wässerigen Allantoxaïdinlösung mit Alkalicarbonaten tritt Zerlegung in Biuret und Ameisensäure ein. $C_3H_3N_3O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + CH_2O_2$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von Allantoxaïdin mit Wasser. — $K.C_3H_2N_3O_2$. *D.* Man löst Allantoxaïdin in Kalilauge und fällt die Lösung mit Alkohol. — Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_3H_2N_3O_2$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxonsäure $C_8H_{10}N_6O_7$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von saurem allantoxansauren Kalium (PONOMAREW, *Ж.* 11, 56). $2C_4H_2N_3O_4.K + 6H = C_8H_8N_6O_7.K_2 + H_2O$. — Die freie Säure wird durch Kochen des Kaliumsalzes mit koncentrirter Salzsäure erhalten. Sie bildet ein schweres Krystallpulver und löst sich schwer sowohl in kaltem, wie in heifsem Wasser. Wird beim Kochen mit Salz- oder Salpetersäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150°, entstehen CO_2, NH_3 und wenig CO. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Bromwasser, in CO, CO_2 und Biuret. Beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Allantoxansäure gebildet. — Kräftige zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_8H_8N_6O_7$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_8H_8N_6O_7$. — $K_2.\bar{A}$. Kleine Prismen;

löslich in 64—65 Thln. kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag

2. Isotrichlorglycerinsäureamid, 3,3,3-Trichlorpropandiolamid $C_3H_4Cl_3NO_3 = CCl_3.C(OH)_2.CO.NH_2$. *B.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichloracetylcyanid mit so viel Salzsäure (bei 0° gesättigt), dass auf 1 Mol. $C_2Cl_3O.CN$ 2 Mol. Wasser kommen. Nach zwölfstündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit $CHCl_3$ und krystallisirt sie aus Aether um (Claisen, Antweiler, *B.* 13, 1937). — Dicke Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 126,5—127° und geht dann in $C_3H_2Cl_3NO_2$ über. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, mäfsig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Aceton.

Verbindung $C_3H_2Cl_3NO_2 = CCl_3.C(OH)\langle{CO \atop NH}$ (?). *B.* Bei längerem Erhitzen des Amids auf 90—100° (Claisen, Antweiler, *B.* 13, 1937). — Pulver. Schmelzp.: 218°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

I. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die Amide der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ werden genau wie jene der einbasischen Säuren bereitet, durch Behandeln der zusammengesetzten Aether oder der Säurechloride mit Ammoniak, oder auch durch Erhitzen der Ammoniaksalze. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfallen einige von ihnen in NH_3 und ein Säureimid. $C_2H_4(CO.NH_2)_2 = NH_3 + C_2H_4(CO)_2.NH$. Letztere werden leichter erhalten durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze. Bei vorsichtigem Erwärmen mit einer äquivalenten Menge Base (am besten Kalk oder Baryt) nehmen die Imide 1 Mol. Wasser auf und geben Salze der Aminsäuren (Amidsäuren). $C_2H_4(CO)_2.NH + H_2O = {CH_2.CO.NH_2 \atop CH_2.CO.OH}$. Erwärmen mit überschüssiger Base führt die Aminsäure oder ihre Salze sofort in NH_3 und die Säure $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Beim Erhitzen der Amide mit Ammoniak entsteht zunächst ein Ammoniaksalz der Aminsäure. ${CO.NH_2 \atop CO.NH_2} + H_2O = {CO.NH_2 \atop CO_2.NH_4}$. Die Aethylester der Aminsäuren entstehen bei der Einwirkung von wenig Ammoniak auf die Ester.

$${CO.OC_2H_5 \atop CO.OC_2H_5} + NH_3 = {CO.NH_2 \atop CO_2.C_2H_5} + C_2H_5.OH.$$

Ueberschüssiges Ammoniak bildet natürlich ein Amid.

$${CO.NH_2 \atop CO_2.C_2H_5} + NH_3 = {CO.NH_2 \atop CO.NH_2} + C_2H_5.OH.$$

Es leiten sich von einem neutralen Ammoniaksalz ab: das Amid und Nitril, von dem sauren Ammoniaksalz: die Aminsäure und das Imid:

${CH_2.CO_2.NH_4 \atop CH_2.CO_2.NH_4}$	${CH_2.CO.NH_2 \atop CH_2.CO_2.NH_4}$	${CH_2.CO.NH_2 \atop CH_2.CO.NH_2}$	${CH_2.CN \atop CH_2.CO.NH_2}$	${CH_2.CN \atop CH_2.CN}$
Neutrales bernsteinsaures NH_3	Succinaminsaures NH_3	Succinamid	Cyanpropionsäureamid	Succinonitril

${CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2.NH_4}$	${CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO.NH_2}$	${CH_2.CO_2H \atop CH_2.CN}$	${CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH.$
Saures bernsteins. NH_3	Succinaminsäure	Cyanpropionsäure	Succinimid.

Als Zwischenprodukte, zwischen neutralem Ammoniaksalz und Nitril erscheinen das Ammoniaksalz der Aminsäure und das Amid der Cyanfettsäuren. Man sieht ferner, dass die Imide isomer mit den Cyanfettsäuren sind.

Die Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ zeigen, im Allgemeinen, ganz das Verhalten der Amide der einbasischen Säuren. Wie diese verbinden sie sich mit den Oxyden einiger schwerer Metalle. Der Wasserstoff des NH_2 kann durch Radikale, besonders Alkoholradikale vertreten werden. Man erhält die Alkylderivate durch Erhitzen der Salze von Alkoholbasen oder durch Behandeln der Säureester (s. Aminsäuren) mit Alkoholbasen.

I. $C_2O_4(NH_3.CH_3)_2 = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + 2H_2O$. — II. $C_2O_4(CH_3)_2 + 2NH_2(C_2H_5) = C_2O_2(NH.C_2H_5)_2 + 2CH_3.OH$.

Die Aminsäuren entstehen nicht nur, durch Wasseraufnahme, aus den Imiden, sondern können auch durch Erhitzen von sauren Ammoniaksalzen dargestellt werden, obgleich hierbei sehr oft die gebildete Aminsäure gleich weiter in Wasser und Imid zerfällt. $CO_2H.CO_2H.NH_3 = CO_2H.CO.NH_2 + H_2O$. Die Aminsäuren sind kräftige, einbasische Säuren. Die Alkylderivate derselben erhält man durch Behandeln der Säureester mit Alkoholbasen. $C_2O_4(C_2H_5)_2 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$ oder durch vorsichtiges Behandeln der alkylirten Imide mit Basen. $C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.C_2H_5 + H_2O = C_2H_4\langle{}^{CO.NH.C_2H_5}_{CO_2H}$. Behandelt man die Ester der alkylirten Aminsäuren mit Basen, so entstehen natürlich mehrfach alkylirte Amide. $NH(C_2H_5).CO.CO_2.C_2H_5 + NH_2.CH_3 = NH(C_2H_5).CO.CO.NH(CH_3) + C_2H_5.OH$.

Die Imide können auch durch Behandeln von Säureanhydriden mit Ammoniak dargestellt werden. $C_4H_4O_2.O + NH_3 = C_4H_4O_2.NH + H_2O$. Die Imide verbinden sich leichter mit den Oxyden einiger schweren Metalle, als die Amide. Doch kann der Wasserstoff der Imidgruppe auch direkt durch Natrium verdrängt werden. Die Imide verbinden sich nicht mit Säuren. Ihre Alkylderivate entstehen durch Erhitzen der (sauren) Salze der Alkylbasen oder durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Alkyljodiden. I. $CO_2H.C_2H_4.CO_2.NH_3(CH_3) = C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.CH_3 + 2H_2O$. — II. $C_4H_4O_2.NNa + C_2H_5J = C_4H_4O_2.N.C_2H_5 + NaJ$. Durch Erwärmen von Imiden mit KBrO und (6 Mol.) Kalilauge entstehen Aminosäuren. $C_2H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + KBrO + 3KHO = NH_2.C_2H_4.CO_2.K + KBr + K_2CO_3 + H_2O$.

Alle Ammoniakderivate zweibasischer Säuren zerfallen, beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren, in NH_3 und die Säure.

I. Amide der Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

1. **Oxaminsäure, Aethanamidsäure** $C_2H_3NO_3 = NH_2.C_2O_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat (BALARD, *A.* 42, 196). Beim Kochen von Oxamid mit Ammoniak bildet sich oxaminsaures Ammoniak (TOUSSAINT, *A.* 120, 237). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxaläther (COPPET, *A.* 137, 105). Oxaminsäure entsteht, neben CO_2 und Oxalsäure, bei der Oxydation von Glycin mit $KMnO_4$ (ENGEL, *J.* 1874, 847). — *D.* Man erhitzt saures Ammoniumoxalat auf 140°, bis die Masse zähe wird, löst das Produkt in NH_3, fällt die Lösung durch $BaCl_2$, zerlegt den Niederschlag durch $(NH_4)_2SO_4$, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und fällt, nach dem Erkalten, durch HCl (OST, MENTE, *B.* 19, 3229). Man versetzt eine siedende, wässerige Lösung von Oxamäthan $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$ mit NH_3 bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, dampft die filtrirte Lösung ein und säuert mit HCl an (OELKERS, *B.* 22, 1569). — Krystallpulver. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2990). Löslich in 71 Thln. Wasser bei 14°; in 58 Thln. bei 17—18°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Mol.-Verbrennungswärme = 129,5 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 116); Lösungs- und Neutralisationswärme: MATIGNON. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 286. Oxaminsäure und Oxamäthan verhalten sich gegen höchst koncentrirte Salpetersäure wie Oxamid (FRANCHIMONT). Liefert, mit $POCl_3 + PCl_5$, Oximid C_2HNO_2. Alkylderivate der Oxaminsäure entstehen beim Behandeln von alkylirtem Cyanacetamid mit Chamäleonlösung (GUARESCHI). $CH_3.NH.CO.CH_2.CN + O_2 = CH_3.NH.CO.CO_2H + HCN$.

Salze: ENGSTRÖM, *J.* 1856, 453; BACALOGLIO, *J.* 1860, 244. — $NH_4.C_2H_2NO_3$. Monokline Krystalle (SENARMONT, *J.* 1857, 296). In kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich (COPPET). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Körnern (E.). — $Na.C_2H_2NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (E.). — $K.C_2H_2NO_3 + H_2O$ (E.). — $Mg(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich in 54,7 Thln. Wasser von 14° und in 4,98 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ca(C_2H_2NO_3)_2 + 4H_2O$. Löst sich (wasserfrei) in 638 Thln. Wasser von 13° und in 24,6 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ba(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich (wasserfrei) in 537 Thln. Wasser von 13° und in 25,6 Thln. bei 100°. — $Pb(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Pb(OH)(C_2H_2NO_3)$. Unlöslicher Niederschlag (BCL.). — $Fe(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ni(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Cu(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ag.C_2H_2NO_3$. Nadeln (BALARD).

Methylester (Oxamethylan) $C_3H_5NO_3 = C_2H_2NO_3.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenen Oxalsäuredimethylester (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 46). — Würfel.

Aethylester (Oxamäthan) $C_4H_7NO_3 = C_2H_2NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Oxaläther und NH_3-Gas (DUMAS, BOULLAY). Aus Oxalsäuredimethylester und alkoholischem NH_3 (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). — *D.* Eine Lösung von (1 Mol.) Oxaläther in 2—3 Vol. Alkohol wird bei 0° mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks ganz allmählich versetzt (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). — Rhombische Blättchen. Schmilzt bei 114—115° (WALLACH). Giebt, beim Erhitzen mit P_2O_5 (oder PCl_5), Cyanameisensäureester.

Chloraloxamäthan $C_6H_8ClNO_4 = CCl_3.CH(OH).NH.C_2O_2.OC_2H_5$. Schmelzp.: 121° (MOSCHELES, *B.* 24, 1805).

Cyanursaures Oxamäthan $C_{15}H_{24}N_6O_{12} = C_3N_3H_3O_3.3(NH_2.C_2O_2.OC_2H_5)$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in, auf 130° erhitztes, Oxamäthan (GRIMAUX, *Bl.* 21, 154). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Erweichen bei 155—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Thln. kochendem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit NH_3 einen Niederschlag von Oxamid. Bei kurzem Kochen mit Kalkmilch scheidet sich oxaminsaures Calcium ab. Barytwasser erzeugt einen Niederschlag von Baryumcyanurat.

Oxaminsäureperchloräthylester (Chloroxaminäthan) $C_4H_2Cl_5NO_3 = C_2H_2NO_3.C_2Cl_5$. *B.* Trockner Perchloroxalsäurediäthylester wird mit Ammoniakgas gesättigt und das Produkt mit Aether ausgezogen (MALAGUTI, *A.* 37, 69; 56, 284). — Nadeln oder rhombische Blätter. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthyloxalsaurem Ammoniak $(C_2Cl_5)NH_4.C_2O_4$.

Propylester $C_5H_9NO_3 = C_2H_2NO_3.C_3H_7$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 77).

Isobutylester $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_2NO_3.C_4H_9$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 358). Schmelzp.: 89—90° (WALLACH, LIEBERMANN, *B.* 13, 507).

Isoamylester $C_7H_{13}NO_3 = C_2H_2NO_3.C_5H_{11}$ (CAHOURS, *Bl.* 52, 314). Schmelzp.: 92—93° (WALLACH, LIEBERMANN).

Allylester $C_5H_7NO_3 = C_2H_2NO_3.C_3H_5$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295).

Oxamäthanchlorid (Dichlorglycinester) $C_4H_7Cl_2NO_2 = NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus gleichen Molekülen Oxamäthan und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 8). Durch Versetzen mit 2 Vol. Ligroïn wird das gebildete $POCl_3$ aufgelöst. — Sehr unbeständige Krystalle, die fortwährend HCl verlieren und in $NH:CCl.CO_2.C_2H_5$ übergehen. Mit Wasser zerfallen sie heftig in HCl und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spaltung in HCl und Cyanameisensäureester ein. Alkohole (und Phenole) erzeugen Oxaminsäureester der angewandten Alkohole (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 506). $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9.OH = HCl + NH:CCl.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9(OH) = NH:C(OC_4H_9).CO_2.C_2H_5 + 2HCl = C_2H_5Cl + HCl + NH:C(OC_4H_9).CO_2H$ (= $NH_2.CO.CO_2.C_4H_9$). Bleibt das zum Entfernen des $POCl_3$ benutzte Ligroïn von der Darstellung des Dichlorglycinäthers an der Luft stehen, so krystallisiren dicke Prismen von $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2.NH.POCl_2}{CO_2.C_2H_5}$ (WALLACH). Dieselben schmelzen bei 128—130°, lösen sich leicht in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn, sehr leicht in NH_3 und Alkalien. Die Lösung in Wasser oder Ammoniak giebt nicht sofort Phosphorsäurereaktion. Die Krystalle können unzersetzt aus Chloroform umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zerfallen sie in HCl, $POCl_3$ und Cyanameisensäureester.

Methyloxaminsäure $C_3H_5NO_3 = NH(CH_3).C_2O_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Entsteht, neben Methylharnstoff, beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ (s. Kaffeïn) mit rothem Blutlaugensalz und Kali (E. FISCHER, *A.* 215, 294). Bei der Oxydation von Methylpseudolutidostyril mit $KMnO_4$ (HANTZSCH, *B.* 17, 2919). — *D.* Man zerlegt den Methyloxaminsäureäthylester durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, *A.* 184, 67). — Schmelzp.: 140° (WALLACH), 145—146° (HANTZSCH). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $K.C_3H_4NO_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (FISCHER). — $Ca(C_3H_4NO_3)_2$. Krystallisirt, aus heifsen Lösungen, wasserfrei in Nadeln, aus kalten Lösungen erhält man Tafeln oder Prismen mit $3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, glasglänzende, oktaëderähnliche, monokline Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 128).

Methylester $C_4H_7NO_3 = C_3H_4NO_3.CH_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 85° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 306). Schwer löslich in Aether.

Aethylester $C_5H_9NO_3 = C_3H_4NO_3.C_2H_5$. *D.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) alkoholischem Methylamin (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 242—243°. Mit Wasser und Alkohol mischbar.

Dimethyloxaminsäure $C_4H_7NO_3 = N(CH_3)_2.C_2O_2.OH$. — $Ca(C_4H_6NO_3)_2$ (bei 150°). Krystallkrusten; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 315).

Methylester $C_5H_9NO_3 = C_4H_6NO_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 236,5—238,5°; spec. Gew. — 1,105 bei 15° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 304).

Aethylester $C_6H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_2O_2.OC_2H_5$ (HOFMANN, *J.* 1862, 329). Siedep.: 242—245° (LADENBURG, *B.* 14, 2130).

Aethyloxaminsäure $C_4H_7NO_3 = NH(C_2H_5).C_2O_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Oxaläther und Aethylamin (HEINTZ, *A.* 127, 43). — *D.* Man zerlegt den Aethyloxaminsäureäthylester durch Schütteln mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (WALLACH, *A.* 184, 58). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit koncentrirtem Kali, schon in der Kälte, Aethylamin. Wird durch Kochen mit NH_3 nicht zersetzt (H.). — $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (H.); bei langsamem Verdunsten entstehen grofse Krystalle mit $4H_2O$ (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 349). 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 3,17 Thle. des krystallisirten Salzes. Fast unlöslich in siedenden Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + H_2O$.

Aethylester (Aethyloxamäthan) $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3.C_2H_5$. *D.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) koncentrirtem alkoholischem Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 59). — Flüssig. Siedep.: 244—246°. Mit Wasser, Alkohol u. s. w. mischbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, schnell in Alkohol und Aethyloxaminsäure.

Aethyloxamäthanchlorid $C_6H_{11}Cl_2NO_2 = C_2H_5O.CO.CCl_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Man giefst Aethyloxamäthan zu, unter Ligroïn befindlichem, PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 76). — Nadeln oder grofse Prismen. Schmilzt etwas über 50°; beim Erhitzen auf 100—105° entweichen C_2H_5Cl und CO_2. Mit Wasser regenerirt das Chlorid Aethyloxamäthan; mit NH_3 erhält man Aethyloxamid.

Diäthyloxaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH$. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Oxaläther und Diäthylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 495; HEINTZ, *A.* 127, 52). *D.* Man trägt die Lösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol in 173 Thln. mit wenig Alkohol versetztem Diäthyloxaminsäureester ein, erhitzt erst für sich und verdampft dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und fällt warm mit 110—120° Thln. Salzsäure (von 33%). Die ausgeschiedene Säure saugt man ab und krystallisirt sie aus wenig Wasser um; den Rest der Säure gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether (WALLACH, *A.* 214, 270). — Schiefe rhombische Säulen. Schmelzp.: 99—101° (W.). In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt, beim Erhitzen, glatt in CO_2 und Diäthylformamid. Mit PCl_5 entsteht, bei möglichst niederer Temperatur, Diäthyloxaminsäurechlorid $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.Cl$, das aber beim Erwärmen in CO_2 und Chlordiäthylformamid zerfällt. $Ca(C_6H_{10}NO_3)_2 + 2H_2O$. Warzige Drusen; sehr leicht löslich in Wasser; leichter als das Ca-Salz der Aethyloxaminsäure. Löst sich in kochendem Alkohol (HEINTZ), sogar absolutem sehr leicht (DUVILLIER, BUISINE).

Aethylester $C_8H_{15}NO_3 = C_6H_{10}NO_3.C_2H_5$. Siedep.: 250—254° (HOFMANN, *B.* 3, 779). Liefert, beim Erhitzen mit Diäthylamin auf 200°, Diäthylformamid (WALLACH, *A.* 214, 268).

Propyloxaminsäure $C_5H_9NO_3 = NH(C_3H_7).CO.CO_2H$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 408). Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 1,4 Thle.

Isopropyloxaminsäure $NH[CH(CH_3)_2].C_2O_2.OH$. — $Ca(C_5H_8NO_3)_2$ (bei 140°). Feine, kurze Nadeln; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [2] 23, 312).

Aminopropyloxaminsäure (Propylenoxaminsäure) $C_5H_{10}N_2O_3 = NH_2.C_3H_6.NH.C_2O_2.OH$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Propylendiamin und Dimethyloxalat und längeres Kochen des gebildeten Niederschlages (Propylenoxamid) mit viel Wasser (STRACHE, *B.* 21, 2360). — Amorph. Schwer löslich in Wasser.

Isobutyloxaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = NH[CH_2.CH(CH_3)_2].C_2O_2.OH$. — $Ca.\bar{A}_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Salz der Diisobutyloxaminsäure (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 532).

Diisobutyloxaminsäure $C_{10}H_{19}NO_3 = N[CH_2.CH(CH_3)_2]_2.C_2O_2.OH$. — $Ca.\bar{A}_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (MALBOT).

Aethylenoxaminsäure $C_6H_8N_2O_6 + 2H_2O = [-CH_2.NH.CO.CO_2H]_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Schütteln von 7 g Dicyanacetyläthylendiamin $C_2H_4(NH.CO.CH_2.CN)_2$, vertheilt in 50 ccm Wasser, mit 460—470 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$ (GUARESCHI, *Privatmitth.*). Man lässt 18 Stunden stehen und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 202—202,5°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. — $Ag_2.C_6H_6N_2O_6$. Krystallpulver.

Diäthylester $C_{10}H_{16}N_2O_6 = C_6H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyloxalat und Aethylendiamin (HOFMANN, *B.* 6, 247). — Schuppen.

Piperazyloxaminsäurediäthylester $C_{12}H_{18}N_2O_6 = C_2H_5.O.C_2O_2.N\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle N.C_2O_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus (1 g) Diäthylendiamin und (3 g) Oxalsäurediäthylester bei 100° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3241). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich.

Acetyloxaminsäure $C_4H_5NO_4 = NH(C_2H_3O).C_2O_2.OH$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, 667). Aus Oxamäthan und Acetylchlorid bei 120—130° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 299). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Weingeist, Oxalsäure, Essigsäure und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

Oxalyl-δ-Aminovaleriansäure $C_7H_{11}NO_5 + 2H_2O = CO_2H.CO.NH.C_4H_8.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 6,3 g Piperidyloxaminsäure $C_5H_{10}.N.CO.CO_2H$ mit 240 ccm gesättigter Chamäleonlösung (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 63—64°; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 119—120°. Sehr schwer löslich in Aether. — $Ag.C_7H_{10}NO_5$. Tafeln, erhalten aus der freien Säure und $AgNO_3$. — $Ag_2.C_7H_9NO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Oxaloxaminsäureäthylester $C_8H_{11}NO_6 = NH(C_2O_2.OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ mit Oxamäthan im Rohr. auf 130° (SALOMON, *J.pr.* [2] 9, 295). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt sofort äthyloxalsaures Kalium.

Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure) $C_2H_3NSO_2 = NH_2.CS.CO_2H$. *B.* Trockner H_2S wird in Cyanameisensäureester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Thioxaminsäureester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). $CN.CO_2.C_2H_5 + H_2S = CS.NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Aus dem Ester lässt sich durch koncentrirtes Kali das Kaliumsalz darstellen. Die freie Thioxaminsäure ist aber nicht existenzfähig: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt. — $K.C_2H_2NSO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Niederschläge.

Methylester $C_3H_5NSO_2 = C_2H_2NSO_2.CH_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 86° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 200). Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_4H_7NSO_2 = C_2H_2NSO_2.C_2H_5$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat, in H_2S und Cyanameisensäureester. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung mit Methyljodid entsteht eine krystallinische Substanz $C_4H_7NSO_2.CH_3J$ (?). Chlorameisensäureester erzeugt bei 100° Oxamäthan. $NH_2.CS.CO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = NH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5Cl + CSO$ (?). Alkoholisches Ammoniak (oder Alkoholbasen) spaltet in Weingeist und Thioxamid (resp. substituirte Thioxamide). Beim Zusammenreiben mit koncentrirter Kalilauge geht thioxaminsaures Kalium in Lösung.

Isobutylester $C_6H_{11}NSO_2 = C_2H_2NSO_2.C_4H_9$. Lange, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

Oximid $C_2HNO_2 = {}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *B.* Beim Erwärmen von 20 g Oxaminsäure mit 50 g PCl_5 und 20 g $POCl_3$ (OST, MENTE, *B.* 19, 3229). Man trägt das Produkt in Eiswasser ein, erwärmt auf 40°, filtrirt und zieht den Rückstand mit Wasser von 60° aus. Entsteht auch beim Behandeln von Komenaminsäure mit N_2O_3, in Gegenwart von Eisessig (O., M.). — Stark glänzende Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem verd. NH_3. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, rasch in Oxamid und Oxalsäure. Löst sich in konc. NH_3 unter Bildung von Oxamid. — $C_2NO_2.HgCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus kalter, wässeriger Oximidlösung und $HgCl_2$.

2. **Oxamid, Aethandiamid** $C_2H_4N_2O_2 = C_2O_2(NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (DUMAS, *A. ch.* [2] 44, 129; 54, 240). Aus Oxaläther und NH_3 (LIEBIG, *A.* 9, 129). Beim Stehen einer, mit Aldehyd versetzten, wässerigen Cyanlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246). Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit Salpetersäure (PLAYFAIR, *J.* 1849, 293). Aus Blausäure (ATTFIELD, *A.* 128, 128) oder Cyan (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355) und Wasserstoffsuperoxyd. $2CNH + H_2O_2 = C_2O_2(NH_2)_2$. Aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure

(ATTFIELD). — Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210° werden gröſsere, monokline (SCHABUS, *J.* 1854, 393) Krystalle erhalten (GEUTHER, *A.* 109, 72). Löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in heiſsem (HENRY, PLISSON, *Gm.* 5, 26); löst sich bei 7,3° in 2700 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1333). Löst sich in Ammoniak und Chlorcalciumlösung (GEUTHER) leichter als in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise; ein anderer Theil zerfällt in Cyan und Wasser. Feste Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung; beim Erhitzen tritt Spaltung in NH_3 und Oxalsäure ein. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht alles Oxamid in oxaminsaures Ammoniak über. Oxamid wird von höchst koncentrirter Salpetersäure, in der Kälte sehr langsam zersetzt; es entstehen dabei CO_2, CO, N_2O und $NH_4.NO_3$ (FRANCHIMONT, *R*, 4, 195). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 220—230° entsteht Acetamid (MASON, *Soc.* 55, 107). Verhalten des Oxamids gegen Ameisensäure und Essigsäureanhydrid: SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, *Z.* 1868, 301.

Zinkoxamid. *B.* Eine Verbindung von Zinkoxamid $C_2O_2.N_2H_2Zn$ mit Zinkäthyl entsteht aus Zinkäthyl und Oxamid bei 100° (FRANKLAND, *J.* 1857, 419; vgl. GAL, *Bl.* 39, 648). — $C_2H_4N_2O_2.HgO$. *B.* Beim Kochen von Oxamid mit HgO (DESSAIGNES, *A.* 82, 233). Unlösliches Pulver. — $4C_2O_2(NH_2)_2 + 5CuO$ (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER).

Methyloxamid $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(CH_3)$. *B.* Aus $C_2H_5O.C_2O_2.NH(CH_3)$ und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 70). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt und sublimirt bei 227—229°.

ab-(s) **Dimethyloxamid** $C_4H_8N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Oxaläther und Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Methyloxamäthan und Methylamin (WALLACH). Entsteht, neben CO_2 und NH_3, beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ mit Chamäleonlösung, in der Kälte (E. FISCHER, *A.* 215, 297). Entsteht, neben Oxalsäure, beim Behandeln von Sarkosinanhydrid $C_6H_{10}N_2O_2$ (S. 1186) mit verdünnter Chamäleonlösung (MYLIUS, *B.* 17, 291). — Nadeln. Schmelzp.: 209—210° (W.); 217° (M.). Leicht löslich in heiſsem Wasser und in Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 306). Spec. Gew. = 1,281—1,307 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Giebt mit PCl_5 Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Dinitrodimethyloxamid.

s-**Dinitrodimethyloxamid** $C_4H_6N_4O_6 = C_2O_2(N.CH_3,NO_2)_2$. *B.* ab-Dimethyloxamid löst sich in abgekühlter, höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung eines äuſserst unbeständigen Additionsproduktes $C_2O_2(NH.CH_3)_2 + 2HNO_3$, das, bei Abwesenheit von HNO_3, in seine Bestandtheile zerfällt. Löst man 1 Thl. Dimethyloxamid in 4—5 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure, ohne abzukühlen, lässt stehen, bis Gasentwickelung eintritt, und versetzt dann mit der 5—6fachen Menge Wasser, so fällt Dinitrodimethyloxamid aus (FRANCHIMONT, *R.* 4, 197; vgl. *R.* 2, 96). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sublimirbar. Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$. Kaum löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen, Wasser, CO_2, CN, NO. Zersetzt sich, beim Kochen mit Kalilauge, unter Bildung von Salpetersäure. Wird durch Aufkochen mit koncentrirter Salzsäure nicht verändert, Vitriolöl spaltet aber HNO_3 ab. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Methylamin regenerirt.

Aethyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyloxamäthan und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 65). Beim Einleiten von Aethylamingas in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxamäthan (W.). — Gallertförmige, aus biegsamen Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.: 202—203°. Sublimirbar. Leicht löslich in heiſsem Wasser.

Diäthyloxamid $C_6H_{12}N_2O_2$. a. ***Symmetrisches,*** ab-$C_2O_2(NH.C_2H_5)_2$ (WÜRTZ, *A.* 76, 334). *D.* Man versetzt eine starke wässerige Aethylaminlösung, unter Abkühlung, mit reinem Oxaläther (WALLACH, *A.* 184, 33). — Nadeln. Schmelzp.: 175° (WALLACH, *A.* 214, 268); 179° (SCHIFF, *B.* 17, 1034). Spec. Gew. = 1,1685 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

b. ***Unsymmetrisches,*** 1,1-$NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyloxaminsäureäthylester und Ammoniak, in der Kälte (HOFMANN, *J.* 1861, 506). — Lange, dicke Prismen. Schmelzpunkt: 126—127°. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 266—268° (kor.) (WALLACH, *A.* 214, 260). Löslicher in Wasser als die isomere Verbindung. Giebt mit PCl_5 wenig Chloroxaläthylin.

Triäthyloxamid $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_2H_5).C_2O_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyloxaminsäureester und Aethylaminlösung, in der Kälte (WALLACH, *A.* 214, 266). — Flüssig. Siedep.: 257—259°. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar; wird aus der wässerigen Lösung sehr leicht durch K_2CO_3, KOH u. s. w. abgeschieden. Liefert mit PCl_5 wenig Chloroxaläthylin u. a. Körper.

ab-**Methyläthyloxamid** $C_5H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).C_2O_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Methyloxamäthan und Aethylamin oder aus Aethyloxamäthan und Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 67 und 70). — Schmelzp.: 155—157°. Sublimirt leicht.

ab-Dipropyloxamide $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$. a. ***Normaldipropyloxamid.*** Fettglänzende Blätter. Schmelzp.: 162° (WALLACH, *A.* 214, 312). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Aether.

Tetrabromdipropyloxamid $C_8H_{12}Br_4N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.CHBr.CH_2Br)_2$. *B.* Aus Diallyloxamid und Brom (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 513). — Lässt sich aus heifsem Eisessig umkrystallisiren. Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform und den meisten Lösungsmitteln.

b. ***Diisopropyloxamid*** (?). Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 110° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 303). Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Butyloxamid $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_4H_9)$. *B.* Bei der Oxydation von Oxalbutylbutylin $C_6H_9N_2.C_4H_9$ durch Wasserstoffsuperoxyd (RIEGER, *M.* 9, 609). — Feine, seideglänzende Nadeln. Sublimirt in Nadeln, die bei 197—198° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und $CHCl_3$, leicht löslich in der Siedehitze.

Diisobutyloxamid $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Feine Nadeln. Schmilzt wenig unterhalb 100° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 301). Schmelzp.: 167° (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 531). Wenig löslich in siedendem Alkohol.

Isoamyloxamid $C_7H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Oxalisoamylisoamylin $C_7H_{11}N(C_5H_{11})$ durch eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1296). — Sublimirt leicht in Nadeln. Schmelzp.: 180—181°.

Diisoamyloxamid $C_{12}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Schmelzp.: 128—129° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 516).

Diamyloxamid $C_{12}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.C(CH_3)_3]_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (FREUND, LENZE, *B.* 23, 2868; 24, 2159). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Dipseudohexyloxamid $C_{14}H_{28}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2]_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 194). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Benzol und Ligroïn.

Dinonyloxamid $C_{20}H_{40}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{13}]_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3358).

ab-Diallyloxamid $C_8H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.CH:CH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 154°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274° (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 513).

Aethylenoxamid $C_4H_6N_2O_2 = \begin{matrix} CO.NH.CH_2 \\ \dot{C}O.NH.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ scheidet sich aus beim Mischen von koncentrirtem alkoholischem Aethylendiamin mit Oxaläther (HOFMANN, *B.* 5, 247). Amorph, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich.

Base $C_6H_{10}N_4 = \begin{matrix} CH_2 \,.\, N \\ \dot{C}H_2.NH \end{matrix}\!\!>\!C.C\!<\!\!\begin{matrix} N \,.\, CH_2 \\ NH.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Dithioxamid mit 2 Thln. Aethylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (FORSSEL, *B.* 25, 2132). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schwärzung, bei 290—300°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Säuren erfolgt Spaltung in Aethylendiamin und Oxalsäure. — $C_6H_{10}N_4.2HCl$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4$. Strohgelbe Nadeln. — Pikrat $C_6H_{10}N_4.2C_6H_3N_3O_7$. Grüngelber Niederschlag.

Dinitrosoderivat $C_6H_8N_6O_2 = C_6H_8N_4(NO)_2$. Grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173° (FORSSEL, *B.* 25, 2133).

Diacetylderivat $C_{10}H_{14}N_4O_2 = C_6H_8N_4(C_2H_3O)_2$. Kleine Krystalle. Schmilzt gegen 250° (FORSSEL, *B.* 25, 2134). Sehr leicht löslich, unter Zersetzung (?), in Wasser.

Oxalylharnstoff (**Parabansäure, Aethandioylureïd**) $C_3H_2N_2O_3 = CO\!<\!\!\begin{matrix} NH.CO \\ NH.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Harnsäure mit mäfsig starker Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 285) oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WHEELER, *Z.* 1866, 746). $C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = CO_2 + C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Beim Erwärmen von Harnsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] 24, 175) oder mit Brom und Wasser (HARDY, *J.* 1864, 631). In allen diesen Fällen wird die Harnsäure zunächst in Harnstoff und Alloxan gespalten, und Letzteres oxydirt sich dann weiter. Alloxantin giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Barbitursäure und Parabansäure (FINCKH, *A.* 132, 304). Beim Behandeln von Guanin mit HCl und $KClO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 156). Beim Kochen von Nitropyruvinureïd mit Bromwasser; beim Erhitzen von Oxalursäure mit $POCl_3$ (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 380). Beim Uebergiefsen eines Gemenges von Oxalsäure und Harnstoff mit PCl_3 (PONOMAREW, *Bl.* 18, 97). $CO(NH_2)_2 + C_2H_2O_4 =$

$CO(NH)_2C_2O_2 + 2H_2O$. Parabansaures Natrium scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von Harnstoff in absol. Alkohol mit Natriumäthylat, und dann mit Diäthyloxalat (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 457). — *D.* Man erwärmt 6 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 70° und trägt rasch und in kleinen Antheilen 1 Thl. Harnsäure ein. Die Lösung wird anfangs auf freiem Feuer und dann im Wasserbade verdampft. Die ausgeschiedene Parabansäure wird aus Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 74). — Man übergiefst Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu (MAGNIER, *Bl.* 22, 56). — Breite Nadeln; monokline Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 470). 1 Thl. löst sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 322). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 372. Molek. Verbrennungswärme = 212,7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 111). Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff ein. Eine mit $CaCl_2$ versetzte Parabansäurelösung bleibt, auf Zusatz von NH_3, klar; sowie man aber erwärmt, scheidet sich Calciumoxalat aus. (Empfindliche Reaktion auf Parabansäure, alkylirte Parabansäuren und Thioparabansäuren (ANDREASCH, *M.* 2, 285). Wird von H_2S nicht angegriffen, aber mit Zink und Salzsäure entsteht ein Reduktionsprodukt (Oxalantin). Verhalten gegen Ammoniak: RUDINSKA, *Ж.* 17, 278. Beim Kochen mit salzsaurem 1, 2-Naphtylendiamin (und Wasser) entsteht 1, 2-Naphtodioxychinoxalin $C_{12}H_8N_2O_2$. — Einbasische Säure; die Salze sind sehr unbeständig und gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wasseraufnahme, in oxalursaure Salze über.

Hydrat $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$ (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 321). *D.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. reine Harnsäure in 3 Thle. auf 60° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) ein und hält die Temperatur der Mischung auf 35—55°. Zuletzt wird auf 70° erwärmt und dann in die Kälte gestellt (TOLLENS, *A.* 175, 227). — Grofse Krystalle. 1 Thl. löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 8°. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und krystallisirt nun aus Wasser ohne Krystallwasser.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_3HN_2O_3$. *D.* Durch Fällen einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak. — Krystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol. Das trockene Salz hinterlässt bei 100° freie Parabansäure. Die wässerige Lösung des Salzes geht, beim Erwärmen, rasch in oxalursaures Ammoniak über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Oxaluramid. — $Na.\bar{A}$. $K.\bar{A}$. Wird durch Fällen von überschüssiger alkoholischer Parabansäurelösung mit Kaliumäthylat erhalten. Wendet man alkoholische Kalilauge an, so entsteht nur oxalursaures Kalium. — $Ag.C_3HN_2O_3$. *D.* Man fällt 2 Mol. Parabansäure mit 3 Mol. $AgNO_3$, filtrirt vom Niederschlage ($Ag_2.C_3N_2O_3$) ab, erhitzt das Filtrat auf 80—90° und fällt mit NH_3. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben, bis $^3/_4$ des Niederschlages sich gelöst haben. Aus dem erwärmten Filtrat fällt man, durch NH_3, das Salz $Ag.C_3HN_2O_3$ aus. Dasselbe bildet einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich äufserst leicht in HNO_3 löst. — $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$. Wird durch Fällen von Parabansäure mit Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. Unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3.

Parabansaurer Harnstoff $C_3H_2N_2O_3.CO(NH_2)_2$. Vierseitige, rhombische Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1855, 689). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Methylparabansäure $C_4H_4N_2O_3 = CO\langle{N(CH_3).CO \atop NH \quad\; \dot{C}O}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Nitrosokreatinin mit Salzsäure auf 100° (DESSAIGNES, *A.* 97, 342; vgl. MÄRCKER, *A.* 133, 315; STRECKER, *A.* 118, 164). Beim Kochen von Methylharnsäure mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (HILL, *B.* 9, 1093). Beim Behandeln von Methylthioparabansäure mit Silberlösung (ANDREASCH, *M.* 2, 279). Entsteht, neben NH_3, beim Kochen von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ (s. Kaffeïn) mit Chromsäuregemisch (E. FISCHER, *A.* 215, 297). Beim Kochen von (6,5 g Theobromin mit 12 g $K_2Cr_2O_7$, 14 g H_2SO_4 und 250 g H_2O (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 95). Die Flüssigkeit wird, zur Gewinnung der Methylparabansäure, mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Nadeln oder rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 148° (M., H.); 149,5° (HILL). Sublimirt leicht. Zerfällt durch Alkalien und Baryt, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Methylharnstoff. Löst sich langsam und ziemlich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, löslich in heifsem Wasser (H.).

Dimethylparabansäure (Cholestrophan) $C_5H_6N_2O_3 = CO\langle{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).\dot{C}O}$. *B.* Beim Kochen von Kaffeïn mit Salpetersäure (STENHOUSE, *A.* 45, 371; 46, 229) oder beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kaffeïn (ROCHLEDER, *A.* 73, 57). Aus parabansaurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3$ und Methyljodid (STRECKER, *A.* 118, 174). Aus Thiocholestrophan

und Silberlösung (ANDREASCH, *M.* 2, 283). — *D.* Man kocht vier bis sechs Stunden lang ein Gemenge von 30 g Kaffeïn, 42,7 g $K_2Cr_2O_7$, 56,2 g H_2SO_4 und 500 ccm Wasser. Das meiste Cholestrophan scheidet sich ab, der Rest wird aber durch sehr häufiges Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether erhalten (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 88). — Blättchen; rhombische Krystalle (RUMPF, *M.* 2, 283). Schmelzp.: 145,5° (MALY, HINTEREGGER). Destillirt unzersetzt bei 275—277° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 202). Molek. Verbrennungswärme = 538,6 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 123). Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (ST.); 1 Thl. löst sich bei 20° in 53,4 Thln. Wasser (M., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zerfällt durch alkoholisches Natron oder Barytlösung, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und ab-Dimethylharnstoff. Die wässerige Lösung wird nicht durch Bleizucker und Bleiessig gefällt; mit Bleizucker und NH_3 entsteht aber sofort eine Fällung von Bleioxalat. Geht, beim Erwärmen mit Wasser und $BaCO_3$, in Dimethyloxamid über (M., H.). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, unter Abscheidung von CO_2, Oxalsäure und Methylamin (?) (ROCHLEDER, *A.* 73, 123). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt gespalten in CO_2, Oxalsäure und Methylamin (CALM, *B.* 12, 625). Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Dimethoxaluramid. Geht, beim Behandeln mit Zn und verdünnter H_2SO_4 in Dimethylglyoxylharnstoff über.

Aethyljodid und Parabansäure $C_9H_{17}NO_5J_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Thl. Parabansäure mit 3—4 Thln. jodhaltigem Aethyljodid und 2 Thln. Alkohol (90%) im Rohr auf 100° (HLASIWETZ, *A.* 103, 200). — Glänzende, grüne Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser entweicht Jod, und es entstehen NH_4J und Oxalsäure. Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak, in Oxamid, Jodammonium und Weingeist $2C_9H_{17}NO_5J_2 + 6NH_3 + 2H_2O = 3C_2O_2(NH_2)_2 + 6C_2H_6O + 2NH_4J$.

Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.OH$. *V.* Oxalursaures Ammoniak ist in kleiner Menge im menschlichen Harn enthalten (SCHUNCK, *J.* 1866, 749). — *B.* Parabansäure geht, beim Erwärmen mit Alkalien, in Oxalursäure über (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 287). $C_3H_2N_2O_3 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$. Alloxan zerfällt, beim Versetzen mit wenig Blausäure und dann mit Potasche, in CO_2, Oxalursäure und Dialursäure (STRECKER, *A.* 113, 53). $2C_4H_2N_2O_4 + 2KHO = CO_2 + K.C_3H_3N_2O_4 + K.C_4H_3N_2O_4$. Beim Behandeln von Harnstoff mit Aethyloxalsäurechlorid entsteht Oxalursäureäthylester (HENRY, *B.* 4, 644). $C_2H_5O.C_2O_2.Cl + CO(NH_2)_2 = HCl + C_2H_5O.C_2O_2.NH.CO.NH_2$. — Die freie Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 287. Molek. Verbrennungswärme = 207,7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 112). Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff. $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + CO(NH_2)_2$. Beim Erhitzen mit $POCl_3$, zuletzt auf 200°, wird sie in Parabansäure zurück verwandelt (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 367).

Salze: WAAGE, *A.* 118, 30. — $NH_4.C_3H_3N_2O_4$. Seideglänzende Nadeln. Molek. Verbrennungswärme = 275,2 Cal. (MATIGNON). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (LIEBIG, WÖHLER). — $Na.\bar{A}$. Warzen. In Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Hinterlässt beim Glühen KCN und K_2CO_3 (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 90). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 483 Thln. Wasser von 15°; in 20 Thln. kochenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 1 Thl. löst sich in 633 Thln. Wasser von 9°; in 55 Thln. kochenden Wassers. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt (aus kochendem Wasser) in langen, feinen Nadeln (L., W.).

Aethylester $C_5H_8N_2O_4 = C_3H_3N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Harnstoff (HENRY, *B.* 4, 644). Aus oxalursaurem Silber und Aethyljodid (GRIMAUX, *Bl.* 21, 157). — Sehr feine, seideglänzende Nädelchen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 177—178° (SALOMON, *B.* 9, 374). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Baryt, in Alkohol, Oxalsäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxaluramid. Versetzt man eine Lösung des Esters in heißem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und dann mit $AgNO_3$, so entsteht ein dicker, gelatinöser Niederschlag von parabansaurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$ (SALOMON).

Oxaluramid (Oxalan) $C_3H_5N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalurester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, *B.* 9, 375). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamäthan (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 9, 143). $CO(NH_2)_2 + NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_3H_5N_3O_3 + C_2H_5(OH)$. Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak (SCHISCHKOW, ROESING, *A.* 106, 255; STRECKER, *A.* 113, 48). $2C_4H_2N_2O_4 + NH_3 + H_2O = C_3H_5N_3O_3 + C_4H_4N_2O_4$ (Dialursäure) $+ CO_2$. — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Oxalursäure, Oxalsäure und NH_3. Löst sich in

kalter Kalilauge unter Ammoniakentwickelung und Bildung von oxalursaurem Kalium. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure und ist daraus durch Wasser fällbar.

Dimethyloxaluramid $C_5H_9N_3O_3 = C_3H_3(CH_3)_2N_3O_3$. *B.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 203). — Voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Sublimirt zum Theil unzersetzt.

Oxalantin (Leukotursäure) $C_6H_6N_4O_6$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Alloxansäure mit Wasser (SCHLIEPER, *A.* 56, 2). Bei der Reduktion von Parabansäure mit Zink und Salzsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, *A.* 111, 134). $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$. Bei dieser Reaktion scheidet sich eine schwer lösliche Zinkverbindung des Oxalantins ab, die man durch H_2S zerlegt. — Kleine, harte Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Löst sich leicht in Alkalien; die alkalische Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in NH_3 und Oxalursäure. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Reducirt, bei Siedehitze, Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

Oxalyldiureïd $C_4H_6N_4O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *b.* Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Parabansäure und Harnstoff auf 125—130° (GRIMAUX, *Bl.* 32, 120). $CO(NH)_2.C_2O_2 + CO(NH_2)_2 = C_4H_6N_4O_4$. — Pulver. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Ammoniak, in Oxalsäure, Harnstoff und wenig Biuret. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser als voluminöse Gallerte gefällt. Giebt, mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat, die Biuretreaktion. Löst sich in koncentrirter Kalilauge unter Bildung von Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4$.

Aethylidendioxamid $C_6H_{10}N_4O_4 = (C_2O_2.N_2H_3)_2.CH.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in rohen Aldehyd (BERTHELOT, PEAN, *A.* 128, 338). $4CN + C_2H_4O + 3H_2O = C_6H_{10}N_4O_4$. — Pulveriger Niederschlag (vgl. SCHIFF, *A.* 151, 211).

Thioxamid (Sulfoxamid) $C_2H_4N_2SO = NH_2.CO.CS.NH_2$. *B.* Aus Thioxaminsäureäthylester $NH_2.CS.CO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 137). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird durch Ammoniak, schon in der Kälte, zersetzt.

Methylthioxamid $C_3H_6N_2SO = NH(CH_3).CO.CS.NH_2$. *B.* Aus Thioxaminsäureester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE). — Gelbe Prismen.

Aethylthioxamid $C_4H_8N_2SO = NH(C_2H_5).CO.CS.NH_2$. Kleine gelbe Nadeln (WEDDIGE).

Die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff können als Ammoniakderivate der geschwefelten Oxalsäure betrachtet werden. 1 Mol. Cyan verbindet sich direkt mit 1 Mol. (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 95, 136) und mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *P.* 24, 167).

Flaveanwasserstoff $C_2H_2N_2S = CN.CS.NH_2$. *D.* Aus Schwefelwasserstoff und überschüssigem Cyangas (VOELCKEL, *A.* 38, 319). Man leitet H_2S und überschüssiges Cyangas in Alkohol und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus $CHCl_3$ um (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 263). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 87—90° unter Zersetzung. Schwer löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Aether. Sehr unbeständig. Zerfällt mit verdünntem Kali in Oxalsäure, NH_3 und H_2S, mit koncentrirtem in K_2S, KCN und KSCN. Giebt mit Silberlösung sofort Ag_2S und Cyangas.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung $CN.CO.NH_2$ ist das Cyanameisensäureamid (S. 1236).

Rubeanwasserstoff (Dithioxamid) $C_2H_4N_2S = NH_2.CS.CS.NH_2$. *B.* Siehe oben (VÖLCKEL, *A.* 38, 315). Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von NaHS entsteht das Natriumsalz des Rubeanwasserstoffes (WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 129). Bleibt die Lösung einige Stunden stehen, so tritt Zersetzung ein; säuert man aber sofort an, so fällt Rubeanwasserstoff nieder. Beim Einleiten von H_2S in eine, bis zur Entfärbung mit KCN versetzte, ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol (FORMÁNEK, *B.* 22, 2655). — Kleine gelbrothe, glänzende Krystalle. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in warmer Cyankaliumlösung. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge. Verhält sich gegen Kalilauge und Silberlösung wie Flaveanwasserstoff. Verdünnte kochende Salzsäure spaltet in Oxalsäure, NH_3 und H_2S. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 150°, Trimethylsulfinjodid und wenig Oxamid (WOLLNER). Liefert mit Aethylendiamin die Base $C_6H_{10}N_4$ (s. S. 1368). Hydroxylamin erzeugt Oxalaminoxim $[NH_2.C:N.OH]_2$. Beim Kochen mit Benzaldehyd entsteht der Körper $C_{16}H_{12}N_2S_2$.

Natriumsalz: WALLACH, *B.* 13, 528. — $Pb.C_2H_2N_2S_2$. Pomeranzengelber Niederschlag. Scheidet mit kochendem Wasser PbS ab. Kalilauge zerlegt sofort in PbS, SKCN und KCN.

Dithiodimethyloxamid $C_4H_8N_2S_2 = C_2S_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Rubeanwasserstoff mit 33procentiger Methylaminlösung (und Alkohol) (WALLACH, *A.* 262, 360). Aus $\begin{array}{l}CCl_2\\CCl_2\end{array}$. $\begin{array}{l}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{array}$ und H_2S (W.). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge.

Isodimethyldipropyldithioxamid $C_{10}H_{20}N_2S_2 = \begin{array}{l}N(CH_3):C.S.C_3H_7\\N(CH_3):C.S.C_3H_7\end{array}$. *B.* Aus (1 Mol.) Dimethyloxamid mit (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Propylchlorid (WALLACH, *A.* 262, 304). — Oel.

Dithio-1,2-Diäthyloxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorids $\begin{array}{l}CCl_2.NH.C_2H_5\\CCl_2.NH.C_2H_5\end{array}$ (aus Diäthyloxamid und PCl_5) (WALLACH, PIRATH, *B.* 12, 1064). Aus Rubeanwasserstoff und Aethylamin (WALLACH, A. 262, 360). — Grofse, dünne, gelbrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Isotetraäthyldithioxamid $C_{10}H_{20}N_2S_2 = \begin{array}{l}N(C_2H_5):C.S.C_2H_5\\N(C_2H_5):C.S.C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus (1 Mol.) Dithiodiäthyloxamid mit (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) C_2H_5J (WALLACH, *A.* 262, 364). — Oel.

Dithio-ab-Diisoamyloxamid $C_{12}H_{22}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_5H_{11})_2$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 60° (WALLACH, *A.* 262, 362).

Methylthioparabansäure $C_4H_4N_2SO_2 = CS\langle\begin{array}{l}NH\\N(CH_3)\end{array}\rangle C_2O_2$. *B.* Man leitet Cyangas in eine alkoholische Lösung von Methylthioharnstoff und kocht das gefällte Cyanid mit koncentrirter Salzsäure (ANDREASCH, *M.* 2, 277). $[NH_2.CS.NH(CH_3)](CN)_2 + 2H_2O + 2HCl = C_4H_4N_2SO_2 + 2NH_4Cl$. — Hochgelbe, sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 105°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erwärmen mit Silbernitratlösung, Methylparabansäure.

Dimethylthioparabansäure (Thiocholestrophan) $C_5H_6N_2SO_2 = CS(N.CH_3)_2.C_2O_2$. *B.* Durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von ab-Dimethylthioharnstoff und Kochen des gefällten Cyanids mit koncentrirter Salzsäure (ANDREASCH). — Chromgelbe, sechsseitige, monokline Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 112,5°. Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; die Lösung reagirt neutral. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Natronlauge quantitativ in Oxalsäure und Dimethylthioharnstoff gespalten. Beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ werden CO_2, H_2S und Dimethyloxamid gebildet. Wandelt sich, beim Kochen mit Silberlösung glatt, in Cholestrophan um.

Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure) $C_6H_6N_2SO_2 = CS\langle\begin{array}{l}NH\quad\;\; CO\\N(C_3H_5).CO\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoffcyanid mit verdünnter Schwefelsäure (MALY, *Z.* 1869, 260). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Oxalsäure und Thiosinamin. $C_6H_6N_2SO_2 + 2H_2O = C_2H_2O_4 + C_4H_8N_2S$. Giebt, beim Erwärmen mit Silberlösung, zunächst Ag_2S und einen Niederschlag, bestehend aus der Silberverbindung von Allyloxalylharnstoff $C_6H_6N_2O_3$. Wendet man aber überschüssiges Silbernitrat an, so entstehen Ag_2S, Silberoxalat und Allylharnstoff.

Oxalyl-Didimethylhydrazin $C_6H_{14}N_4O_2 = C_2O_2[NH.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Oxaläther und Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalyldiäthylhydrazin $C_6H_{14}N_4O_2 = (C_2H_5.NH.NH)_2.C_2O_2$. *B.* Aus Oxaläther und einer koncentrirten wässerigen Aethylhydrazinlösung in der Kälte (FISCHER, *A.* 199, 297). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und festen Alkalien, aber sehr wenig in NH_3. Wird, in alkalischer Lösung, von CuO, Ag_2O und HgO unter Gasentwickelung zerstört.

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_6H_{12}N_6O_4 = C_2O_2(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. *B.* Scheidet sich, auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung von Oxalyldiäthylhydrazin, ab (FISCHER). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 144 bis 145° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und NH_3. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Oxaldimethylhydrazin $C_4H_{10}N_4O_2 = CH_3.N_2H_2.CO.CO.N_2H_2.CH_3$. *B.* Aus Methylhydrazin mit Oxalsäurediäthylester (BRÜNING, *A.* 253, 13). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 221—221,5°. Sublimirbar. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in $CHCl_3$ und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Dinitrosooxalyldimethylhydrazin $C_4H_8N_6O_4 = \begin{matrix}CO.NH.N(NO).CH_3\\ CO.NH.N(NO).CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem N_2O_3 auf eine verd. schwefelsaure Lösung von Oxaldimethylhydrazin (BRÜNING, *A.* 153, 14). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 147°.

Oxalohydroxamsäure $C_2H_4N_2O_4 = C_2O_2(NH.OH)_2$. *B.* Das Hydroxylaminsalz $NH_3O.C_2H_4N_2O_4$ entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylaminlösung mit (etwas über 3 Mol.) Oxaläther (H. LOSSEN, *A.* 150, 314). — Die freie Säure, aus dem Hydroxylaminsalz mit HCl abgeschieden, krystallisirt (aus Wasser) in mikroskopischen Prismen. Verpufft bei 105°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Heifse Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin. — Zweibasische Säure, doch liefern die Alkalien nur einbasische Salze. Die Salze sind schwer oder unlöslich in Wasser und explodiren heftig bei 130—180°.

$NH_3O.C_2H_4N_2O_4$. Blättchen. — $Na.C_2H_3N_2O_4$. — $K.C_2H_3N_2O_4$. — $Ca.C_2H_2N_2O_4$. Krystallpulver. — $Ba.C_2H_2N_2O_4 + Ba(C_2H_3N_2O_4)_2$. — $Zn.C_2H_2N_2O_4$. — $Ag_2.C_2H_2N_2O_4$.

Eine isomere Oxalohydroxamsäure, die löslicher ist, scheint bei Anwendung von mehr Oxaläther zu entstehen (LOSSEN).

2. Malonylamid, Propandiamid $C_3H_6N_2O_2 = CH_2(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Ammoniak (OSTERLAND, *B.* 7, 1287). — *D.* Man lässt 1 Thl. Malonsäureester ein bis zwei Tage lang mit 2 Thln. wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,925) in der Kälte stehen, filtrirt hierauf das abgeschiedene Amid ab und wäscht es mit etwas absolutem Alkohol (M. FREUND, *B.* 17, 133) — Nadeln. Schmelzp.: 170° (HOFF, *J.* 1875, 528). Unlöslich in absolutem Alkohol. Löslich bei 8° in 12 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1333). — $C_3H_4N_2O_2.Hg$ (bei 100°). Scheidet sich als amorphes Pulver ab, beim Eintragen von HgO in eine warme, koncentrirte, wässerige Lösung des Amids (FREUND). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in verdünnter HCl.

ab-Dimethylmalonamid $C_5H_{10}N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäureester und Methylamin (FREUND, *B.* 17, 134). — Kleine, platte, zerfliefsliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128° (FREUND); 136° (FRANCHIMONT, *R.* 4, 199). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und Ligroïn.

s-Dinitrodimethylmalonamid $C_5H_8N_4O_6 = CH_2[CO.N(NO_2,CH_3)]_2$. *B.* Man trägt 1 Thl. ab-Dimethylmalonamid in 10 Thle. höchst koncentrirter Salpetersäure, unter Abkühlen, ein, lässt 24 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, neutralisirt das Filtrat mit Soda und schüttelt mit Aether aus (FRANCHIMONT, *R.* 4, 200). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Essigäther, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn.

ab-Diäthylmalonamid $C_7H_{14}N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 149° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Aethylenmalonamid $C_5H_8N_2O_2 = C_3H_2O_2.N_2H_2.C_2H_4$. *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 1 Mol. Aethylendiamin oder aus Malonamid und Aethylendiamin bei 170—180° (M. FREUND, *B.* 17, 137). — Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlormalonamid $C_3H_5ClN_2O_2 = CHCl(CO.NH_2)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 231). — Tafeln. Schmelzp.: 170°. Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in heifsem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton.

Dichlormalonamid $C_3H_4Cl_2N_2O_2 = CCl_2(CO.NH_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Dichloracetamid (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2994), aus Dichlormalonsäuremethylester und Ammoniak (von 25%) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 245). Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, wässerige Lösung von Malonsäureamid (Z., K.). — Rhombische Tafeln oder Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 203°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

Dibrommalonamid $C_3H_4Br_2N_2O_2 = CBr_2(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine wässerige, auf 70—80° erwärmte Lösung von Malonamid (M. FREUND, *B.* 17, 782). Beim Kochen von Pentabromacetylacetamid mit alkoholischem NH_3 (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2699). $CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2 + NH_3 = C_3H_4Br_2N_2O_2 + CHBr_3$. — Lange, breite Nadeln oder Säulen (aus verdünnten, alkoholischen Lösungen; Oktaëder (bei langsamem Erkalten aus heifser, wässeriger Lösung). Schmilzt unter Zersetzung bei 200—206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol oder Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkmilch, in CO_2, NH_3 und Bromoform. Liefert, beim Kochen mit Silberoxyd, mesoxalsaures Ammoniak. — $C_3H_2Br_2N_2O_2.Hg$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

ab-**Dimethyldibrommalonamid** $C_5H_8Br_2N_2O_2 = C_3Br_2O_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Malondimethylamid, in warmer wässeriger Lösung, mit Brom (M. FREUND, *B.* 17, 785). — Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°.

Aminomalonamid $C_3H_7N_3O_2 = NH_2.CH(CO.NH_2)_2$. *B.* Wurde einmal zufällig erhalten beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 607). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Diaminomalonamid $C_3H_8N_4O_2 = (NH_2)_2.C(CO.NH_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromacetamid, beim Versetzen von (1 Thl.) Dibrommaleïnsäurediäthylester mit (1½ Thln.) gut gekühltem, konc., alkoholischem NH_3 (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3002). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Löst sich leicht, unter Abspaltung von CO_2 und NH_3, in Wasser. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 90—100° entsteht Iminomalonamid.

Iminomalonamid $C_3H_5N_3O_2 = NH:C(CO.NH_2)_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen auf 90—100° von Diaminomalonsäureamid (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3003). — Leicht löslich in Wasser.

Iminomalonylamid $C_6H_{11}N_5O_4 = NH[CH(CO.NH_2)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 607). — Prismen (aus heifsem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Harnstoffderivate der Malonsäure. **Malonylharnstoff (Barbitursäure, Propandioyl-ab-Ureïd)** $C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 136). *B.* Aus Dibrombarbitursäure durch HJ oder durch Natriumamalgam (BAEYER). Entsteht, neben etwas Acetbarbitursäure, beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 31, 146). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Harnstoff in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 456). Beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (FINCK, *A.* 132, 304). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Alloxantin mit 3—4 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, bis die Entwickelung von SO_2 aufhört, und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Barbitursäure (FINCK). — Trimetrische Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Zersetzt sich beim Schmelzen. Molek.-Verbrennungswärme = 353,4 Cal.; Neutralisationswärme: MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 293. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von rauchender Salpetersäure in Nitrobarbitursäure übergeführt. Mit Kaliumnitrit entsteht nitrosobarbitursaures Kalium. Brom erzeugt bei 100° Dibrombarbitursäure. Beim Erhitzen mit Glycerin wird Dibarbitursäure gebildet und beim Erhitzen mit Harnstoff malobiursaures Ammoniak. Wird, beim Kochen mit Kalilauge, in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Malonsäure gespalten. Verbindet sich direkt mit Cyan. Zweibasische Säure; liefert vorzugsweise saure Salze. Diese lassen sich durch Vermischen der freien Säure mit Acetaten darstellen.

$NH_4.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_4H_2N_2O_3 + 2H_2O$. *D.* Man fällt eine Lösung von Barbitursäure in Natron mit Alkohol. — $K.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen; schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Pb.C_4H_2N_2O_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu(C_4H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Flockiger Niederschlag, erhalten bei längerem Stehen einer mit (1 Mol.) NH_3 und $AgNO_3$ versetzten Barbitursäurelösung (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2848). — $CO(NH.CO)_2.CAg_2$. *D.* Durch Fällen von Barbitursäure mit (2 Mol.) NH_3 und $AgNO_3$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1643). — Amorpher, flockiger Niederschlag. Giebt mit CH_3J β-Dimethylbarbitursäure.

Cyanid $C_4H_4N_2O_3(CN)_2 + H_2O = CO(NH.CO)_2.CH.C(NH).CN + H_2O$ (?). *B.* Beim Einleiten von Cyangas in wässerige Barbitursäurelösung (NENCKI, *B.* 5, 886). — Krystal-

linischer Niederschlag. Bräunt sich bei 240°. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; geht aber, beim Lösen in Kalilauge, in Cyanuromalsäure $C_4H_6N_2O_4$ über.

Isobarbitursäure siehe S. 1347.

Dichlorbarbitursäure $C_4H_2Cl_2N_2O_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5—7 g Dichloroxymethyluracil (S. 1352) in 8—10 ccm heifser, rother, rauchender Salpetersäure (BEHREND, *A.* 236, 64). $C_5H_6Cl_2N_2O_3 + O_4 = C_5H_2Cl_2N_2O_3 + CO_2 + 2H_2O$. — Grofse, trimetrische (GRÜNHUT, *A.* 236, 65) Prismen oder Tafeln (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Brombarbitursäure $C_4H_3BrN_2O_3 = CO.N_2H_2(C_3HBrO_2)$. *B.* Durch Einwirkung von Metallen (Natriumamalgam, Zink..) auf Dibrombarbitursäure; beim Verdampfen dieser Säure mit wässeriger Blausäure (BAEYER, *A.* 130, 134). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + HCN = C_4H_3BrN_2O_3 + CNBr$. Alkalien (und Baryt) spalten Dibrombarbitursäure, schon in der Kälte, in CO_2, Tribromacetylharnstoff und Monobrombarbitursäure. $2C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = CO_2 + CO.N_2H_3(C_2Br_3O) + C_4H_3BrN_2O_3$. — Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Einbasische Säure. — $NH_4.C_4H_2BrN_2O_3$. Scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Dibrombarbitursäure in NH_3 in mikroskopischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. — $Zn(C_4H_2BrN_2O_3)_2 + 8H_2O$. Grofse Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $6H_2O$ (MULDER, *B.* 12, 2309).

Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO.N_2H_2.C_3Br_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Barbitursäure, Nitroso- oder Nitrobarbitursäure oder Hydurilsäure mit Brom (BAEYER, *A.* 127, 229). $C_4H_3(NO)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NOBr + HBr$; — $C_8H_6N_4O_6$ (Hydurilsäure) $+ 6Br + H_2O = C_4H_2Br_2N_2O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 4HBr$. Beim Eintragen von Dibromoxymethyluracil (S. 1352) in abgekühlte, rothe, rauchende Salpetersäure (BEHREND, *A.* 236, 62). $C_5H_6Br_2N_2O_3 + O_4 = C_4H_2Br_2N_2O_3 + CO_2 + 2H_2O$. — *D.* Man fügt zu, in Wasser vertheilter, Nitrosobarbitursäure so lange Brom, als dieses noch verschluckt wird, und erhitzt dann zum Kochen. — Rhombische Krystalle (RAMMELSBERG, *A.* 130, 131; GRÜNHUT, *A.* 263, 63); (Prismen oder Blätter aus verdünnter Salpetersäure.) Schmilzt unter Entwickelung von Brom. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Beim Kochen mit Wasser entsteht Alloxan. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + 2HBr$. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Löst sich leicht und unzersetzt in wasserfreier Blausäure, zerfällt aber, beim Erwärmen mit wässeriger Blausäure, in Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Natriumamalgam erzeugt Brombarbitursäure und dann Barbitursäure. HJ bildet erst Hydurilsäure und dann Barbitursäure. Schwefelwasserstoff, in wässeriger Lösung, giebt Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$; wässeriges Schwefelammonium giebt ein Gemenge von barbitursaurem und dialursaurem Ammoniak. Wässeriges Brom bewirkt Zerlegung in CO_2 und Tribromacetylharnstoff. Alkalien bewirken Spaltung in Monobrombarbitursäure, CO_2 und Tribromacetylharnstoff. Liefert mit Thioharnstoff sofort Thiopseudoharnsäure $C_5H_6N_4SO_4$, während mit Rhodankalium Rhodanbarbitursäure gebildet wird.

Nitrobarbitursäure (Dilitursäure) $C_4H_3N_3O_5 + 3H_2O = CO(N_2H_2).C_3H(NO_2)O_2 + 3H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure (BAEYER, *A.* 130, 140). Beim Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure (BAEYER, *A.* 127, 211; SCHLIEPER, *A.* 56, 24). $C_8H_6N_4O_6 + 2HNO_3 = C_4H_3N_3O_5 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ HNO_2 + H_2O$. — Quadratische Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser; schwieriger in kaltem, mit intensiv gelber Farbe. Schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt, beim Erwärmen mit Chlorkalk, Chlorpikrin. Zerfällt mit Bromwasser, bei 100° im Rohr, in Dibrombarbitursäure, Salpetersäure und HBr. Wird von H_2S nicht angegriffen, dagegen bewirkt HJ Reduktion zu Aminobarbitursäure. Beim Erwärmen mit Glycerin erfolgt theilweise Reduktion zu Nitrosobarbitursäure. — Dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise einbasische Salze. Die Salze sind äufserst beständig und werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. (Das Baryumsalz wird nicht von Schwefelsäure, wohl aber von Sulfaten zerlegt.) Die Salze explodiren beim Erhitzen zum Theil heftig. — Dilitursäure ist an der intensiv gelben Farbe kenntlich, mit der sie sich in verdünnter Kalilauge löst. Sie giebt mit Ammoniaksalzen einen weifsen, mit $AgNO_3$ einen citronengelben Niederschlag und mit $FeSO_4$ eine aus weifsen Nadeln bestehende Fällung.

Salze: BAEYER, *A.* 127, 214. — $NH_4.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Krystallen und Blättchen. — $Na.C_4H_2N_3O_5 + 2H_2O$. — $K.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnteren Lösungen in Würfeln ab. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $K_2.C_4HN_3O_5$. Wird durch Fällen einer Lösung von Nitrobarbitursäure in Kali mit Alkohol erhalten (SCHLIEPER). — Gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol und koncentrirter Kalilauge. Geht, beim Lösen in Wasser, zum Theil in das Salz $K.C_4H_2N_3O_5$ über. Verpufft beim Uebergiefsen mit Vitriolöl. Hinterlässt, beim

Glühen, Kaliumcyanat und Kohle. — $Ca(C_4H_2N_3O_5)_2 + 4H_2O$. — $C_4H_2N_3O_5.BaCl + H_2O$. Wird beim Vermischen einer heifsen Dilitursäurelösung mit $BaCl_2$ in gypsähnlichen Zwillingskrystallen erhalten. — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_2 + 8H_2O$. Weifse Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, wird von verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt. — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_3 + 9H_2O$. Kleine, hellgelbe Warzen. Explodirt oberhalb 120°. — $Cu(C_4H_2N_3O_5)_2 + 6H_2O$. Blassgrünlicher Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $Ag.C_4H_2N_3O_5 + H_2O$. Nadeln oder Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ag.C_4N_3O_5$. Fällt beim Versetzen von Dilitursäure mit überschüssigem Silberacetat als citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus.

Nitrosobarbitursäure (Violursäure) $C_4H_3N_3O_4 + H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C:N.OH + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf Hydurilsäure (BAEYER, *A.* 127, 200). I. $C_8H_6N_4O_6 + KNO_2 + 2HNO_2 = C_4H_2N_3O_4.K + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 2NO + 2H_2O$. — II. $C_8H_6N_4O_6 + HNO_3 = C_4H_3N_3O_4 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$. Des Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Barbitursäure mit Kaliumnitrit (BAEYER, *A.* 130, 140). Beim Erhitzen von Dilitursäure mit Glycerin oder durch Erwärmen von dilitursaurem Eisen mit Cyankaliumlösung (BAEYER). Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 16, 1133). $C_4H_2N_2O_4 + NH_3O = C_4H_3N_3O_4 + H_2O$. Entsteht auch aus Alloxantin und $NH_3O.HCl$ (PELLIZZARI, *G.* 17, 258). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. Glänzende, trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG, *A.* 127, 202; NEGRI, *G.* 17, 259). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol. Giebt, beim Erwärmen mit Chlorkalk, Chlorpikrin. Beim Eintragen von Brom in eine koncentrirte Violursäurelösung entweichen Dämpfe von salpetriger Säure, und es scheidet sich Dibrombarbitursäure ab. Wird von Salpetersäure zu Nitrobarbitursäure oxydirt. Wird von H_2S oder HJ zu Uramil reducirt. Mit Ammoniumsulfit entsteht thionursaures Ammoniak. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) auf 100°, in CO_2, NH_3 und Nitrosomalonsäure (BAEYER, *A.* 131, 292). Giebt, mit Eisenvitriolöl eine tiefkönigsblaue Färbung. Spaltet, beim Erwärmen mit koncentrirter HCl, Hydroxylamin ab. — Einbasische Säure; zerlegt Acetate. Die Salze sind meist schön gefärbt. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dunkelblaue Prismen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blaue Prismen oder Blätter. Löst sich in heifsem Wasser viel leichter als in kaltem, mit veilchenblauer Farbe. Trägt man das Salz in heifse koncentrirte Salzsäure ein, so krystallisirt ein farbloses Salz $2(C_4H_3N_3O_4.KCl) + HCl + 6H_2O$ in Prismen. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Purpurrothe Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rothe quadratische Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, rothe Krystalle. — $Ag.\bar{A}$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849).

Nitrosonitrobarbitursäure (Violantin) $C_8H_6N_6O_9 + 4H_2O = C_4H_3N_3O_5.C_4H_3N_3O_4 + 4H_2O$. *B.* Durch Vermischen der heifsen koncentrirten Lösungen von Nitroso- und Nitrobarbitursäure; durch Erwärmen von Hydurilsäure mit schwacher Salpetersäure (BAEYER, *A.* 127, 223). — Gelblichweifses, körnig-krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Violursäure und Dilitursäure, lässt sich aber unzersetzt aus Eisessig oder Alkohol (von 50%) umkrystallisiren. Zersetzt sich bei 120°. Unlöslich in Aether. Durch H_2S wird Violantin in Dilitursäure und Uramil zerlegt; mit HJ entsteht nur Uramil. Färbt sich mit Ammoniak blau. Giebt mit Magnesiumacetat einen blauen, krystallinischen Niederschlag (Violantinmagnesium?); Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag von nitrobarbitursaurem Kupfer, während mit Kupferacetat ein amorpher, olivengrüner Niederschlag (Violantinkupfer) ausfällt. Durch Salze zerfällt das Violantin meist in seine Bestandtheile; mit Kaliumacetat z. B. entsteht eine Fällung von saurem dilitursauren Kalium, während sich später violursaures Kalium ausscheidet.

Aminobarbitursäure (Uramil, Murexan) $C_4H_5N_3O_3 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 310). $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 + HCl$. Beim Kochen von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure (LIEBIG, WÖHLER). $C_4H_4N_3SO_6.NH_4 + HCl + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + NH_4Cl + H_2SO_4$. Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrobarbitursäure mit HJ (BAEYER, *A.* 127, 223). Murexid (s. d.) zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Alloxan (LIEBIG, WÖHLER), NH_3 und Uramil (BEILSTEIN, *A.* 107, 183). — *D.* Man erhitzt eine Lösung von thionursaurem Ammoniak mit HCl zum Kochen. — Seideglänzende Nadeln. Molek.-Verbrennungswärme = 379 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 307). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; beim Kochen mit koncentrirter Schwefelsäure und Wasser entsteht Uramilsäure. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Alloxan oxydirt. Liefert, beim Erhitzen mit Brom, Bromaminobarbitursäure.

Löst sich unzersetzt in verdünnter kalter Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3. Bei längerem Kochen mit Ammoniak, bei Luftzutritt, geht Uramil in Murexid über; rascher erfolgt diese Oxydation beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Ammoniak. Verbindet sich mit Kaliumcyanat zu pseudoharnsaurem Kalium.

Bromaminobarbitursäure (?) $C_4H_4BrN_3O_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Uramil mit 6 Thln. Brom auf 85° (E. MULDER, *B.* 14, 1060). — Orangeroth. Unlöslich in $CHCl_3$ und Aether; wird von Wasser und Alkohol zersetzt. Schwefelwasserstoff scheidet HBr ab.

Rhodanbarbitursäure $C_5H_3N_3SO_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH.SCN$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure mit einer alkoholischen Rhodankaliumlösung (TRZCIŃSKI, *B.* 16, 1058). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + KSCN = C_5H_2N_3SO_3.K + Br_2$. Man setzt so lange Rhodankalium hinzu, bis die Lösung durch Eisenchlorid geröthet wird, filtrirt dann ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, trocknet ihn an der Luft und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um. — Die freie Säure existirt nicht. Beim Versetzen einer koncentrirten Lösung der Salze mit HCl entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der schon, bei gelindem Erwärmen mit Wasser, in Thiodialursäure $C_4H_4N_2SO_3$, HCN, HSCN u. s. w. zerfällt. Auch beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit verdünnter Kalilauge tritt Spaltung in NH_3 und Thiodialursäure ein. Aus der koncentrirten Lösung des Kaliumsalzes wird durch Weinsäure kein Weinstein gefällt. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium wird Rhodanammonium gebildet. — $NH_4.C_5H_2N_3SO_3$. *D.* und Verhalten wie beim Kaliumsalz (s. o.). — $K.C_5H_2N_3SO_3$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_2N_3SO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

ab-Dimethylbarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_3H_2O_2$. *B.* Beim Vermischen des Rohproduktes der Einwirkung von PCl_5 auf Malonsaure mit Dimethylharnstoff; aus Cyanacetylchlorid ($CN.CH_2.COCl$) und Dimethylharnstoff, neben Cyanacetyldimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sublimirbar. Brom wirkt substituirend.

Dimethyldibrombarbitursäure $C_6H_6Br_2N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_3Br_2O_2$. *B.* Aus ab-Dimethylbarbitursäure und Bromwasser (MULDER, *B.* 12, 467). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 175—180°.

Thiobarbitursäure $C_4H_4N_2SO_2 = CS\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Das Natriumsalz $C_4H_3N_2SO_2.Na$ scheidet sich aus beim Eingiefsen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Thioharnstoff in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 456). — Die freie Säure krystallisirt (aus Wasser) in flachen, sechsseitigen Blättern, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. — $Na.C_4H_3N_2S$. Rhombische, flache Platten (aus Wasser).

Acetylbarbitursäure $C_6H_6N_2O_4 = CO(NH.CO)_2.CH.CO.CH_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Barbitursäure aus Malonsäure, Harnstoff und $POCl_3$. Unterscheidet sich von der Barbitursäure durch geringere Löslichkeit in Wasser (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845). $C_4H_4N_2O_3$ (Barbitursäure) + $C_3H_4O_4$ (Malonsäure) = $C_6H_6N_2O_4 + CO_2 + H_2O$. — Pulver; löslich in kochendem Wasser. Liefert mit Bromwasser, schon in der Kälte, Dibrombarbitursäure.

Oxalylmalondiureïd $C_7H_4N_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Entsteht, neben Barbitursäure, beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 290). Fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser aus. — Glänzende Krystalle. Verliert bei 105° $1H_2O$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Parabansäure und Barbitursäure.

Uramilsäure $C_8H_9N_5O_7$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Uramil mit Schwefelsäure und Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). — *D.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von thionursaurem Ammoniak mit wenig Schwefelsäure und verdampft bei gelinder Wärme. Bei zu viel Schwefelsäure wird keine Uramilsäure erhalten, bei zu wenig Schwefelsäure scheidet sich zunächst saures thionursaures Ammoniak ab. — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Geht, beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, in Nitrobarbitursäure über. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kalk und Barytsalzen, dicke, weisse Niederschläge, die in viel Wasser verschwinden. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen voluminösen, weifsen Niederschlag $C_8H_5N_5O_7.Ag_4$ (?).

Thionursäure (Sulfaminbarbitursäure) $C_4H_5N_3SO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH.NH.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Versetzen von Alloxan mit Ammoniumsulfit (LIEBIG,

Wöhler, *A.* 26, 268). $C_4H_2N_2O_4 + SO_2 + 3NH_3 = C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2$. Beim Erwärmen von Nitrosobarbitursäure mit Ammoniumsulfit (Baeyer, *A.* 127, 210). — *D.* des Ammoniaksalzes. Man versetzt Ammoniumsulfit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, giebt Alloxanlösung hinzu, erhitzt langsam zum Kochen und erhält $^1/_2$ Stunde lang im Sieden (L., W.). — Die freie Säure, aus dem Bleisalze mit H_2S erhalten, bildet eine undeutlich-krystallinische Masse, die stark sauer reagirt. Hält $1^1/_2 H_2O$ (Matignon, *A. ch.* [6] 28, 311). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Neutralisationswärme: Matignon. Sie zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Uramil und Schwefelsäure. Das Ammoniaksalz reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung.

Salze: Liebig, Wöhler: Matignon, *A. ch.* [6] 28, 311. — $NH_4.C_4H_4N_3SO_6$. Seideglänzende Nadeln (M.). — $(NH_4)_2.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Vierseitige Tafeln und Blättchen. Das trockene Salz zerfällt bei 200° in Ammoniumsulfat und Xanthinin. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,78 Thle. und bei 100° 33,9 Thle. wasserhaltigen Salzes. Molek.-Verbrennungswärme = 528,4 Cal. (M.). — $Na.C_4H_4N_3SO_6$. Seideglänzende Nadeln (M.). — $Na_2.C_4H_3N_3SO_6 + 5^1/_2(?)H_2O$ (M.). — $K.C_4H_4N_3SO_6 + H_2O$. Blättchen. — $K_2.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 18° in 2877 Thln. und bei Siedehitze in 40 Thln. Wasser (M.). — $Ca.C_4H_3N_3SO_6$. Feine, kurze Prismen. — $Pb.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Wird aus der heifsen Auflösung des Ammoniaksalzes, durch Bleizucker, als gelatinöser Niederschlag gefällt, der beim Erkalten in feine Nadeln übergeht.

Xanthinin $C_4H_3N_3O_2$. *B.* Beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak über freiem Feuer bis zur Verkohlung (Finck, *A.* 132, 298). $C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2 = C_4H_3N_3O_2 = (NH_4)_2SO_4$. Beim Erhitzen von Pseudoharnsäure mit Vitriolöl auf 150° (Grimaux, *Bl.* 31, 536). $C_5H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_2 + CO_2 + NH_3$. — Weifses Pulver, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 4000 Thln. kochenden Wassers (F.). Wird beim Kochen mit starker Salpetersäure nicht angegriffen und nicht gelöst. Löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Leicht und unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Bildet mit Schwefelsäure eine blättrige Verbindung, welche durch Wasser total zerlegt wird. Bildet mit den Erden gelbe, unlösliche Verbindungen. Die Lösung in schwachem Ammoniak fluorescirt blau wie Chininlösung (charakteristische Reaktion) (Grimaux). — $C_4H_3N_3O_2.Ag_2O$. Wird beim Fällen der ammoniakalischen Xanthininlösung mit $AgNO_3$ als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht in Wasser oder NH_3 löst.

Dibarbitursäure $C_8H_6N_4O_5 = CO(NH.CO)_2.C:C(NH.CO)_2.CH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen gleicher Theile Barbitursäure und Glycerin auf 150° entsteht dibarbitursaures Ammoniak (Baeyer, *A.* 130, 145). $2C_4H_4N_2O_3 = C_8H_6N_4O_5 + H_2O$. — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Säure geht, beim Behandeln mit Bromwasser, bald in Dibromdibarbitursäure über. Zweibasische Säure; die sauren Salze sind meist amorph und in Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Alkohol gefällt. — $NH_4.C_8H_5N_4O_5$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in NH_3 und daraus durch Essigsäure fällbar. — $Na_2.C_8H_4N_4O_5 + 2H_2O$. — $K.C_8H_5N_4O_5 + xH_2O$. Gelatinöser Niederschlag; nach dem Trocknen amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Dibromdibarbitursäure $C_8H_4Br_2N_4O_5 + H_2O$. *B.* Dibarbitursäure wandelt sich, beim Behandeln mit Wasser und Brom, in kurzer Zeit in die Verbindung $C_8H_4Br_2N_4O_5.HBr$ um, welche an heifses Wasser oder Alkohol die Bromwasserstoffsäure abgiebt (Baeyer). — Farblose, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von HJ zu Dibarbitursäure reducirt. — $C_8H_4Br_2N_4O_5.HBr$. Gelbe Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Entsteht auch beim Uebergiefsen von Dibarbitursäure mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure.

Malobiursäure (Malonylbiuret) $C_5H_5N_3O_4 = CO(NH.CO)_2.CH.CO.NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf 150—170° (Baeyer, *A.* 135, 312). $C_4H_4N_2O_3 + CH_4N_2O = C_5H_4N_3O_4.NH_4$. Beim Kochen von Cyanuromalsäure mit Salzsäure (Nencki, *B.* 5, 888). $C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH$. — Wird aus den Salzen als körniger Niederschlag gefällt, kann aber durch anhaltendes Reinigen krystallisirt (in Nadeln) erhalten werden. Geht, beim Erhitzen mit Salpetersäure, in Nitrobarbitursäure über. Mit Brom und Wasser entsteht Dibrombarbitursäure. — $K.C_5H_4N_3O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. Löslich in 6 Thln. heifsem Wasser, schwer in kaltem (N.).

Cyanuromalsäure $C_6H_6N_4O_4$. *B.* Beim Auflösen von Barbitursäurecyanid in Kalilauge (Nencki, *B.* 5, 887). $C_4H_4N_2O_3(CN)_2 + H_2O = C_6H_6N_4O_4$. — Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon an der Luft, rasch durch Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure. — $K.C_6H_5N_4O_4$. Nadeln.

3. Amide der Säuren $C_4H_6O_4$.

Succinaminsäure, Aethanamidsäure $C_4H_7NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Succinimid mit der äquivalenten Menge Baryt (TEUCHERT, *A.* 134, 136). Die Lösung wird im Exsiccator koncentrirt und dann mit Alkohol erst Baryumsuccinat und dann succinaminsaures Baryum gefällt. MENSCHUTKIN (*A.* 162, 175) kocht (fünf Minuten lang) Succinimid mit Kalkmilch, filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, dampft ein und fällt die koncentrirte kalte Lösung mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt Bleiglätte (TEUCHERT). Beim Erwärmen von 1 Thl. α-Nitrosoglutarsäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 100° (WOLFF, *A.* 260, 114). $CO_2H.C_2H_4.C(N.OH).CO_2H = C_4H_7NO_3 + CO_2$. Beim Erhitzen von Nitrosoglutarsäure für sich (SERDA, WIEDEMANN, *B.* 23, 3285).

Salze: TEUCHERT. Die Salze zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser. — $K.\bar{A}$. Aeufserst hygroskopische, blätterig krystallinische Masse (LANDSBERG, *A.* 215, 201). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (LANDSBERG). — $Ca.\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht löslich und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Wird durch Alkohol als Pulver oder in Nadeln gefällt (MENSCHUTKIN). — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. *D.* Man kocht Succinimid mit Bleiglätte und Wasser, fällt mit CO_2, filtrirt und fällt mit absolutem Alkohol. — Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, scheidet sich beim Stehen in rhombischen Säulen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Methylsuccinaminsäure $C_5H_9NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.CH_3 \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 6—12stündigem Erhitzen auf 100° von γ-Nitrosovaleriansäure mit Vitriolöl (BREDT, BOEDDINGHOUS, *A.* 251, 319). — Krystalle. Spaltet sich beim Erhitzen in Methylsuccinimid und Wasser.

Aethylsuccinaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.C_2H_5 \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man erhält das Baryumsalz beim Erwärmen von Aethylsuccinimid mit Barytwasser. — $Ba(C_6H_{10}NO_3)_2$. Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92).

Aethylendisuccinaminsäure $C_{10}H_{16}N_2O_6 = C_2H_4(NH.CO.C_2H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 22,4 g Aethylendisuccinimid $C_2H_4(N.C_4H_4O_2)_2$ mit 20 g Barythydrat und Wasser (MASON, *Soc.* 55, 12). — Grofse, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 184—185°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Geht, durch Erwärmen mit säurehaltigem Wasser, sehr leicht in Aethylendisuccinimid über. — $Ca.C_{10}H_{14}N_2O_6 + 3H_2O$. Grofse Prismen. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag.

Dibromsuccinaminsäure $C_4H_5Br_2NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Dibrombernsteinsäuremonoäthylester fällt das Ammoniaksalz der Dibromsuccinaminsäure nieder (CLAUS, *B.* 15, 1845). Dasselbe löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in eisblumenartigen Formen. Verdünnte Salzsäure scheidet aus dem Salze sofort Dibrombernsteinsäure aus.

Dieselbe (?) Dibromsuccinaminsäure entsteht beim Stehenlassen einer Eisessigsäurelösung von Fumaraminsäure mit Brom (MICHAËL, WING, *Am.* 6, 421). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in NH_3 und Dibrombernsteinsäure.

3,3-Dijodsuccinaminsäure $C_4H_5J_2NO_3$. **Aethylester** $C_6H_9J_2NO_3 = NH_2.CO.CJ_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazosuccinaminsäureäthylester (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2462). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° dunkelorange, erweicht bei 128° und schmilzt bei 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindungen $C_4H_8N_2O_3 = CO_2H.C_2H_3(NH_2).CO.NH_2$. a. ***Links-Asparagin (Aminosuccinaminsäure)*** $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$. *V.* In sehr vielen Pflanzen, im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwickelungszuständen. Es entsteht aus den Albuminaten und geht später wieder in diese über. Asparagin wurde beobachtet in den Spargeln (Asparagus officinalis) (VAUQUELIN, ROBIQUET), Wicken, Süfsholzwurzel, Althäawurzel, süfsen Mandeln (0,4% PORTES, *B.* 9, 1934), Runkelrüben (DUBRUNFAUT, *J. pr.* 53, 508); besonders viel in den Keimpflanzen der Papilionaceen. In destillirtem Wasser gezogene, 10—12 cm lange Lupinenkeimlinge enthielten gegen 25% der Trockensubstanz an Asparagin (SCHULZE, UMLAUFT, *Jahresb. d. Agrikulturchem.* 1875, 144). Besonders reich an Asparagin (bis zu 30% der Trockensubstanz) sind Keimlinge von gelben Lupinen, die etwa zehn Tage im Dunkeln und dann einige Wochen bei beschränktem

Lichtzutritt vegitiren. Es findet sich am reichlichsten in den Axenorganen der Keimlinge (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 340). — *B.* Aus Asparaginsäuremonoäthylester und konc. NH_3 (SCHAAL, *A.* 157, 25). Rechts- und Linksasparagin entstehen beim Erhitzen von β-Asparaginsäuremonoäthylester $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem NH_3 auf 100° (PIUTTI, *G.* 18, 460). — *D.* Althäawurzel oder Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica) (GORUP, *A.* 125, 291) wird mit Wasser ausgekocht, der koncentrirte Auszug dialysirt (BUCHNER, *J.* 1862, 310) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. — Man lässt Wicken, Erbsen, Bohnen u. s. w. (auf feuchtem Sand) keimen, presst aus und verdampft den aufgekochten und filtrirten Saft (PIRIA, *A.* 68, 343). Zur Abscheidung des Asparagins benutzt man seine Fällbarkeit durch $Hg(NO_3)_2$ (SCHULZE, *B.* 15, 2855). — Grofse, rhombische (linkshemiëdrische) Krystalle. Spec. Gew. = 1,552 (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,548 bei 4° (PIUTTI, *G.* 18, 477). Geschmacklos. Molek.-Verbrennungswärme = 448,4 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226); = 463,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Dreht, in wässeriger oder alkalischer Lösung, die Polarisationsebene des Lichtes nach links, in saurer Lösung nach rechts (PASTEUR, *A. ch.* [2] 31, 67). In salzsaurer Lösung (von 10 Volumprocenten) wurde für die Natriumlinie — + 37° 27′ gefunden, für die Lösung in Wasser = — 6° 14′ (CHAMPION, PELLET, *B.* 9, 724). Einfluss von NaOH, KCl und H_2SO_4 auf das Drehungsvermögen des Asparagins: BECKER, *B.* 14, 1031. Bei Zusatz von Essigsäure nimmt das Drehungsvermögen nach links ab, wird durch steigende Mengen von Essigsäure = 0 und dann nach rechts (B.). Molekularbrechungsvermögen = 57,06 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 354). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 483. — Verbindet sich mit Basen (wie eine einbasische Säure), mit Säuren und Salzen. Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Asparaginsäure. Verhalten des Asparagins gegen Wasser, Kalk und verdünnter Schwefelsäure: B. SCHULZE, *J. Th.* 1883, 72. Wird von kalter verdünnter Natronlauge schneller zerlegt, als von verdünnter HCl (BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [6] 11, 322). Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Bei der Gährung des rohen Asparagins entsteht bernsteinsaures Ammoniak (PIRIA), ebenso bei der Gährung von reinem Asparagin mit faulem Käse (DESSAIGNES, *J.* 1850, 414). Brom wirkt auf, in Wasser vertheiltes, Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromacetamid, CO_2, HBr, NH_4Br und eine bei 105—110° schmelzende Substanz (GUARESCHI, *J.* 1876, 776). Geht, beim Kochen mit Methyljodid, KOH und Holzgeist, in Fumaraminsäure über. Aethyljodid wirkt in anderer Weise ein (MICHAEL, WING, *Am.* 6, 422).

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirten Asparagins löst sich

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Thln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUARESCHI). 1 Thl. wasserfreies Asparagin löst sich bei 10° in 82 Thln. und bei 20° in 47 Thln. H_2O; spec. Gew. der wässerigen Lösungen: BECKER, *B.* 14, 1030. Löst sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol.

Nachweis des Asparagins in Pflanzensäften: E. SCHULZE, *Fr.* 22, 325.

Quantitative Bestimmung. Man kocht die in 100 ccm Wasser gelöste Substanz (50—300 mg Asparagin enthaltend) mit 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang und bestimmt den gebildeten Salmiak volumetrisch im Azotometer. Man überzeugt sich vorher, ob und wie viel Gas dieselbe Lösung mit Natriumhypobromit entwickelt, vor dem Kochen mit Salzsäure (SACHSSE, *J. pr.* [2] 6, 118). Oder man zerlegt mit Salzsäure, verdunstet zur Trockene, kocht den Rückstand mit $SrCO_3$ und fällt die koncentrirte Lösung mit Kupferacetat. Der nach 12—24stündigem Stehen in der Kälte filtrirte Niederschlag wird durch salpetrige Säure (rauchende Salpetersäure und Wasser) zerlegt und der frei werdende Stickstoff gemessen (SACHSSE, *Chem. d. Farbstoffe*, 1877, S. 264). Man kocht die Substanz zwei Stunden lang mit 7½—10 Volumprocenten koncentrirter Salzsäure, zerlegt den gebildeten Salmiak durch MgO und bestimmt das entwickelte Ammoniak titrimetrisch. 1 Mol. NH_3 entspricht 1 Mol. Asparagin (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 31, 245).

Verbindungen: DESSAIGNES, *A.* 82, 237. — $2C_4H_8N_2O_3 + HCl$. *B.* Beim Ueberleiten von HCl über wasserfreies Asparagin. — $C_4H_8N_2O_3.HCl$. *B.* Aus wasserhaltigem Asparagin und HCl-Gas, oder durch Lösen von Asparagin in (1 Mol.) Salzsäure und Fällen mit Weingeist.

$Ca(C_4H_7N_2O_3)_2$. Amorph. — $Zn(C_4H_7N_2O_3)_2$ (DESSAIGNES, CHAUTARD). $Cd(C_4H_7N_2O_3)_2$. Prismen. — $Hg.C_4H_6N_2O_3$ (?). — $C_4H_8N_2O_3 + 2HgCl_2$. — $Cu(C_4H_7N_2O_3)_2$. Blauer Niederschlag. Entsteht beim Fällen von Asparagin mit Kupferacetat. Fast unlöslich in kaltem Wasser (PIRIA). — $Ag.C_4H_7NO_3$. — $C_4H_8N_2O_3.2AgNO_3$ (D., CH.). — Rechtsweinsaures Asparagin krystallisirt leicht (Unterschied von Linksweinsäure) (PASTEUR, *J.* 1853, 419).

b. ***Rechts-Asparagin.*** *B.* Findet sich, neben gewöhnlichem Links-Asparagin, in Wickenkeimlingen (PIUTTI, *G.* 17, 182). Entsteht, neben Links-Asparagin, aus Asparaginsäureäthylester und NH_3 (PIUTTI, *G.* 17, 126, 187). Krystallisirt in rhombischen, rechtshemiëdrischen Krystallen, welche das Spiegelbild der Links-Asparaginkrystalle sind. Gleicht ganz dem Links-Asparagin und verhält sich auch ganz wie dieses, besitzt aber einen süfsen Geschmack und ist, in wässeriger Lösung, rechtsdrehend. Spec. Gew. = 1,528 bei 4° (PIUTTI, *G.* 18, 477). In kaltem Wasser etwas leichter löslich als Links-Asparagin. Liefert ganz dieselben Derivate wie Asparagin; dieselben haben die gleichen Schmelzpunkte u. s. w., besitzen aber ein entgegengesetztes Drehungsvermögen.

c. ***Inaktives α-Asparagin*** $C_4H_8N_2O_3 + H_2O = NH_2.CO.CH(NH_2).CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Aminosuccinimid $C_4H_8N_2O_2$ oder Asparaginsäurediäthylester mit konc. wässerigem NH_3 auf 100° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 229; PIUTTI, *G.* 18, 474). Aus α-Asparaginsäuremonoäthylester $(CO_2.C_2H_5).CH(NH_2).CH_2.CO_2H$ und alkoholischem NH_3 bei 100—105° (PIUTTI, *G.* 18, 463). — Trikline (BRUGNATELLI, *G.* 18, 465) Tafeln. Zersetzt sich bei 213—215°, ohne zu schmelzen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Prismen. — $C_4H_8N_2O_3.HCl$. Zerfliefsliche, krystallinische Masse.

Methylasparagin (Methylaminosuccinaminsäure) $C_5H_{10}N_2O_3 + H_2O = NH_2.CO.CH(NH.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben wenig Methylasparaginsäureimid $C_5H_8N_2O_2$, bei der Einwirkung von wässerigem NH_3 auf Methylasparaginsäurediäthylester (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 427). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Hell-violettblaue Schuppen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191°. Mäfsig löslich in Wasser.

Dimethylasparagin (Methylaminomethylsuccinaminsäure) $C_6H_{12}N_2O_3 = NH(CH_3).CH\left\langle{CO.NH.CH_3 \atop CH_2.CO_2H}\right.$. *B.* Entsteht, neben dem Körper $C_6H_{10}N_2O_2$ (s. u.), bei mehrtägigem Digeriren einer wässerigen Lösung von Methylaminosuccindimethylamid $NH(CH_3).CH(CO.NH.CH_3).CH_2.CO.NH.CH_3$ auf dem Wasserbade (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 424). — Feine, glänzende Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 291°. Inaktiv. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblaue Warzen oder auch Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{12}N_2O_3.HNO_3 + H_2O$. Prismen.

Verbindung (Methylasparaginsäuremethylimid) (?) $C_6H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).CO.CH\left\langle{N(CH_3) \atop CH_2}\right\rangle CO$ (?). *B.* Siehe Dimethylasparagin $C_6H_{12}N_2O_3$ (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 425). Unterscheidet sich vom Dimethylasparagin durch die geringere Löslichkeit in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Methylamin und Methylasparaginsäure.

β-**Aethylasparagin** $C_6H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_5).CO.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus β-Asparaginsäure-β-Monoäthylester und Aethylamin bei 100° (PIUTTI, *G.* 18, 480). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 258—260°. Inaktiv. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaue, glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

β-**Allylasparagin** $C_7H_{12}N_2O_3 = NH(C_3H_5).CO.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Asparaginsäure-β-Monoäthylester und Allylamin (PIUTTI, *G.* 18, 482). — Perlmutterglänzende Schuppen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 258—261°. Wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Asparaginähnliche Substanz $C_8H_{16}N_3O_6$ in den Wickensamen: RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 7, 374.

Bernsteinsäureimid (Succinimid, Butanimid) $C_4H_5NO_2 + H_2O = {CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bernsteinsäureanhydrid (D'ARCET, *A.* 16, 215). Bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak oder beim Erhitzen von Succinamid auf 200° (FEHLING, *A.* 49, 196). — *D.* Bernsteinsaures Ammoniak wird möglichst rasch destillirt. — Tafelförmige, rhombische Oktaëder. Das wasserfreie Succinimid wird (aus trockenem Aceton) in Rhombenoktaëdern erhalten (BUNGE, *A. Spl.* 7, 118). Schmelzp.: 125—126° (ERLENMEYER, *Z.* 1869, 174). Siedep.: 287—288° (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). Molekulare Verbrennungswärme = 439,3 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 229). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 54. Löst sich reichlich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Barytwasser, in Succinaminsäure über, zerfällt aber beim Erhitzen damit in NH_3 und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Kalkmilch wird vorzugsweise nur Succinaminsäure gebildet. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, in Succinamid über (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 181). Liefert, bei der Destillation über Zinkstaub, Pyrrol C_4H_5N. Wird

von Alkohol und Natrium, in der Wärme, zu Pyrrolidin $NH.C_4H_8$ reducirt. Beim Einleiten von Chlor in Succinimid bei 160° entstehen Mono- und Dichlormaleïnsäureimid. Ebenso wirkt Brom; mit KBrO + Kalilauge entsteht aber β-Aminopropionsäure. Verhalten gegen PCl_5, HJ: BERNTHSEN, *B.* 13, 1048. Verhalten gegen trockenes Ammoniak: RUBZOW, *Ж.* 17, 277. Der Wasserstoff der NH-Gruppe kann durch Metalle (Ag, Hg) und Radikale vertreten werden.

Salze: LANDSBERG, *A.* 215, 200. — $Na.C_4H_4NO_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Nadeln. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Succinimidlösung mit (1 Mol.) alkoholischen Kalis und fällt mit Aether. — Scheidet sich wasserfrei als Pulver oder mit $\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen Nadeln ab. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Lässt man die wässerige Lösung des Salzes über H_2SO_4 verdunsten, so krystallisirt succinaminsaures Kalium aus. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Wird durch Fällen einer alkoholischen Succinimidlösung mit Baryumäthylat bereitet. Leicht löslich in Wasser. Versucht man, das Salz in wässerigen Lösungen darzustellen (aus Succinimidnatrium und Baryumacetat u. s. w.), so erhält man nur succinaminsaures Baryum. — $Hg(C_4H_4NO_2)_2$. Nadeln (DESSAIGNES, *A.* 82, 234), in Wasser aufserordentlich leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol (MENSCHUTKIN). — $C_4H_4NO_2.HgCl$. Krystallflitter, in Wasser leicht löslich (MENSCHUTKIN). — $C_4H_4NO_2.Hg.CN$ (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 93). — $3Cu(C_4H_4NO_2)_2 + Cu(OH)_2 + 9H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellblauer, voluminöser Niederschlag, erhalten aus dem Natriumsalz mit Kupferacetat, unter Zusatz von Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen auf 100° über in das Salz $Cu(C_4H_4NO_2)_2 + Cu(OH)_2 + 2H_2O$ (LANDSBERG). — $Ag.C_4H_4NO_2$. *D.* Man setzt $AgNO_3$ zu einer kochenden, alkoholischen, mit wenig NH_3 versetzten Lösung von Succinimid. — Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (LAURENT, GERHARDT). In wasserhaltigem Zustande $Ag.C_4H_4NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ erhält man es beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser (GERHARDT, LAURENT; TEUCHERT, *A.* 134, 150), aus Succinimid und Silberoxyd (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119) oder durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ (LANDSBERG). Es bildet sich stets in Gegenwart von mäfsig viel NH_3. Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4, wohl aber bei 80°. — Kleine Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Giebt mit Jod Jodsuccinimid und mit Succinylchlorid Trisuccinamid. Durch Aethyljodid wird Succinimid regenerirt. Löst sich sehr leicht in Ammoniak. Diese Lösung giebt, beim freiwilligen Verdunsten, Säulen von $Ag.C_4H_4NO_2 + NH_3$, die mit Kali, schon in der Kälte, Ammoniak entwickeln (LAURENT, GERHARDT).

Succinchlorimid $C_4H_4O_2.NCl$. *B.* Man versetzt eine wässerige Succinimidlösung mit überschüssiger Essigsäure und dann mit koncentrirter Chlorkalklösung (BENDER, *B.* 19, 2273). — Grofse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 148°. Durch HCl, Alkalien u. s. w. wird Succinimid regenerirt.

Succinbromimid $C_4H_4BrNO_2 = C_4H_4O_2.NBr$. *B.* Aus Succinimid und HBrO (oder $C_2H_3O.NHBr$) (SELIWANOW, *B.* 26, 425). Beim Eintröpfeln von 32 g Brom in eine eiskalt gehaltene Lösung von 20 g Succinimid und in 50 ccm H_2O und 8 g NaOH (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 215). — Kurze, tetragonale Prismen (aus Benzol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 172,5—178,5 (L., St.); 173—175° (S.). Schwer löslich in Benzol und Aether, leicht in Aceton, Essigäther und Essigsäure. Zerfällt, mit Wasser, in Succinimid und HBrO (S.). Mit Natriummethylat entstehen Succinimid und die Körper $C_{10}N_{16}N_2O_6$ und $C_6H_{11}NO_4$. Der Körper $C_{10}H_{16}N_2O_6$ schmilzt bei 65,5°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Von konc. HCl wird er, bei 100°, und ebenso durch Natriummethylat in Bernsteinsäure und die Verbindung $C_4H_6N_2O_2$ (Tafeln, schmilzt bei 272° unter Zersetzung, sehr schwer löslich in absol. Alkohol, Aether und $CHCl_3$) zerlegt. — Der Körper $C_6H_{11}NO_4$ entsteht, in gröfserer Menge, bei Anwendung von verd. Natriummethylat; er schmilzt bei 33,5°, löst sich schwer in Ligroïn, aber leicht in Wasser, Alkohol u. s. w.

Bromsuccinimid $C_4H_4BrNO_2 = \begin{matrix}CH_2.CO\\CHBr.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 120—130° von 5 g völlig entwässertem Succinimid mit 8 ccm einer Lösung von (1 Vol.) Brom in (2 Vol.) $CHCl_3$ (KUSSEROW, *A.* 252, 158). — Unbeständiges Oel.

Succinjodimid $C_4H_4O_2.NJ$. *B.* Aus Succinimidsilber und einer Lösung von Jod in Aceton (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119). — Quadratische Prismen, sehr leicht löslich in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit Silberoxyd Succinimidsilber. Entwickelt aus angesäuerter Jodkaliumlösung 2 At. Jod (SELIWANOW, *B.* 26, 986). $C_4H_4O_2.NJ + KJ + HCl + H_2O = C_4H_4O_2.NH + HJO + KJ + HCl = C_4H_4O_2.NH + KCl + J_2 + H_2O$.

Methylsuccinimid $C_5H_7NO_2 = C_4H_4O_2.N.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von bernsteinsaurem Methylamin (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92). Beim Erhitzen von Methylsuccin-

aminsäure (BREDT, BOEDDINGHOUS, *A.* 251, 320). — Monokline (FOCK, *A.* 251, 321) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 234°.

Aethylsuccinamid $C_6H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_2H_5$. *B.* Durch Destillation von saurem bernsteinsauren Aethylamin (MENSCHUTKIN). Durch Versetzen einer Lösung von Succinimidnatrium in absolutem Alkohol mit Aethyljodid (LANDSBERG, *A.* 215, 212). — Lange, lanzettförmige Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 234°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Liefert, bei der Destillation über Zinkstaub, Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$.

Succinimidäthyläther $C_6H_9NO_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von trockenem Succinimidsilber mit C_2H_5J (+ $CHCl_3$) (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 522). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 144—146° bei 20 mm. Scheidet an feuchter Luft Succinimid ab.

Propylsuccinimid $C_7H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_3H_7$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 15—16°. Siedep: 247—248°; 136—137° bei 27 mm (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 524).

Succinimidpropyläther $C_7H_{11}NO_2$. *B.* Bei fünfwöchentlichem Stehen von getrocknetem Succinimidsilber mit Propyljodid (+ $CHCl_3$) COMSTOCK, WHEELER). — Flüssig. Siedep.: 153—154° bei 19 mm.

Allylsuccinimid $C_7H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_3H_5$. Flüssig. Siedep.: 244—245° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,1543 bei 0°; = 1,0677 bei 100°/4°.

Aethylendisuccinimid $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_2H_4(N.C_4H_4O_2)_2$. *B.* Man erhitzt 60 g Bernsteinsäure mit 20 g Aethylendiaminhydrat und etwas Wasser, bis die Temperatur auf 195° gestiegen ist, und krystallisirt dann das Produkt aus 800 ccm um (MASON, *Soc.* 55, 11). — Dicke, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 250—251°; Siedep.: 395°. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 180° entsteht Aethylendiaminhydrobromid.

Propylendisuccinimid $C_{11}H_{14}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_3.CH \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! (N.C_4H_4O_2)_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 150—160° von (1 Mol.) Propylendiamin mit (2 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (STRACHE, *B.* 21, 2360). — Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 98—100°.

Succinimidoessigester $C_8H_{11}NO_4 = C_4H_4O_2.N.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Succinimid, Natriumäthylat und Chloressigsäureester (HALLER, ARTH, *J.* 1887, 1605). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 66,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Na.C_8H_{10}NO_4$. Gallertartig.

Aminosuccinimid (**Asparaginimid**) $C_4H_6N_2O_2 = \begin{matrix} NH_2.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} \!\!>\!\! NH$. *B.* Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 105—110° von 10 g Brombernsteinsäurediäthylester mit 40 g alkoholischem NH_3 (von 12%) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 173). Man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heifsem Wasser um. — Nadeln. Schwärzt sich gegen 250°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in NH_3 und inaktive Asparaginsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit wässerigem NH_3 auf 100°, in Asparagin um. Entsteht auch, in kleiner Menge, aus Fumarsäurediäthylester und alkoholischem NH_3 bei 100° (K., M., *G.* 17, 228). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Asparaginsäurediäthylester (aus inaktiver Säure bereitet) mit alkoholischem NH_3 (PIUTTI, *G.* 18, 473). — Zersetzt sich oberhalb 275° (P.).

Methylasparaginsäureimid $C_5H_8N_2O_2 = \begin{matrix} NH(CH_3).CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} \!\!>\!\! NH$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von wässerigem NH_3 auf Methylasparaginsäurediäthylester und scheidet sich zunächst aus (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 427). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235°.

Succinamid, Butandiamid $C_4H_8N_2O_2$. a. ***s-Succinamid*** $NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Bernsteinsäureester und wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FEHLING, *A.* 49, 196). — Nadeln. Schmelzp.: 242—243° (HENRY, *J.* 1885, 1333). Löslich in 220 Thln. Wasser von 15°, in 9 Thln. kochendem Wasser (FEHLING); löslich bei 9° in 160° Thln. Wasser (HENRY). Unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Succinimid. — $Hg.C_4H_6N_2O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 173).

ab-Dimethylsuccinamid $C_6H_{12}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 175° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol (FRANCHIMONT, *R.* 4, 201). Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von Methylnitrit und Bernsteinsäure.

s-Succintetramethylamid $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2H_4[CO.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Succinylchlorid in eine ätherische Lösung von Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 202). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Mit höchst koncentrirter Salpetersäure entstehen Nitrodimethylamin und Bernsteinsäure.

Trisuccinamid $C_{12}H_{12}N_2O_6 = (C_4H_4O_2)_3N_2$. *B.* Aus Succinimidsilber und Succinylchlorid (in ätherischer Lösung) (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 507). $C_4H_4O_2.Cl_2 + 2C_4H_4O_2NAg = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl$. — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinimid.

Methylaminosuccindimethylamid $C_7H_{15}N_3O_2 = \begin{matrix} CO.NH.CH_3 \\ CH_3.NH.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}O.NH.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester der Methylasparaginsäure, bei 8—12stündigem Erhitzen auf 105—110° von 12 g Maleïnsäurediäthylester oder Fumarsäurediäthylester mit einer alkoholischen Lösung (zu 33%) von Methylamin (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 422). Man vermischt das Produkt mit Aether und filtrirt ab, wobei das Dimethylamid $C_7H_{15}N_3O_2$ ungelöst bleibt. — Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt stark alkalisch. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Methylamin, Methylaminomethylsuccinaminsäure $C_6H_{12}N_2O_3$ und Methylasparaginsäuremethylamid $C_6H_{10}N_2O_2$.

Diaminosuccinamid $C_4H_{10}N_4O_2 = NH_2.CO.CH(NH_2).CH(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von Diaminobernsteinsäurediäthylester mit (2 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf 120° (CLAUS, HELPENSTEIN, *B.* 14, 625). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heißem Alkohol.

Iminosuccinaminsäureäthylester $C_6H_{10}N_2O_3 = NH\langle\begin{matrix} CH.CO.NH_2 \\ \dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von NH_3 in eine 60—70° warme alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäurediäthylester (LEHRFELD, *B.* 20, 1820; HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 645). — Lange Nadeln (aus warmem NH_3). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 116°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Unlöslich in CS_2 und Benzol. Wird von HCl leicht in NH_3 und Iminobernsteinsäuremonoäthylester zerlegt. Schmeckt süß.

Iminosuccinamid $C_4H_9N_3O_2 = NH\langle\begin{matrix} CH.CO.NH_2 \\ \dot{C}H.CO.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Entstand einmal beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem NH_3 auf 130° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 648). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Sehr unbeständig.

b. ***a-Succinamid*** $\begin{matrix} CH_2.C(NH_2)_2 \\ \diagdown \\ CH_2.CO.O \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben s-Succinamid, beim Eintröpfeln von Succinylchlorid in abgekühltes, koncentrirtes, wässeriges NH_3 (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 324). Man filtrirt das gefällte s-Succinamid ab, verdunstet das Filtrat im Vakuum, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt die Lösung durch Aether. Der ölige Niederschlag erstarrt nach einigen Wochen zu Warzen. — Schmilzt gegen 90°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Wird von Säuren in NH_3 und Bernsteinsäure zerlegt. — $Ag.C_4H_4NO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung von α-Succinamid mit $AgNO_3$.

Succinursäure (**Succincarbaminsäure, Ureïdbutansäure**) $C_5H_8N_2O_4 = NH_2.CO.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Bernsteinsäureanhydrid auf 120—130° (PIKE, *B.* 6, 1104). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 203—205°; bei längerem Erhitzen auf 195° tritt Schmelzung und totale Zersetzung ein. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 375. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heißem Wasser und in Eisessig. In jedem Verhältniss und unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Succinylharnstoff, Butandioylureïd $C_5H_6N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix} NH.CO.CH_2 \\ NH.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. Die Alkylderivate dieser Verbindung entstehen durch direkte Vereinigung von Alkylcarbonimiden mit Succinimid (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 204). $CO.N.CH_3 + NH.C_4H_4O_2 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$.

Methylsuccinylharnstoff $C_6H_8N_2O_3 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$. Methylcarbonimid verbindet sich äußerst heftig mit Succinimid. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 147—148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verbindet sich (bei 100°) mit Ammoniak.

Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}N_3O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *B.* Aus Methylsuccinylharnstoff $CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (Menschutkin, *A.* 178, 210). — Blättchen. Schmelzp.: 205—207°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Aethylsuccinursäure $C_7H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Aethylsuccinylharnstoff mit $^1/_3$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) (Menschutkin). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5—167°. Zerfällt bei 180—200° in Succinimid, Wasser und Aethylcarbonimid. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. — $Ag.C_7H_{11}N_2O_4$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen oder Nadeln.

Aethylsuccinylharnstoff $C_7H_{10}N_2O_3 = CO(N_2H.C_2H_5)C_4H_4O_2$. *B.* Bei 1—2stündigem Erhitzen von Succinimid mit Aethylcarbonimid. — Krystallisirt (aus Alkohol) in kleinen, irisirenden Blättchen, die zu dünnen Rhomben anwachsen. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Erhitzen auf 150—160°, in Succinimid und Aethylcarbonimid. Geht, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Aethylsuccinursäure über.

Amid $C_7H_{13}N_3O_3 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *B.* Aus Aethylsuccinylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei 100° (Menschutkin). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Succinyldiharnstoff $C_6H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_4H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Harnstoff mit (etwas mehr als 1 Mol.) Succinylchlorid auf 60—70° (Conrad, *J. pr.* [2] 9, 301). — Farbloses Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Löslich in kalter koncentrirter Kalilauge.

Amidosuccinursäure $C_5H_9N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2.CH\langle^{NH.CO.NH_2}_{CO_2H}$. *D.* Man verdunstet eine Lösung von Asparagin und Kaliumcyanat zum Syrup, löst denselben in wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) (Guareschi, *B.* 10, 1747). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 137—138°, dabei in Malylureïd übergehend. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 5,4 Thle. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Malylureïdsäure.

Malylureïdsäure $C_5H_6N_2O_4 = CO_2H.CH_2.CH\langle^{NH.CO}_{CO.NH}$ (?). *B.* Beim Kochen von Malylureïd (Grimaux) oder Amidosuccinursäure (Guareschi) mit Salzsäure. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Asparaginsäure mit (1 Thl.) Harnstoff auf 125—130° (Guareschi, *J.* 1876, 752). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen die Verbindungen: $C_9H_6Br_6N_4O_6$, $C_9H_4Br_4N_4O_5$, $C_9H_6Br_2N_4O_5$, $C_8H_5BrN_4O_4$, $C_4H_4Br_2N_2O_3$ (Grimaux). — $Ba(C_5H_5N_2O_4)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver (Grimaux). Hält $4H_2O$ (Guareschi).

Malylureïd $C_5H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.CH\langle^{NH.CO}_{CO.NH}$ (?). *B.* Durch 12stündiges Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Asparagin auf 125° (Grimaux, *A. ch.* [5] 11, 400). Beim Schmelzen von Amidosuccinursäure (Guareschi, *B.* 10, 1748). — Spitze Rhomboëder (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 230—235°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Thln. Wasser bei 100°. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_3 und Malylureïdsäure.

Hexabrommalolakturil $C_9H_6Br_6N_4O_6$. *D.* Man erhitzt 24 Stunden lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom auf 100° (Grimaux). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, löslich in 35 Thln. siedenden Wassers. Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Alkalien bewirken sofort Zerlegung in Bromoform, HBr, Oxalsäure u. s. w.

Verbindung $C_9H_4Br_4N_4O_5$. *B.* Entsteht, neben Hexabrommalolakturil, beim Erhitzen von Malylureïdsäure mit Wasser und Brom (Grimaux). Entsteht auch bei längerem Erhitzen der Hexabromverbindung mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Malylureïdsäure mit 3 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Man filtrirt das gebildete Hexabrommalolakturil ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in viel kochendem Wasser gelöst. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Löslich in 400 Thln. siedenden Wassers. Geht, beim Erhitzen mit Brom und Wasser, in Hexabrommalolakturil über. Giebt beim Behandeln

mit Kali weder Bromoform, noch Oxalsäure. Barytwasser erzeugt, bei gelindem Erwärmen, ein violettes Salz.

Verbindung $C_9H_6Br_2N_4O_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom auf 100° (GRIMAUX). — Gelbe, kleine Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser. Geht, beim Erhitzen mit Brom und Wasser, in Hexabrommalolakturil über.

Verbindung $C_8H_5BrN_4O_4$. *B.* Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100° (GRIMAUX). Der Röhreninhalt wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen und dann in dem 400fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Körper $C_9H_4Br_4N_4O_5$ ab und verdampft auf $^1/_8$. — Blättchen. Zersetzt sich bei 142°, ohne zu schmelzen. Löslich in 15—20 Thln. siedenden Wassers; etwas löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Brom und Wasser, in Hydrodibrommalonylharnstoff über.

Hydrodibrommalonylharnstoff $C_4H_4Br_2N_2O_3 = CO\langle\begin{matrix}NH.CH(OH)\\NH-CO-\end{matrix}\rangle CBr_2$ (?). *D.* Man erhitzt drei Tage lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 5 Thln. Brom auf 100°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in 5 Thln. siedenden Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten auf 70°, vom Hexabrommalolakturil abfiltrirt (GRIMAUX). — Hexagonale Tafeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser und in 4—5 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150°. Giebt, bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser, eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weifsen Niederschlag übergeht. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünntem Ammoniak tritt, unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, eine intensiv purpurrothe Färbung ein. Die Lösung verhält sich wie eine Murexidlösung und hält vielleicht isoalloxansaures Salz.

Verbindung $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von 2 Thln. des Körpers $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ (s. Aminobernsteinsäure S. 1211) mit 1 Thl. Harnstoff auf 125 bis 130° (GRIMAUX, *Bl.* 38, 68). $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 2CH_4N_2O + 6H_2O = C_{34}H_{40}N_{10}O_{25} + 2NH_3$. — Amorph, gummiartig. Gleicht ganz den Albuminaten. Löst sich in Wasser und wird aus dieser Lösung, durch verdünnte Essigsäure, als eine dicke Gallerte gefällt. Wird auch durch Mineralsäuren gefällt, der Niederschlag löst sich aber in einem Ueberschusse der Säure. Wird auch durch Alkalisalze, Metallsalze und Tannin gallertartig gefällt. Versetzt man die Lösung mit Kali oder Natron, so wird sie durch Säuren oder Salze nicht gefällt; giebt man aber Ammoniumsulfat hinzu, so wird sie durch Essigsäure gefällt. Wird die (durch Dialyse gereinigte) Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so hinterbleibt die Verbindung in wasserlöslicher Form. Durch Abdampfen im Wasserbade oder Trocknen der gelatinösen Niederschläge bei 100° verliert die Verbindung die Löslichkeit in Wasser. Die Lösung in Kali giebt mit $CuSO_4$ dieselbe Färbung wie die Albuminate. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150°, in CO_2, NH_3 und Asparaginsäure.

Auch durch Erhitzen des Körpers $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ im Ammoniakstrome auf 150° entsteht ein der Verbindung $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$ ähnlicher, albuminartiger Körper (GRIMAUX).

Thiosuccinursäure $C_5H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (PIKE, *B.* 6, 1105). — Gelbliches Pulver, aus Krystallschüppchen bestehend. Schmelzp.: 210,5—211°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 375. Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2; schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Thioharnstoff und Bernsteinsäure.

Isosuccinamid $C_4H_8N_2O_2 = CH_3.CH(CO.NH_2)_2$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 206° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 288). Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol.

ab-Isosuccindimethylamid $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(CO.NH.CH_3)_2$. *B.* Aus Isosuccinylchlorid und Methylamin oder aus Isobernsteinsäurediäthylester und Methylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 204). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Entbindung von CO_2 und N_2O.

α-Aminoisosuccinaminsäure $C_4H_8N_2O_3 = CH_3.C(NH_2,CO_2H).CO.NH_2$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 105° von α-Aminoisosuccinamid $C_4H_9N_3O_2$ (s. u.) mit wässerigem NH_3 (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 440). Man verdunstet die Lösung. — Hexagonale

Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. — $Cu(C_4H_7N_2O_3)_2$. Kleine, blaue Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

α-Aminoisosuccinamid $C_4H_9N_3O_2 = CH_3.C(NH_2)(CO.NH_2)_2$. *B.* Man erwärmt gleiche Moleküle Brenztraubensäure und koncentrirte Blausäure, im Rohr, auf 30—40° und dann auf 70°, giebt (2 Mol.) alkoholisches NH_3 hinzu und erwärmt auf 70°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (Körner, Menozzi, *G.* 17, 426). — Grofse, rhombische Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 290—291°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kalten und in 3 Thln. heifsen Wassers. Sehr wenig löslich in starkem Alkohol. Zerfällt, bei Kochen mit HCl, in CO_2, NH_3 und α-Alanin. Beim Kochen mit Alkalien entstehen NH_3 und α-Aminoisobernsteinsäure. — $C_4H_9N_3O_2.HCl$. Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_9N_3O_2.HNO_3$. Grofse, durchsichtige, sehr lösliche Prismen. — $(C_4H_9N_3O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen.

Isosuccinureïd $C_5H_6N_2O_3 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.CH_3$. *B.* Aus Isobernsteinsäure, Harnstoff und $POCl_3$ (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 22). Man reinigt das Produkt durch Sublimiren im Vakuum. — Sublimirt in langen Tafeln. Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

4. Amide der Säuren $C_5H_8O_4$.

1. **Brenzweinsäureimid, Butan(4)-2-Methylimid** $C_5H_7NO_2 = CH_3.CH\langle{CO.NH \atop CH_2.CO}$. *B.* Bei der Destillation von saurem brenzweinsauren Ammoniak (Arppe, *A.* 87, 230; vgl. Biffi, *A.* 91, 105). — Rhombische, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 66°. Siedet nicht unzersetzt über 280°. Löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, Aether. Liefert mit Brom bei 140—150° erst Bromcitrakonsäureimid und dann Dibromcitrakonsäureimid.

Brenzweinsäureamid $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3.CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 175°; löslich bei 10,4° in 14 Thln. Wasser (Henry, *J.* 1885, 1333).

Brenzweinsäuredimethylamid $C_7H_{14}N_2O_2 = CH_3.CH.CO.NH(CH_3).CH_2.CO.NH(CH_3)$. Schmelzp.: 113—115° (Henry, *Bl.* 43, 619).

2. **Normalbrenzweinsäureimid (Glutarsäureimid, 1,5-Pentanimid)** $C_5H_7NO_2 = CH_2\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH$. *B.* Man verdampft eine mit NH_3 neutralisirte Glutarsäurelösung erst im Wasserbade, dann über Kalk im Exsiccator und erhitzt den Rückstand in einer Retorte auf 170—180°, so lange Gase entweichen. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt (Bernheimer, *G.* 12, 281). Entsteht auch bei der Oxydation von Piperidin mit H_2O_2 (Wolffenstein, *B.* 25, 2777). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 151 bis 152°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, viel NH_3, einen Kohlenwasserstoff und eine kleine Menge Pyridin C_5H_5N. PCl_5 wirkt bei 50—60° lebhaft auf das Imid, unter Entwickelung von HCl und Bildung eines Chlorides, das bei der Destillation einen Körper $C_5H_6Cl_3N$ übergehen lässt. Dieser Körper krystallisirt (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln, schmilzt bei 60° und liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150°, ein Gemenge von Chlorpyridin und etwas Pyridin.

Salze: Bödtker, *Dissertat.* — $Na.C_5H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver. — $K.C_5H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Hg(C_5H_6NO_2)_2$. Blumenkohlähnliche Aggregate. — $Ag.C_5H_6NO_2$. Krystallinischer Niederschlag. Mit C_2H_5J entsteht wieder Glutarsäureimid.

Glutarsäureäthylimid $C_7H_{11}NO_2 = C_5H_6O_2.N.C_2H_5$. *D.* Durch Destillation von glutarsaurem Aethylamin (Bödtker). — Siedep.: 250—260°.

Glutarsäureamid, 1,5-Pentandiamid $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_2(CH_2.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem Glutarimidoisobutyläther und wässerigem NH_3, in der Kälte (Pinner, *B.* 23, 2943). Aus Glutarsäurediäthylester oder Glutarsäureimid und alkoholischem NH_3 bei 100° (Bödtker, *Dissertat.*). — Krystalle. Schmilzt unter Abgabe von NH_3 bei 176°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether.

Glutaminsäureamid $C_5H_{10}N_2O_3 = CO_2H.C_3H_5(NH_2).CO.NH_2$. *V.* Sehr verbreitet in Pflanzen. — *D.* Frischer Runkelrübensaft wird erst mit Bleiessig und dann mit möglichst neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd gefällt. Den Quecksilberniederschlag zerlegt man durch H_2S, neutralisirt die erhaltene Lösung mit NH_3 und dampft ein (Schulze, Bosshard, *B.* 16, 312). — Feine Nadeln (aus Wasser). Löslich in etwa 25 Thln. Wasser bei 16°; unlöslich in starkem Weingeist. Die wässerige Lösung ist optisch-inaktiv; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure ist schwach rechtsdrehend (Sch., *B.* 18, 390). Giebt mit $Hg(NO_3)_2$ einen flockigen Niederschlag. — $Cu(C_5H_9N_2O_3)_2$. Schwer löslich (Planta, Schulze, *B.* 23, 1700).

Nachweis des Amids in Pflanzensäften: E. SCHULZE, *Fr.* 22, 325. — Quantitative Bestimmung wie bei Asparagin.

Glutimid $C_5H_8N_2O_2 = NH_2.C_3H_5\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *B.* Bei 4-5stündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185—195°; aus Glutaminsäureäthylester und absolutem Ammoniak bei 140—150° (HABERMANN, *A.* 179, 251). — Schiefprismatische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15,5° — 8,68 Thle. und bei 18° — 9,1 Thle. Glutimid. — $HCl.C_5H_8N_2O_2$. Nadeln. — $Ag.C_5H_7N_2O_2$. Krystallkörner.

Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$. Siehe Aminobrenzweinsäure S. 1214.

3. **Dimethylmalonaminsäure** $C_5H_9NO_3 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dimethylsuccinimid $C_6H_8O_2.NH$, beim Versetzen einer durch H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ (S. 1008) mit $KMnO_4$ (PINNER, *B.* 15, 580; vgl. *B.* 14, 1075). Man filtrirt vom gefällten Braunstein ab, neutralisirt das Filtrat mit K_2CO_3 und entfernt, durch Ausschütteln mit Aether, das Dimethylsuccinamid. Die Lösung wird dann verdunstet und aus dem Rückstande, durch Alkohol, dimethylmalonaminsaures Kalium ausgezogen. — Schmilzt bei 84—85°. Zersetzt sich, unter Entwickelung von CO_2, bei 135°. — $K.C_5H_8NO_3 + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylmalonamid $C_5H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Dimethylmalonsäurediäthylester und Ammoniak bei 120° (THORNE, *Soc.* 39, 545). — Nadeln. Schmilzt bei 196—198° unter Imidbildung (?).

s-Dimethylmalondimethylamid $C_7H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH.CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Methylamin auf Dimethylmalonsäuredimethylester oder auf das Chlorid der Dimethylmalonsäure (FRANCHIMONT, *R.* 4, 206). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, leichter in Benzol. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von N_2O, Methylnitrat und Dimethylmalonsäure.

s-Dimethylmalontetramethylamid $C_9H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_2.C[CO.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Dimethylmalonsäure und Dimethylamin, gelöst in Aether (FRANCHIMONT, *R.* 4, 208). — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Siedet nicht unzersetzt bei 276°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Aether und noch weniger in Ligroïn. Liefert, mit höchst koncentrirter Salpetersäure, Dimethylmalonsäure und Nitrodimethylamin.

β-Dimethylbarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus 2,5 Thln. Dimethylmalonsäure, 2,5 Thln. Harnstoff und 2 Thln. $POCl_3$ (THORNE, *Soc.* 39, 545). Aus barbitursaurem Silber und CH_3J (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1643). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht sublimirbar. Schmelzp.: 265° (THORNE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $Ag_2.C_6H_6N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$. Rother Niederschlag (C., G., *B.* 15, 2848).

4. **Aethylmalonsäureamid, Butanamid-2-Methylamid** $C_5H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.CH.(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäureester und koncentrirtem wässerigen Ammoniak in der Kälte (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1245). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 207 bis 208° (FR., G.); 212° (HENRY, *J.* 1889, 639).

Aethylbarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CH(C_2H_5)$. *B.* Beim Vermischen gleicher Theile Aethylmalonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 190°. Löslich in Wasser und Weingeist.

Bromäthylbarbitursäure $C_6H_7BrN_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CBr(C_2H_5)$. *D.* Durch Zusammenreiben von Aethylbarbitursäure mit Wasser und Brom (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849). — Krystallinisch. Leicht löslich in Aether.

5. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_4$.

1. **Adipinsäureamid, 1,6-Hexandiamid** $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO(CH_2)_4.CO.NH_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 220°; löslich bei 12,2° in 227 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1334).

Adipinsäure-ab-Dimethylamid $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(CH_3).CO.(CH_2)_4.CO.NH(CH_3)$. Schmelzp.: 151—153° (HENRY, *Bl.* 43, 619).

2. **Propylmalonsäureamid, Pentan-2 Methylimid** $C_6H_{12}N_2O_2 = C_3H_7.CH(CO.NH_2)_2$. Schmelzp.: 182—183° (HENRY, *J.* 1889, 639).

3. **s-α-Dichlordimethylsuccinaminsäure** $C_6H_9Cl_2NO_3 = {CH_3.CCl.CO.NH_2 \atop CH_3.CCl.CO_2H}$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von s-α-Dichlordimethylbernstein-

säureanhydrid in absol. Alkohol mit alkoholischem Ammoniak (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 469). — Krystallpulver. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes erfolgt Spaltung in Chlortiglinsäureamid, NH_4Cl und CO_2. — $NH_4.C_6H_8Cl_2NO_3$. Seideglänzende Flitter. Unlöslich in absol. Alkohol.

2,3-Dimethyl-1,4-Butanimide $C_6H_9NO_2 = \frac{CH_3.CH.CO}{CH_3.CH.CO}\!\!>NH$. a. ***Anti-Dimethylbernsteinsäureimid.*** Dünne Nadeln (aus Benzol) oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 106° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 642). Siedep.: 300° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 22, 389). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit Kali, ausschliefslich Antidimethylbernsteinsäure.

b. ***Para-Dimethylbernsteinsäureimid.*** *B.* Aus dem Diäthylester dieser Säure und Ammoniak (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 642). — Strahlige Masse (aus Benzol). Schmelzpunkt: 78°.

c. ***s-Dimethylbernsteinsäureimid.*** *B.* Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes der maleïnoïden oder fumaroïden Dimethylbernsteinsäure im Ammoniakstrom (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 650). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 109—110°; Siedepunkt: 260—265°.

s-Dimethylbernsteinsäureamid, 2,3-Dimethyl-1,4-Butandiamid $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.NH_2$. Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 260° (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 358). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

4. **a-Dimethylbernsteinsäureimid, 2-Methylbutan(4)-2-Methylimid** $C_6H_9NO_2 = (CH_3)_2.C\!\!<\!\frac{CO\,.\,NH}{CH_2.CO}$. *B.* Siehe Dimethylmalonaminsäure (s. S. 1386) (PINNER, *B.* 14, 1075; 15, 58). Beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid der a-Dimethylbernsteinsäure (LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 205). — Monokline (*A.* 242, 206) Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 106°. Destillirt unzersetzt. Fängt schon bei 60° zu sublimiren an. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether und $CHCl_3$. — $K.C_6H_8NO_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine, langgestreckte, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Verliert bei 100° $1 H_2O$ und bei 140° das zweite Molekül.

6. Amide der Säuren $C_7H_{12}O_4$.

1. **Pimelinsäureimid** $C_7H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH\!\!<\!\frac{CO\,.\,NH}{CH_2.CO}$. *B.* Beim Erhitzen von pimelinsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome (ROSER, *A.* 220, 276). Kleine Nadeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 60°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

2. **β-Methyladipinsäureamid** $C_7H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO.C_2H_4.CH(CH_3).CH_2.CO.NH_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 191° (SEMMLER, *B.* 26, 774). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

3. **Diäthylbarbitursäure** $C_8H_{12}N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus barbitursaurem Silber und Aethyljodid (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849). — Krystallinisch. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Weingeist.

7. Amide der Säuren $C_8H_{14}O_4$.

1. **Suberaminsäure** $C_8H_{15}NO_3 = NH_2.CO.C_6H_{12}.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von korksaurem Ammoniak auf 170° (ARPE, *Z.* 1865, 300). Wird von der gleichzeitig freiwerdenden Korksäure durch Waschen mit Aether befreit. — Sehr feines Krystallmehl. Schmilzt etwas über 170°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

2. **Isoamylmalonamid** $C_8H_{16}N_2O_2 = C_5H_{11}.CH(CO.NH_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1498). Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

3. **Tetramethylbernsteinsäureimid** $C_8H_{13}NO_2 = \frac{(CH_3)_2.C.CO}{(CH_3)_2.C.CO}\!\!>NH$. *B.* Analog dem Succinimid (AUWERS, GARDNER, *B.* 23, 3623). — Dünne Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 187°. Sublimirbar. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

8. Amide der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$.

Sebaminsäure $C_{10}H_{19}NO_3 = NH_2.CO.C_8H_{16}.CO_2H$. *B.* Aus Sebacinsäureester und Ammoniak. Bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst Sebacin-

säureamid aus. Das Filtrat davon giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Sebaminsäure (ROWNEY, *A.* 82, 123). Dieselbe Säure entsteht bei der Destillation von sebacinsaurem Ammoniak und wird durch Lösen des Destillates in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gewonnen (KRAUT, *J.* 1863, 358). Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

Amid $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_8H_{16}(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Sebacinsäureester und koncentrirtem NH_3 in der Kälte (ROWNEY, *A.* 82, 123). — Kleine Krystalle (aus Isobutylalkohol). Schmelzp.: 208° (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* 25, 2552). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

9. Tetradekylmalonaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3 = C_{14}H_{29}.CH\langle{}^{CO_2H}_{CO.NH_2}$. *B.* Man kocht 2 Tage lang α-Cyanpalmitinsäure mit konc. alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 990). — Glänzende Schuppen. Zerfällt, schon vor dem Schmelzen, in Palmitinsäureamid und CO_2. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol.

10. Hexadekylmalonaminsäure $C_{19}H_{37}NO_3 = CH_3(CH_2)_{15}.CH(CO_2H).CONH_2$. *B.* Bei 2—3tägigem Kochen von α-Cyanstearinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2780). — Seideglänzende Schüppchen (aus Ligroïn + Alkohol). Zerfällt, in der Hitze, ohne zu schmelzen, in Stearinsäureamid und CO_2.

K. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. αω-Diacetylcapronamid $C_{10}H_{17}NO_3 = CH_3.CO.C_4H_8.CH(CO.CH_3).CO.NH_2$. *B.* Entsteht wahrscheinlich, neben dem Anhydrid $C_{10}H_{15}NO_2$ (s. u.), bei der Einwirkung von alkoholischem NH_3 auf αω-Diacetylcapronsäureester (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 342). Wird leichter erhalten beim Kochen dieses Anhydrides mit Wasser. — Dicke, lange Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in Tafeln. Erweicht bei 200°, ist aber erst bei 228° völlig geschmolzen. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Holzgeist und Eisessig. Kaltes alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in NH_3 und Diacetylcapronsäure.

Anhydrid (Dehydrodiacetylcapronamid) $C_{10}H_{15}NO_2 = CH_3.CO.C_4H_8.C\langle{}^{C(CH_3)}_{CO}\rangle NH$. *B.* Scheidet sich aus bei mehrtägigem Stehen von αω-Diacetylcapronsäureester mit gesättigtem, alkoholischem NH_3 (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 339). — Monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 55, 340) Prismen und Tafeln (aus kaltem Holzgeist). Schmilzt nicht unzersetzt bei 233—235°. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, allmählich in das Amid $C_{10}H_{17}NO_3$ um. Leicht löslich in Eisessig, mäfsig in heifsem Holzgeist, schwer in Benzol.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Anhydrids $C_{10}H_{15}NO_2$ mit Essigsäureanhydrid (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 341). — Oel.

2. Amide der Säuren $C_4H_4O_4$.

1. **Amide der Fumarsäure. Fumaraminrsäure (Butenamidsäure)** $C_4H_5NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Tetramethyliumjodid, wenn eine Lösung von Asparagin in Kalilauge mit Holzgeist und Methyljodid einige Zeit in der Kälte stehen bleibt (GRIESS, *B.* 12, 2118). $C_4H_8N_2O_3 + 4CH_3J = C_4H_5NO_3 + N(CH_3)_4J + 3HJ$. Fumaraminsäureäthylester und Malaminsäureester entstehen bei der Einwirkung von schwefelsäurehaltigem, kaltem Wasser auf Diazosuccinaminsäureäthylester (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 481). — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 217° (MICHAEL, WING, *Am.* 6, 420). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslich als in Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmeckt stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Fumarsäure. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

Salze: GRIESS. — $Ba(C_4H_4NO_3)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_4H_4NO_3$. Sehr kleine Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_4H_3NO_3$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus der Säure mit $AgNO_3$ und überschüssigem Ammoniak.

Methylester $C_5H_7NO_3 = C_4H_4NO_3.CH_3$. Kleine Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160—162° (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 481). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Aethylester $C_6H_9NO_3 = C_4H_4NO_3.C_2H_5$. Seideglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (CURTIUS, KOCH). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Methylfumaraminsäure $C_5H_7NO_3 = NH(CH_3).CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Methylfumarimid in kalter, konc. Kalilauge (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 171). — Blättchen. Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Aether. — Ag.Ā. Amorph.

Aethylfumaraminsäure $C_6H_9NO_3 = NH(C_2H_5).CH:CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylfumarimid (s. u.) mit Kalilauge (PIUTTI, *G.* 18, 485). — Perlmutterglänzende Täfelchen. Schmilzt bei 125—126°, dabei in Wasser und Aethylfumarimid zerfallend. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, mäfsig in Aether, unlöslich in Benzol.

Chlorfumaraminsäureäthylester $C_6H_8ClNO_3 = NH_2.CO.C_2HCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Chlorfumarsäureester mit (1 Mol.) fünfprocentigen, alkoholischen Ammoniaks (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 150; PERKIN, *Soc.* 53, 702). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in heifsem Wasser.

Aminofumaraminsäureäthylester $C_6H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_2H(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *D.* 60 g Chlorfumarsäureester bleiben zwölf Stunden lang mit 300 ccm fünfprocentigen alkoholischen Ammoniaks kalt stehen (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 152). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Fumarimid (**Butenimid**) $C_4H_2O_2.NH$ (?). Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak auf 160°; beim Erhitzen gleicher Aequivalente asparaginsauren Baryums und äthylschwefelsauren Kaliums im Oelbade entsteht nach DESSAIGNES (*J.* 1850, 414; 1857, 309) ein pulveriger Körper $C_4H_5NO_3$, der sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in konc. heifser Salzsäure löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Bei 5—6stündigem Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure geht der Körper in inaktive Asparaginsäure über. WOLFF (*A.* 75, 293) fand an dem Körper dieselben Eigenschaften, aber die Zusammensetzung $C_4H_3NO_2$. PASTEUR (*J.* 1851, 389 und 392) erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, fumar- oder maleïnsaurem Ammoniak auf 160—200° einen Körper wiederum von denselben Eigenschaften, aber mit der Formel $C_8H_8N_2O_5$. Da alle diese Körper leicht in Asparaginsäure übergehen, sind sie wohl als Abkömmlinge der Aminobernsteinsäure zu betrachten. Dann ist aber die Bezeichnung „Fumarimid" unpassend, und es ist zu bezweifeln, ob fumarsaures (oder maleïnsaures) Ammoniak dasselbe Produkt liefert wie äpfelsaures Ammoniak.

Methylfumarimid $C_5H_5NO_2 = C_4H_2O_2.N.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von saurem äpfelsauren Methylamin auf 200° (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 170). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90—92°. Leicht flüchtig. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen. Sehr schwer löslich in Benzol.

Aethylfumarimid $C_6H_7NO_2 = C_4H_2O_2.N.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Aethylamin auf 160—200° (PIUTTI, *G.* 18, 483). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 45,5°. Flüchtig. Bleibt lange flüssig. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Beim Erhitzen mit Kali entsteht Aethylfumaraminsäure.

Fumaramid $C_4H_6N_2O_2 = C_4H_2O_2.(NH_2)_2$. *B.* Aus Fumarsäureester und koncentrirtem Ammoniak, bei längerem Stehen in der Kälte (HAGEN, *A.* 38, 275). Aus Fumaraminsäureäthylester und NH_3 (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2461). Aus Brombernsteinsäurediäthylester und NH_3, in der Kälte (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 172). — Schuppen, unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton, Ligroïn und kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser. Schmilzt unter Schwärzung bei 232° (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 478); gegen 266° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 643). — $C_4H_6N_2O_2 + HgO$ (bei 100°). Weifses Pulver (DESSAIGNES, *J.* 1852, 527).

Diäthylfumaramid $C_8H_{14}N_2O_2 = C_4H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Sublimirbare Schuppen. Schmelzp.: 182—183° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Dijodfumarsäureamid $C_4H_4J_2N_2O_2 = C_2J_2(CO.NH_2)_2$. Pulver. Zersetzt sich bei 210° (BRUCK, *B.* 26, 847).

Aminofumaramid $C_4H_7N_3O_2 = C_2H(NH_2)(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorfumarsäureester mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 152). — Blättchen. Schmelzp.: 122°. Zersetzt sich, unter Verlust von NH_3, oberhalb 180° (PERKIN, *Soc.* 53, 703). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

2. **Amide der Maleïnsäure. Maleïnaminsäure** $C_4H_5NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von (10 g) Maleïnsäureanhydrid in (350 g) trocknem Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 138). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Alko-

holisches Kali erzeugt Fumarsäure; wässeriges Kali oder Barytwasser liefert Salze der Maleïnsäure.

Dichlormaleïnaminsäure $C_4H_3Cl_2NO_3 + H_2O = CO_2H.C_2Cl_2.CONH_2 + H_2O$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von Dichlormaleïnimid mit wässerigem Ammoniak (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2493). — Trikline (BUCCA, *B.* 22, 2494) Prismen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol. — $Ag_2.C_4HCl_2NO_3$. Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend.

Chlormaleïnsäureimid $C_4H_2ClNO_2 = C_4HClO_2.NH$. *B.* Bei 20stündigem Einleiten von trockenem Chlor in 50 g, auf 160° erhitztes, Succinimid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2394; 17, 553). — *D.* Siehe Dichlormaleïnsäureimid. Die Mutterlaugen von der Darstellung des Dichlormaleïnimids werden mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt und endlich sublimirt. — Trimetrische Blättchen. Schmelzp.: 131°. Flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heißem Chloroform. Wird durch Behandeln mit Chlor in Dichlormaleïnsäureimid übergeführt.

Dichlormaleïnsäureimid $C_4Cl_2O_2.NH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer mit Wasser versetzten eisessigsauren Lösung von Perchlorpyrokoll-Oktochlorid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2393). $C_{10}Cl_6N_2O_2.Cl_8 + 6H_2O = 2C_4HCl_2NO_2 + 2CO_2 + 10HCl$. Die Lösung wird im Vakuum abdestillirt und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Entsteht, neben Monochlormaleïnimid, beim Einleiten von Chlor in höchstens 25 g Succinimid bei 160° (CIAMICIAN, SILBER). Beim Umkrystallisiren des Produktes aus Wasser scheidet sich zunächst das Dichlormaleïnimid aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in heißem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Dichlormaleïnsäure und beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in CO_2, NH_3 und α-Dichlorakrylsäure. Liefert mit PCl_5 bei 160° Perchlorpyrrolchlorid C_4Cl_7N. Beim Erwärmen mit KNO_2 (+ wässerigem Alkohol) entsteht das Salz $K.C_4HN_2O_5$ (s. u.). Beim Erwärmen mit Anilin (und Alkohol) entsteht der Körper $C_{10}H_7ClN_2O_2$. — $C_4Cl_2O_2.N.Ag(NH_3)$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Imids mit ammoniakalischer Silberlösung. Krystallisirt (aus heißem Wasser) in Nadeln.

Perchlorpyrrolchlorid $C_4Cl_7N = \begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ \ddot{C}Cl_2.CCl \end{matrix} \!>\! N$ (?). *B.* Bei 20—25stündigem Erhitzen von 4 g Dichlormaleïnimid mit 15 g PCl_5 auf 200° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 554). Man bringt das Produkt vorsichtig in Wasser und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Das Ungelöste destillirt man mit Wasser, presst das im Destillat befindliche feste Produkt ab und destillirt es unter vermindertem Druck. — Wachsweiche Masse. Schmelzp.: 70—73°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 261° bei 754 mm. Siedep.: 143—144° bei 20 mm. Fast unlöslich in (siedendem) Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Wird durch Zn + HCl in Tetrachlorpyrrol C_4HCl_4N umgewandelt. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Pyrrolroth (?).

Nitrooxypyrrolchinon $C_4H_2N_2O_5 = NH\!<\!\begin{matrix} CO.C(NO_2) \\ CO.\ddot{C}.OH \end{matrix}$ (?). *B.* Das Salz $K.C_4HN_2O_5$ entsteht beim Erwärmen von 5 g Dichlormaleïnsäureimid mit 75 ccm Alkohol, 50 ccm H_2O und 15 g KNO_2 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 33, 2490). Das Salz bildet kleine, hellgelbe Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 oder beim Behandeln mit $SnCl_2$ und HCl entsteht Oxalsäure.

Brommaleïnsäureimid $C_4H_2BrNO_2 = C_4HBrO_2.NH$. *B.* Entsteht, neben Dibrommaleïnimid, beim Behandeln von Succinimid mit Brom bei 160° (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — *D.* Siehe Dibrommaleïnimid. Die vom Dibrommaleïnimid abfiltrirte wässerige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 557). — Krystalle. Schmelzp.: 150,5°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Dibrommaleïnsäureimid $C_4HBr_2NO_2 = \begin{matrix} CBr.CO \\ \ddot{C}Br.CO \end{matrix} \!>\! NH$. *B.* Entsteht, neben Brommaleïnimid und einem bei 105—120° schmelzenden Körper, bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). Beim Behandeln von Pyrrol mit einer Lösung von NaBrO (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1745). Dibromdinitropyrrol zerfällt beim Schmelzen in NO und Dibrommaleïnimid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2598). $NH.C_4Br_2(NO_2)_2 = 2NO + C_4HBr_2NO_2$. — *D.* Man tröpfelt 25 g Brom auf 10 g Succinimid bei 160°, erhitzt eine Stunde lang und digerirt dann mit $^1/_2$ l Wasser. Das Ungelöste wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 556). — Monokline

Säulen (aus Alkohol) (LA VALLE, *B.* 17, 557; BERTRAM, *J.* 1882, 368). Schmelzp.: 225°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Aether und in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in NH_3 und Dibrommaleïnsäure.

Dibrommaleïnmethylimid $C_5H_3Br_2NO_2 = C_4Br_2O_2.N.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Tetrabrommethylpyrrol $C_4Br_4.N.CH_3$ in 3 Thle. auf 0° abgekühlte, rauchende Salpetersäure (VARDA, *B.* 21, 2871). Man fällt mit Wasser. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dibrommaleïnäthylimid $C_6H_5Br_2NO_2 = C_4Br_2O_2.N.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Tetrabrom-n-Aethylpyrrol $C_4Br_4N.C_2H_5$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) bei 0° (ZANETTI, *B.* 22, 2516). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93—94°.

Chloraminomaleïnimid $C_4H_3ClN_2O_2 = NH_2.C_4ClO_2.NH$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen, im Rohr, von Dichlormaleïnimid mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2492). Man verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die wässerige Lösung mit Aether. — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in Benzol. Löst sich, mit gelber Farbe, in Alkalien.

Brommaleïnamid $C_4H_3BrN_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine stark abgekühlte Lösung von Brommaleïnsäureimid in Alkohol (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — Schmelzpunkt: 168—175°.

3. **Aminoäthylendicarbonaminsäureäthylester** $C_6H_{10}N_2O_3 = NH_2.CH:C(CO.NH_2).C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester $C_8H_{13}NO_4$, bei mehrmonatlichem Stehen von Dicarboxylglutakonsäuretetraäthylester mit konc. wässerigem NH_3 (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 61, 791). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 169—170°. Unlöslich in Aether (Trennung vom Ester $C_8H_{13}NO_4$).

3. Amide der Säuren $C_5H_6O_4$.

1. **Itakonsäureamid** $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$. *D.* Aus Itakonsäuredimethylester und koncentrirtem wässerigen Ammoniak in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Kleine, durchsichtige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether.

2. **Citrakonthiocarbaminsäure** $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_3H_4.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° (PIKE, *B.* 6, 1106). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°.

Citrakonimid $C_5H_5NO_2 = C_5H_4O_2.NH$. *B.* Beim Erhitzen von saurem citrakonsauem Ammoniak auf 180° (GOTTLIEB, *A.* 77, 274). Man destillirt das Produkt und krystallisirt das Destillat aus Wasser um (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 12, 501). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109—110° (C., D.). Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Ammoniak, in Citrakonaminsäure $C_5H_7NO_3$ über. — $Ag.C_5H_4NO_2$ (MENDINI, *G.* 15, 184).

Bromcitrakonimid $C_5H_4BrNO_2 = C_5H_3BrO_2.NH$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von je 2 g Brenzweinsäureimid mit 5 g Brom auf 140—150° (MENDINI, *G.* 15, 182). Aus Citrakonimid und (1 Mol.) Brom bei 150° (MENDINI). — Blättchen. Schmelzp.: 179—182°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heifsem Wasser, leicht in kochendem Alkohol. — $Ag.C_5H_3BrNO_2$.

Dibromcitrakonimid $C_5H_3Br_2NO_2 = C_5H_2Br_2O_2.NH$. *B.* Aus je 2 g Brenzweinsäureimid und 8,5 g Brom bei 140—150° (MENDINI, *G.* 15, 184). Aus 1 Thl. Citrakonimid und 3 Thln. Brom bei 150° (MENDINI). — Blättchen. Schmelzpunkt: 142 bis 144°. Sublimirbar. In Wasser und Alkohol löslicher als Monobromcitrakonimid. — $Ag.C_5H_2Br_2NO_2$.

Citrakonsäureamid $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Citrakonsäuredimethylester und koncentrirtem wässerigen Ammoniak, in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Glasglänzende, dünne Tafeln, die beim Liegen matt und undurchsichtig werden. Bräunt sich gegen 184° und zersetzt sich bei 185—187° in NH_3 und Citrakonimid. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether.

3. **Mesakonaminsäureäthylester** $C_7H_{11}NO_3 = NH_2.C_5H_4O_2.C_2H_5$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 68—69° (DEMARÇAY).

Mesakonsäureamid $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Mesakonsäuredimethylester und koncentrirtem wässerigen Ammoniak, in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1641; DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 473). — Durchsichtige Platten (aus Wasser). Schmelzpunkt: 176,5°.

4. Amide der Säuren $C_6H_8O_4$.

Dimethylfumarsäureimid $C_6H_7NO_2 = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ CH_3.C.CO \end{matrix}\!\!>NH$. *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids der Dimethylfumarsäure mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 610). — Trikline Krystalle (Blätter) (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118° (W., BR.); 113° (RACH, *A.* 234, 48). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit HCl und liefert ein Platindoppelsalz.

Δβγ-**Dihydrommuconsäureamid** $C_6H_{10}N_2O_2 = C_6H_6O_2(NH_2)_2$. Nadeln. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 371). Leicht löslich in Wasser.

5. Derivate der Isopropylfumarsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 49). Amid

$C_7H_{12}N_2O_2 = C_7H_8O_2(NH_2)_2$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Aminsäureester $C_9H_{15}NO_3 = NH_2.CO.C_5H_8.CO_2.C_2H_5$. Lange, glänzende Fäden. Schmelzp.: 94—95°.

6. Derivate der Isobutylfumarsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493). Amid

$C_8H_{14}N_2O_2 = C_6H_{10}(CO.NH_2)_2$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 250—252°.

Aminsäureester $C_{10}H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt 87°.

7. Amide der Camphersäure.

Campheraminsäure $C_{10}H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosocampher mit rauch. HCl (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 78. — Blättchen oder Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 174—176°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Aether. Zerfällt, in der Hitze, in NH_3 und Camphersäureanhydrid. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

Camphersäureimid $C_{10}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.NH$. *B.* Beim Erhitzen von campheraminsaurem Ammoniak auf 150—160° (LAURENT, *A.* 60, 329). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Harnstoff auf 125° oder mit Thioharnstoff auf 170° oder mit Rhodanammonium auf 200° (GUARESCHI, *Bl.* 49, 299). Bei 5 Minuten langem Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Isonitroso campher $C_{10}H_{14}(NOH)O$ mit 10 Thln. Vitriolöl (ANGELI, *B.* 26, 58) oder bei längerem Erhizten von Isonitrosocampher mit rauch. HCl (CLAISSEN, MANASSE, *A.* 274, 81). — Krystallpulver. Schmelzp.: 244—245° (kor.). Siedet unzersetzt. $[\alpha]_D = -10,6°$. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Leicht löslich in kochendem Alkohol, in Aether und $CHCl_3$. Löst sich in 150 Thln. Wasser von 15°. Schwer löslich in Ligroïn (WINZER, *A.* 257, 308). — $C_{10}H_{14}O_2.NAg$. Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in HNO_3. Lichtbeständig (G.). — $C_{10}H_{14}O_2.NCl$. *B.* Aus $C_{10}H_{14}O_2NH$, $Ca(ClO)_2$ und etwas Essigsäure (G.). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 115,5°. Liefert mit den aromatischen Aminen gefärbte Produkte.

Camphersäureäthylimid $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_2H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation von camphersaurem Aethylamin und beim Behandeln dieses Salzes mit $POCl_3$ (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 247). Beim Erhitzen von Campheräthylimidäthylimidin (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure im Rohr (WALLACH, KAMENSKI). $C_{14}H_{24}N_2O + H_2O = C_{12}H_{19}NO_2 + NH_2.C_2H_5$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 271 bis 273°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in koncentrirter Salzsäure.

Campheräthylimid-Aethylimidin $C_{14}H_{24}N_2O = C_8H_{14}<\begin{matrix} CO \\ C(N.C_2H_5) \end{matrix}>N.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von camphersaurem Aethylamin mit 3 Mol. PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 243). I. $C_8H_{14}[CO_2.NH_3(C_2H_5)]_2 + 2PCl_5 = C_8H_{14}[CO.NH(C_2H_5)]_2 + 4HCl + 2POCl_3$. — II. $C_8H_{14}[CO.NH(C_2H_5)]_2 + PCl_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix} CCl_2.NH.C_2H_5 \\ CO.NH.C_2H_5 \end{matrix} + POCl_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix} C \quad N.C_2H_5 \\ CO.N.C_2H_5 \end{matrix} + POCl_3 + 2HCl$. Durch Ueberleiten von Aethylamin über Campheräthylimidchlorid (durch Vermischen gleicher Moleküle Campheräthylimid und PCl_5 bereitet) (WALLACH, KAMENSKI). $C_8H_{14}<\begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix}>N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = C_{14}H_{24}N_2O + 2HCl$. Zur Reinigung wird die freie Base in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt dann das reine salzsaure Salz aus. Flüssig. Siedep.: 285—286°; spec. Gew. =

1,0177 bei 15°. Fast unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in Aethylamin und Camphersäureäthylimid; wird aber durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Starke Base. — $C_{14}H_{24}N_2O.HCl$. Zerfliefslich, krystallinisch. — $(C_{14}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). — $C_{14}H_{24}N_2O.HJ$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Jodäthylat $C_{14}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Aus $C_{14}H_{24}N_2O$ und C_2H_5J bei 100° (Wallach, Kamenski). — Dies Jodid krystallisirt in dünnen Prismen; ist sehr schwer löslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung bei 244—245°.

Camphersäureallylimid $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_3H_5$. Schmelzp.: 48—49° (Moine, (*J.* 1886, 559).

Campherimidoessigester $C_{14}H_{21}NO_4 = C_{10}H_{14}O_2.N.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Campherimid, Natriumäthylat und Chloressigsäureester (Haller, Arth, *J.* 1887, 1606). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°.

Camphersäureamid $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Camphersäurechlorid und Ammoniakgas (Moitessier, *A.* 120, 253). Aus Campherylmalonsäureester und NH_3 (Winzer, *A.* 275, 307). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (W.). Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und das Imid.

L. Amide der Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Aminoäthylamid des Acetylendicarbonsäureäthylesters $C_8H_{12}N_2O_3 = CO_2.C_2H_5.C:C.CO.NH.C_2H_4.NH_2$.

B. Beim Erhitzen von (2 Mol.) Aethylendiamin mit (1 Mol.) s-Dibrombernsteinsäurediäthylester, gelöst in absol. Alkohol (Forssell, *B.* 24, 1848). — Nadeln oder Säulen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 161°.

2. Amide der Mukonsäure.

β-**Dichlormukonaminsäure** $C_6H_5Cl_2NO_3 = NH_2.CO.C_4H_2Cl_2.CO_2H$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (Ruhemann, Elliott, *Soc.* 57, 934). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Mukonsäureamid $C_6H_8N_2O_2 = NH_2.CO.CH:CH.CH:CH.CO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln von *βγ*-Dibromadipinsäureester mit konc. wässerigem NH_3 (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 57, 372). — Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 240° an.

2. **Dichlormukonsäureamid** $C_6H_6Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2O_2(NH_2)_2$. a. *α-**Amid.*** Pulver. Zersetzt sich bei 250° (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 57, 370). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

b. *β-**Amid.*** Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 232° unter Zersetzung. (R., E.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Amid $C_6H_3Cl_4NO_3 = \begin{matrix} CCl\,.\,CO \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO.NH_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von *γγ*-Hexachlor-*α*-Oxy-cyclo-Pentencarbonsäurenitril mit Vitriolöl bis zur vollständigen Lösung (Zincke, Küster, *B.* 23, 2219). Man fällt mit Eiswasser. — Asbestartige Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198—200°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Natron spaltet Ammoniak ab.

M. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. Amide der Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

Tartronaminsäure $C_3H_5NO_4 = OH.CH<\begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.OH \end{matrix}$. *B.* Dialursaures Natron (1 Thl. in 17 Thln. Wasser gelöst) zersetzt sich, bei 20stündigem Kochen, in CO_2, NH_3 und tartronaminsaures Natron (Menschutkin, *A.* 182, 82). Die (bis auf 4 Thle.) eingedampfte Lösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Tartronaminsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Grofse Nadeln oder Prismen. Schmilzt und zerlegt sich bei 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von salpetriger Säure glatt gespalten in CO_2 und Glykolsäure. Ebenso wirkt kochende Barytlösung, wobei vielleicht zunächst Tartronsäure entsteht. — $K.C_3H_4NO_4 + H_2O$. — $Ba(C_3H_4NO_4)_2 + H_2O$. Undeutliche Prismen, in Wasser sehr leicht

löslich. Die Lösung zersetzt sich bei 100°. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (charakteristisch). Nadeln, in heifsem Wasser leicht löslich. — $Ag.C_3H_4NO_4$. Nadeln oder kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Tartronamid $C_3H_6N_2O_3 = OH.CH(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Tartronsäurediäthylester und koncentrirtem wässerigen Ammoniak (M. FREUND, *B.* 17, 786). — Seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt gegen 198° (F.). Monosymmetrische, sechsseitige Blättchen; schmilzt unter Zersetzung bei 195—196° (PINNER, *B.* 18, 2854). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Tartronylharnstoff (Dialursäure) $C_4H_4N_2O_4 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.OH$. *B.* Bei der Reduktion von Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff bei Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 276). Beim Behandeln von Alloxantin mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 127, 12) oder von Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3$ mit Schwefelwasserstoff (BAEYER, *A.* 130, 133). Wird zu einer, wenig Blausäure enthaltenden, Alloxanlösung koncentrirte Potaschelösung gesetzt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, so scheidet sich dialursaures Kalium ab (STRECKER, *A.* 113, 53). $2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = K.C_4H_3N_2O_4 + K.C_3H_3N_2O_4$ (oxalursaures Kalium) $+ CO_2$. — *D.* Man stellt nach SCHLIEPER (*A.* 55, 253) Alloxan dar, indem man 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. mäfsig starker Salzsäure übergiefst und allmählich 3 Thle. feingepulvertes Kaliumchlorat einträgt. Die Masse darf sich hierbei nicht zu sehr erwärmen, auch weder Chlor, noch Kohlensäure entwickeln. Den erhaltenen Brei von Alloxan löst man in wenig lauwarmem Wasser und filtrirt von der Harnsäure ab. Andererseits werden 16 Thle. Zinn in überschüssiger starker Salzsäure gelöst und die noch heifse Flüssigkeit zur Alloxanlösung gegossen und dann noch so viel Salzsäure zugesetzt, dass die Flüssigkeit für jede 500 g Harnsäure 4 l beträgt. Die ausgeschiedene Dialursäure wird nach 24 Stunden abfiltrirt (BAEYER). — Kurze, vierseitige Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die feuchte Säure oxydirt sich an der Luft rasch zu Alloxantin. Verbindet sich mit Alloxan sofort zu Alloxantin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Glycerin auf 150°, in Hydurilsäure, NH_3, CO_2 und Ameisensäure. — Einbasische Säure. Bildet zwei Reihen von Salzen: $Mé.C_4H_3N_2O_4$ und $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Mit Natrium und Baryum sind nur Salze der zweiten Reihe bekannt. Bei Gegenwart von den entsprechenden Carbonaten gehen das Ammonium- und Kaliumsalz $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in die Salze $Mé.C_4H_3N_2O_4$ über. Letztere wandeln sich, beim Lösen in kochendem Wasser, sofort wieder in Salze $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 70). Die dialursauren Alkalien scheiden, schon in der Kälte, aus Silberlösung metallisches Silber ab.

$(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$. *D.* Eine durch Reduktion von Alloxantin mit H_2S, bei Siedehitze, bereitete Dialursäurelösung wird mit Ammoniumcarbonat gesättigt. — Lange Naden. Wird bei 100° blutroth. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat (LIEBIG, WÖHLER). — Bei wiederholter Krystallisation aus heifsem Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, geht es in das Salz $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses bildet kleine Blättchen, löst sich schwer in kochendem Wasser, dabei sofort in $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ übergehend. — $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3 und tartronaminsaures Salz. $C_4H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_3H_5NO_4 + NH_3 + CO_2$. — Ein Salz $Na.C_4H_3N_2O_4$ konnte nicht erhalten werden. Bei 130° geht das Salz $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in $Na_4.C_{14}H_{14}N_8O_{19}$ über; Letzteres wandelt sich, beim Auflösen in Wasser, sofort in $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um. — $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Entsteht beim Versetzen kochendheifser Lösungen beider Ammoniaksalze $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ und $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ mit Kaliumacetat. — Kleine Nadeln; färbt sich an der Luft schwach rosa. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. In Gegenwart von viel Kaliumcarbonat geht es in das Salz $K.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses Salz wird daher auch direkt aus Alloxan mit Blausäure und K_2CO_3 erhalten. Es bildet einen körnigen Niederschlag. Geht, in kochendem Wasser gelöst, sofort in das Salz $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$ über. — $Ba.C_7H_8N_4O_{10}$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser. — Ein Salz $Ba(C_4H_3N_2O_4)_2$ existirt nicht.

Dialursaurer Harnstoff $C_4H_4N_2O_4.CH_4N_2O$. *B.* Harnstoff und Dialursäure verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER, *B.* 6, 1010). — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Isodialursäure $C_4H_4N_2O_4 + 2H_2O = CO\langle{NH.CH(OH) \atop NH\ .\ CO}\rangle CO + 2H_2O = CO\langle{NH.CH(OH) \atop NH.CO}\rangle C(OH)_2 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.), unter Wasser befindlicher, Isobarbitursäure (S. 1347) mit Bromwasser (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 242). $C_4H_4N_2O_3 +$

$Br_2 + H_2O = C_4H_4N_2O_4 + 2HBr$. Aus Amidouracil oder Hydroxyxanthin und Bromwasser (B., R.). — Centimeterlange, trimetrische (WEINSCHENK, *A.* 251, 243) Prismen. Leicht löslich in Wasser und Aceton, schwerer in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, bei 140—150° das zweite unter geringer Zersetzung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Liefert, beim Erwärmen mit Harnstoff und Vitriolöl, Harnsäure (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 248).

Hydroxylaminderivate. a. **α-*Derivat*** $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = C_4H_4N_2O_3.N.OH + H_2O$. *B.* Aus (1 Mol.) Isodialursäure, gelöst in (8 Thln.) Wasser, mit (etwas weniger als 1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und 1 Tropfen Salzsäure (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 244). — Glänzende Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 100° himbeerroth, unter Zersetzung. Wird von heifsem Wasser zersetzt. Leicht löslich in kalter, verd. Kalilauge.

b. **β-*Derivat*** $C_4H_5N_3O_4$. *B.* Aus Isodialursäure und überschüssigem salzsauren Hydroxylamin (BEHREND, ROOSEN). — Feine, seideglänzende Nädelchen. Färbt sich bei 110° nicht roth.

Thiodialursäure $C_4H_4N_2O_3S$ s. Harnsäure S. 1339.

2. Amide der Säuren $C_4H_6O_5$.

Malaminsäure $C_4H_7NO_4 = NH_2.CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen, neben Fumaraminsäureestern, bei der Zerlegung von Diazosuccinaminsäureestern durch schwefelsäurehaltiges Wasser, in der Kälte (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 480). — Kurze, dicke Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Methylester $C_5H_9NO_4 = C_4H_6NO_4.CH_3$. Seideglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (CURTIUS, KOCH). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aepfelsäureamid $C_4H_4O_3(NH_2)_2$ (?). *B.* Beim Sättigen von Aepfelsäurediäthylester mit trockenem Ammoniakgas entsteht, nach 24 Stunden, Malaminsäureester $C_4H_4O_3(NH_2).OC_2H_5$ als eine strahlig-krystallinische Masse. Löst man denselben in Alkohol und leitet NH_3 ein, so entsteht Malamid. Leichter erhält man Letzteres durch Einleiten von NH_3 in ein Gemenge von Aepfelsäureester und absolutem Alkohol und Stehenlassen in der Kälte. — Malamid krystallisirt (aus Wasser) in rektangulären Prismen (PASTEUR, *J.* 1853, 411).

Methoxylsuccinamid $C_5H_{10}N_2O_3 = CH_3O.CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 175° (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 470). Unlöslich in Aether.

Methyltartronaminsäure (**Oxyäthylidensuccinaminsäure, Oxyisosuccinaminsäure, Propanolamidmethylsäure**) $C_4H_7NO_4 = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Uebergiefsen von kaltgehaltenem Cyankalium mit Brenztraubensäure und Zerlegen des gebildeten Produktes mit konc. Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 88). $CH_3.CO.CO_2H + CNH = CH_3.C(OH)(CN).CO_2H$ und $CH_3.C(OH)(CN)(CO_2H) + H_2O = C_4H_7NO_4$. Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen. — Syrup. — $Zn(C_4H_6NO_4)_2 + xH_2O$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. Amide der Säure $C_6H_{10}O_5$.

α-Methyloxyglutarsäureamid $C_6H_9NO_3 = NH_2.CO.C(CH_3).C_2H_4.CO$ (mit O-Brücke zwischen C und CO). *B.* Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes dieser Säuren (BLOCK, KRECKELER, TOLLENS, *A.* 238, 300). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 121—124°.

2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäureamid $C_6H_{10}N_2O_2 = NH<\begin{matrix}C(CH_3, CONH_2).CH_2\\ CO\text{———}CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Stehen des entsprechenden Nitrils mit Schwefelsäure (KÜHLING, *B.* 23, 708). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

2-Methylpyrrolidon-2-Thiocarbonsäureamid $C_6H_{10}N_2SO = NH<\begin{matrix}C(CH_3, CS.NH_2).CH_2\\ CO\text{———}CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, wässerige Lösung 2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril (KÜHLING, *B.* 22, 2370). — Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Amide der Säuren $C_8H_{14}O_5$. **2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäureamid** $C_8H_{14}N_2O_2 = C_2H_5.N<\begin{matrix}C(CH_3, CONH_2).CH_2\\ CO\text{———}CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Lösen des entsprechenden

Nitrils in Vitriolöl (KÜHLING, *B.* 23, 710). — Feine Nadeln oder Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 183°. Löslich in Wasser und Ammoniak, unlöslich in Aether.

2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Thiocarbonsäureamid $C_8H_{14}N_2SO$ = $C_2H_5.N\langle^{C(CH_3,CSNH_2).CH_2}_{CO \qquad\quad CH_2}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine, mit etwas NH_3 versetzte, Lösung von 2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril (KÜHLING, *B.* 23, 711). — Glänzende, kurze Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 176°. Unlöslich in Aether.

N. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

I. β-Iminoglutaminsäure (β-Oxyamidoglutaminsäure) $C_5H_8N_2O_3$ =

$NH:C\langle^{CH_2.CO.NH_2}_{CH_2.CO_2H}$. **Aethylester** $C_7H_{14}N_2O_4 = C_5H_7N_2O_3.C_2H_5 + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Acetondicarbonsäureester (PECHMANN, STOKES, *B.* 18, 2291; 19, 2694). — $CO(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2NH_3 = C_7H_{12}N_2O_3 + C_2H_5OH + H_2O$. — *D.* Man vermischt allmählich in einer weithalsigen Stöpselflasche im Kältegemisch befindlichen Acetondicarbonsäureester mit dem gleichen Volumen wässerigen, im Kältegemisch gesättigten Ammoniaks, schüttelt um und leitet noch NH_3 ein, falls sich zwei Schichten bilden. Nach zwei Tagen werden die gebildeten Krystalle abgesogen, auf Thon getrocknet, mit Aether gewaschen und rasch aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das ammoniakalische Filtrat liefert, beim Verdunsten an der Luft, noch mehr Krystalle. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 86°; verliert, in höherer Temperatur, NH_3 und H_2O. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol und in heifsem Wasser, mäfsig löslich in heifsem $CHCl_3$. Unlöslich in kalten Alkalien und Soda, leicht in kalter verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung verliert langsam NH_3. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in Glutazin $C_5H_6N_2O_2$ und Alkohol.

Glutazin (**Aminodioxypyridin**) $C_5H_6N_2O_2 = NH:C\langle^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}\rangle NH$. *B.* Bei zehn Minuten langem Kochen von 1 Thl. β-Oxyamidoglutaminsäureäthylester mit 1 Thl. krystallisirter Soda, gelöst in 3—4 Thln. H_2O (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2696). $C_5H_9N_2O_4.C_2H_5 = C_5H_6N_2O_2 + C_2H_5.OH + H_2O$. Man säuert die erkaltete Flüssigkeit mit Essigsäure an. Bei 3—4 Minuten langem Erhitzen von Trioxypyridin mit stark überschüssigem, krystallisirtem Ammoniumacetat auf 120—140° (STOKES, PECHMANN). $C_5H_5NO_3 + NH_3 = C_5H_6N_2O_2 + H_2O$. — Rektanguläre Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von NH_3 bei 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol u. s. w. und in Essigsäure. Löst sich in Alkalien und in kalten verdünnten Mineralsäuren. Zerlegt Carbonate, doch werden die Alkalisalze schon durch CO_2 zerlegt. Die wässerige Lösung reagirt sauer; sie wird von Eisenchlorid tiefroth gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in dunkelgrün über. Liefert mit Bromwasser Pentabromacetylacetamid $CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2$. Wird von HNO_3 oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in NH_3 und 1, 3, 5-Trioxypyridin $C_5H_5NO_3$. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Trioxypyridinanhydrid. PCl_5 erzeugt Trichloroxyaminopyridin $C_5H_3Cl_3N_2O$, Tetrachloraminopyridin $C_5H_2Cl_4N_2$, neben wenig Dichlordioxyaminopyridin $C_5H_4Cl_2N_2O_2$ und Trichloraminopyridin $C_5H_3Cl_3N_2$. Giebt mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Derivate wie Trioxypyridin. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroso- und Nitroderivate. Liefert ein Acetylderivat. — $Ag.C_5H_5N_2O_2 + xH_2O$. Blättchen. Wird über H_2SO_4 wasserfrei. — $C_5H_6N_2O_2.HCl + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Alkohol, wird durch Wasser zersetzt.

Acetylglutazin $C_7H_8N_2O_3 = C_5H_5N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Das Hydrochlorid $C_7H_8N_2O_3.HCl$ entsteht aus Glutazin und Acetylchlorid bei 100—120° (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2700). Man zerlegt das Salz durch Natriumacetat. — Kleine, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 285—290°. Schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien. Wird durch Eisenchlorid kaum gefärbt. Verbindet sich nicht mit NH_3O. — $NH_4.C_7H_7N_2O_3 + H_2O$. Sechsseitige Platten. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_7H_8N_2O_3.HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

Nitroglutazin $C_5H_5N_3O_4 = C_5H_5(NO_2)N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Dinitroglutazin, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige, mit HNO_3 angesäuerte, Lösung von Glutazin (PECHMANN, *B.* 20, 2656). — Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 170—180°, ohne zu schmelzen. Entwickelt mit Kali NH_3.

Nitrosonitroglutazin $C_5H_4N_4O_5 = C_5H_4(NO)(NO_2)N_2O_2$. *B.* Man löst 1 Thl. Glutazin in gerade genügend viel verdünnter Natronlauge, giebt 1 Thl. $NaNO_2$ hinzu und verdünnt mit Wasser auf 30 Thle. Dieses Gemisch wird in verd. Essigsäure (5 Thle.

Eisessig, 30 Thle. Wasser) gegossen (PECHMANN, *B.* 20, 2657). Hierbei scheidet sich das Salz $Na.C_5H_3N_4O_5 + xH_2O$ aus. Dasselbe bildet rothviolette Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden. Beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 entweicht HNO_2. Giebt mit Metalllösungen meist gelbe, schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Dinitroglutazin $C_5H_4N_4O_6 = C_5H_4(NO_2)_2N_2O_2$. *B.* Siehe Nitroglutazin (PECHMANN). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Nitrosodinitroglutazin $C_5H_3N_5O_7 = C_5H_3(NO)(NO_2)_2N_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung des Salzes $Na.C_5H_3N_4O_5$ (s. o.) mit $NaNO_2$ scheidet sich das Salz $Na.C_5H_2N_5O_7$ ab (PECHMANN, *B.* 20, 2657). Dieses Salz bildet ein zinnoberrothes Krystallpulver, das sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkalien löst. Mit verdünnter H_2SO_4 entwickelt es in der Wärme HNO_3. Mit NH_3 und $CaCl_2$ liefert es einen krystallinischen Niederschlag $Ca_3(C_5N_5O_7)_2$.

2. Derivate der Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$.

Hydrochelidonaminsäure, 4-Heptanonamidsäure $C_7H_{11}NO_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Man verreibt (10 g) Hydrochelidonsäureanhydrid bei 0° mit (16 g) alkoholischem, bei 0° gesättigtem NH_3 (VOLHARD, *A.* 267, 55). — Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Geht bei 150° in Hydrochelidonsäureimid über. — $Zn(C_7H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch.

Hydrochelidonsäureimid $C_7H_9NO_3 = NH\left\langle\begin{array}{l}CO.CH_2.CH_2\\CO.CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochelidonaminsäure auf 150°, oder besser durch ½stündiges Erhitzen auf 130° bei 15 mm (VOLHARD, *A.* 267, 57). Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Geht, durch Erwärmen mit Wasser, in die Aminsäure über.

Propiondicarbonsäureamid $C_7H_{10}N_2O_5$. *B.* Aus Propionondicarbonsäureester $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100—150° (MARCKWALD, *B.* 21, 1403). — Lange Nadeln. Beginnt bei 250—260° zu sublimiren; schmilzt bei 292°. Wenig löslich in Lösungsmitteln, leicht in HCl.

Hydrochelidonsäurediimid $C_7H_{10}N_2O_2 = \begin{array}{l}CO\quad\quad NH\ NH.CO_2\\ \cdot\quad\quad\quad \diagdown\diagup \quad\quad \cdot\\ CH_2.CH_2.C.CH_2.CH_2\end{array}$. *B.* Man dampft Hydrochelidonsäure mit alkoholischem NH_3 ein und erhitzt den Rückstand auf 160° (VOLHARD, *A.* 267, 59). — Trimetrische (LUEDECKE, *A.* 267, 60) Prismen (aus heifsem Wasser). Bräunt sich gegen 270°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$, Aceton, Ligroïn und Benzol. — $Ag_2.C_7H_8N_2O_2$. Niederschlag.

Hydrochelidonsäure-Bismethylimid $C_9H_{14}N_2O_2 = \begin{array}{l}CO.N(CH_3)N(CH_3).CO\\ \cdot\quad \diagdown \quad\quad\quad\quad \cdot\\ CH_2.CH_2.C.CH_2-CH_2\end{array}$. *B.* Man verdunstet Hydrochelidonsäureanhydrid mit alkoholischem $NH_2.CH_3$ im Vakuum, über H_2SO_4, und erhitzt den Rückstand auf 160° (VOLHARD). — Glänzende, dünne Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Essigäther, schwerer in Alkohol und Benzol.

3. Amide der Säuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. Derivate der Oxycamphersäure.

Oxycampheraminsäure (Amidocamphersäure) $C_{10}H_{17}NO_4 + H_2O = OH.C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l}CO.NH_2\\CO_2H\end{array}\right. + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Amidocamphersäureanhydrid (s. u.) mit zehnprocentiger Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (WREDEN, *A.* 163, 340). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Das Krystallwasser entweicht bei 85°. Schmilzt bei 160°, dabei in Amidocamphersäureanhydrid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als dieses Anhydrid. Schwer löslich in Aether und kochendem Wasser. Von salpetriger Säure, koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure in Oxycamphersäureanhydrid übergeführt. — $Ca(C_{10}H_{16}NO_4)_2 + 2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ein Salz $Ca.C_{10}H_{15}NO_4$ konnte nicht erhalten werden. — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Seine Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid aus.

Oxycamphersäureimid (Amidocamphersäureanhydrid) $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle NH$. *B.* Bromcamphersäureanhydrid wird mit koncentrirtem Ammoniak so

lange auf 150° erhitzt, bis in der Hitze alles gelöst ist. Das ausgeschiedene Amidoanhydrid wird aus Alkohol umkrystallisirt (WREDEN, *A.* 163, 339). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208°. Sublimirt von 150° an. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch Salpetrigsäureanhydrid geht es in Oxycamphersäureanhydrid über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Geht, beim Kochen mit zehnprocentiger Kalilauge, in Amidocamphersäure über und mit koncentrirtem Aetzkali in Oxycamphersäureanhydrid.

2. **Derivate der Cineolsäure.**

Cineolaminsäure $C_{10}H_{17}NO_4 = NH_2.CO.C_8H_{14}O.CO_2H$. *B.* Aus Cineolsäureanhydrid und NH_3 (ELKELES, *A.* 271, 25). — Krystalle.

Cineoldiäthylaminsäure $C_{14}H_{25}NO_4 = N(C_2H_5)_2.CO.C_8H_{14}O.CO_2H$. *B.* Aus Cineolsäureanhydrid und Diäthylamin (ELKELES, *A.* 271, 22). — Schmelzp.: 162—163°.

Cineolallylaminsäure $C_{13}H_{21}NO_4 = NH(C_3H_5).CO.C_8H_{14}O.CO_2H$. Schmelzp.: 126° (ELKELES).

4. Phoronsäureimid $C_{11}H_{17}NO_3 = C_{11}H_{16}O_3.NH$. *B.* Aus Phoronsäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (PINNER, *B.* 14, 1080). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Alkohol.

Phoronsäureamid. *B.* Aus Phoronsäurediäthylester und alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* 14, 1079). — Glänzende Prismen. Schmilzt oberhalb 300°.

O. Amide der Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Krokonaminsäure $C_5H_3NO_4 = CO.C:C(CO_2H).CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Krokonsäuredianilid mit wässerigem Ammoniak (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 773). $(OH)_2.C_5O(N.C_6H_5)_2 + NH_3 + H_2O = C_5H_3NO_4 + 2C_6H_5.NH_2$. Einbasische Säure. — $NH_4.C_5H_2NO_4$. Rothe Prismen mit bläulichem Flächenschimmer. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe, schwer lösliche Nädelchen. — $Ba.C_5HNO_4 + 4H_2O$ (bei 120°). Schwer lösliche, gelbe Blättchen (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1856). — $Ag.\bar{A} + xH_2O$. Goldgelbe Nadeln, die bei 110° wasserfrei und dabei roth werden.

2. Komenamid $C_6H_5NO_4 = OH.C_5H_2O_2.CO.NH_2$. *B.* Bei längerem Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Komensäureäthylesters scheidet sich das Ammoniaksalz des Komenamids ab. Durch Behandeln mit Salzsäure wird daraus das freie Komenamid gewonnen (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 282). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in starkem Alkohol. Wird von heißem Wasser nicht zersetzt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — Das Ammoniaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser. Beim Stehen über H_2SO_4 verliert es Ammoniak. — $K.C_6H_4NO_4 + H_2O$. Kleine, gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. Cholsäureamid $C_{24}H_{39}O_4.NH_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Cholsäureäthylester und möglichst koncentrirtem alkoholischem Ammoniak bei 130°. Entsteht auch beim Erhitzen von cholsaurem Ammoniak (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 308; vgl. BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Cholsäure mit 4 Thln. alkoholischem NH_3 3—4 Stunden lang auf 250° und wäscht das Produkt mit warmer Natronlauge (MYLIUS, *B.* 20, 1976). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Wasserverlust, bei 125—130°; das wasserfreie Amid schmilzt bei 130—140°, erstarrt dann krystallinisch bei 180° und schmilzt wieder gegen 228° (M.). Löslich in 5000 Thln. Wasser. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether.

P. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Mesoxalsäureamid $C_3H_6N_2O_4 = (OH)_2.C.(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und wässerigem Ammoniak (PETRIEW, *Ж.* 10, 76). — Gelbliche, zerfließliche Tafeln.

Mesoxalylharnstoff (Alloxan) $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ und $+ 4H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CO$.

V. Fand sich in dem bei einem Darmkatarrh abgegangenen Schleime (LIEBIG, *A.* 121, 81). Im Harn eines Herzkranken (?) (LANG, *J.* 1867, 816). — *B.* Bei der Oxydation von

Harnsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 256), Chlor, Jod (BRUGNATELLI, *A. ch.* 8, 201) oder Brom (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$. Beim Behandeln von Xanthin mit HCl und $KClO_3$ (E. FISCHER, *A.* 215, 310). $C_5H_4N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2 + 4HCl$. — *D.* Man mischt 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) mit 8—10 Thln. Wasser von 60—70° und trägt in diese warme Säure allmählich Harnsäure ein. Man wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die eingetragene Harnsäure sich aufgelöst hat. Die mit Harnsäure gesättigte Salpetersäure wird zum Kochen erhitzt und filtrirt. Zum Filtrat setzt man nach und nach eine koncentrirte, mit dem gleichen Volumen roher Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung, so lange noch Alloxantin gefällt wird. Färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von $SnCl_2$ gelb, so ist der Fällungspunkt überschritten. Das gefällte Alloxantin wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen (sind die Filtrate trübe, so setzt man dem Waschwasser etwas Salzsäure zu) und auf Ziegelsteinen getrocknet. Man rührt es dann mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zum Brei an und lässt diesen so lange stehen, bis er sich leicht und völlig in Wasser löst. Der Brei von Alloxan wird auf Ziegelsteinen vollständig ausgetrocknet, hierauf in einer Schale im Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure entweicht, und schliefslich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bei Anwendung von Harnsäure aus Guano ist das zuerst erhaltenene Alloxan braun, kann aber durch Thierkohle völlig entfärbt werden (LIEBIG, *A.* 147, 367). — Krystallisirt, beim Abkühlen einer heifsen, wässerigen Lösung, mit $4H_2O$ in grofsen Krystallen des triklinen Systems (LANG, GRAILICH, *J.* 1858, 308). Aus heifsen Lösungen scheidet es sich in monoklinen Prismen mit $1H_2O$ ab. Das völlig reine Alloxan hält sich unverändert; ist ihm etwas Salpetersäure beigemengt, so zerfällt es unter Bildung von Alloxantin. Molek.-Verbrennungswärme = 276,5 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 300). Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und giebt ihr einen unangenehmen Geruch. Wird beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Parabansäure oxydirt. Beim Erwärmen mit PbO_2 und Wasser entstehen CO_2 und Harnstoff. Zerfällt bei 170° in CO_2, NH_3, CO, Oxalsäure und Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$. Wird bei 260° ziegelroth und geht dann, mit Basen in Berührung, in Isoalloxansäure über. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2, Parabansäure und Alloxantin (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 38, 357). Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$, Natriumamalgam) führen das Alloxan zunächst in Alloxantin, dann in Dialursäure über. Auch durch Phenylhydrazin wird Alloxan zu Alloxantin reducirt (PELLIZZARI, *G.* 17, 255). $2C_4H_2N_2O_4 + C_6H_8N_2 = C_8H_4N_4O_7 + C_6H_6 + N_2 + H_2O$. Sättigt man Alloxanlösung mit SO_2 und kocht dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht thionursaures Ammoniak. Alloxan verbindet sich direkt mit Alkalidisulfiten. Beim Kochen von Alloxan mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird viel saures hydurilsaures Ammoniak gebildet; bei Anwendung einer etwas stärkeren Säure scheidet sich Alloxantin aus, während Dialursäure gelöst bleibt. Zerfällt, beim Kochen mit festen Alkalien, in Mesoxalsäure und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht Mykomelinsäure (?). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Violursäure. Ueberschüssiges Kalk- oder Barytwasser erzeugen Niederschläge von Alloxansäuresalzen. Beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker tritt Fällung von Bleimesoxalat ein, während Harnstoff gelöst bleibt. Alloxan giebt mit Eisenoxydulsalzen eine tief indigblaue Färbung. Alloxanlösung, mit Blausäure und K_2CO_3 versetzt, zerfällt in CO_2, dialursaures und oxalursaures Kalium. Beim Vermischen von Alloxan mit Blausäure und Ammoniak werden CO_2, Dialursäure und Oxaluramid gebildet. Beim Erhitzen von Alloxan mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° entstehen Alloxantin, NH_3 und Oxalsäure (HLASIWETZ, *A.* 103, 210). Beim Erhitzen von Alloxan mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 120° wird Tetrachlorpyrimidin $C_4Cl_4N_2$ gebildet. Alloxan verbindet sich direkt mit Basen (Anilin, Dimethylanilin, Naphtylamin). Die Verbindungen sind keine Additionsprodukte; sie werden von Kalilauge, schon in der Kälte, in CO_2, NH_3 und Säuren zerlegt. Das Anilinderivat entwickelt, bei der trockenen Destillation, CO_2, NH_3 und p-Toluidin. Alloxan verbindet sich mit o-Toluidin und α-Naphtylamin, aber nicht mit p-Toluidin oder β-Naphtylamin (PELLIZZARI, *G.* 17, 415). — Verhalten von Alloxan gegen Nikotin, Coniin, Anilin: SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 392.

$C_4H_2N_2O_4.HgO + 7H_2O$. Weifses Pulver. Wird durch Lösen von HgO in Alloxan oder durch Fällen von Alloxan mit Quecksilbernitratlösung erhalten. Hält bei 100° $2H_2O$ zurück und färbt sich dabei gelb (DESSAIGNES, *J.* 1857, 364). — $Ag_2.C_4N_2O_4$. Niederschlag (MULDER, *B.* 6, 1014).

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: WUTH, *A.* 108, 41; vgl. GREGORY, *J. pr.* 32, 280. — $C_4H_2N_2O_4 + NH_4.HSO_3 + H_2O$. Trikline (BARTALINI, *A.* 248, 151) Krystalle. — $C_4H_2N_2O_4 + NaHSO_3 + 1^1/_2H_2O$. Grofse Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_2N_2O_4 + KHSO_3 + H_2O$. Grofse Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Alloxanäthylamindisulfit $C_4H_2N_2O_4.C_2H_7N.H_2SO_3 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer, mit SO_2 gesättigten, wässerigen Aethylaminlösung (von 33 %) mit koncentrirter, wässeriger Alloxanlösung (PELLIZZARI, *A.* 248, 147). — Grofse, monokline (BARTALINI, *A.* 248, 147) Prismen.

Methylalloxan $C_5H_4N_2O_4 = CO(N_2H.CH_3).C_3O_3$. *B.* Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HILL, *B.* 9, 1092). Beim allmählichen Eintragen von 0,907 Thln. $KClO_3$ in ein Gemisch von 2 Thln. Theobromin und 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,06) bei höchstens 50° (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 108), neben Methylharnstoff (E. FISCHER, *A.* 215, 304). — Geht, mit Alkalien in Berührung, sofort in Methylalloxansäure über. Wird, beim Kochen mit Salpetersäure, zu Methylparabansäure oxydirt. Wird von H_2S zu Dimethylalloxantin reducirt.

$C_5H_5N_2SO_7.K + H_2O$. *D.* Durch Zusammenbringen von Methylalloxan mit $KHSO_3$ (MAY, ANDREASCH). — Grofse, glasglänzende, monokline Säulen.

Dimethylalloxan $C_6H_6N_2O_4 + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}\right\rangle C(OH)_2 + H_2O$. *B.* Kaffeïn zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$, in Dimethylalloxan und Methylharnstoff (E. FISCHER, *A.* 215, 257). $C_8H_{10}N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_6H_6N_2O_4 + NH_2.CO.NH(CH_3) + 4HCl$. Bei der Oxydation von Amalinsäure mit HNO_3 (FISCHER). — *D.* Man behandelt Kaffeïn mit $KClO_3$ und Salzsäure vom spec. Gew. = 1,06 und operirt bei höchstens 50°. Durch einen Luftstrom entfernt man das freie Chlor und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zum gröfsten Theile abdestillirt und dann im Vakuum verdunstet. Es hinterbleibt ein Firniss, der, mit Wasser übergossen, nach einer Stunde erstarrt unter Abscheidung von Apokaffeïn. Das Filtrat hiervon giebt, beim Stehen im Exsiccator, Krystalle von Dimethylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 96). — Sechsseitige Tafeln, die über Schwefelsäure $1H_2O$ verlieren. Zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, gar nicht in Aether. Das entwässerte Dimethylalloxan $C_6H_8N_2O_5$ ist ein blassgelbes Pulver, das sich in Alkohol und Aether löst. Es färbt sich gegen 100° gelbbraun und bildet mit Wasser wieder das krystallisirte Hydrat. Färbt die Haut roth. Giebt mit Eisenvitriol und NH_3 eine intensive Indigfärbung; mit Eisenchlorid und NH_3 entsteht eine braune Lösung. Löst $Cu(OH)_2$. Liefert mit H_2S Amalinsäure

$C_6H_7N_2SO_7K = CO[N(CH_3).CO]_2.C(OH).SO_3K$. Viereckige Tafeln. 1 Thl. löst sich bei 20° in 13,86 Thln. Wasser. Kaum löslich in Alkohol, gar nicht in Aether. Kann aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Giebt mit $FeSO_4$ und NH_3 keine Indigfärbung. Entwickelt mit verdünnter H_2SO_4 langsam SO_2. Ziemlich beständig gegen Alkalien. Giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Ag_2SO_3 (MALY, ANDREASCH).

Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5 = NH_2.CO.NH.CO.CO.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von Alloxan mit Kalk- oder Barytwasser wird alloxansaures Calcium, resp. Baryum gefällt (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 292). — *D.* Man zerlegt das Baryumsalz mit einer ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, fällt dann allen Baryt genau aus und verdunstet bei 30—40° (SCHLIEPER, *A.* 55, 263); oder man vertheilt das Bleisalz in Alkohol und zerlegt es durch H_2S (STAEDELER, *A.* 97, 122) (siehe Calciumsalz). — Strahlig-krystallinische Masse. Zerzetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in Wasser; löslich in 5—6 Thln. Alkohol, schwerer löslich in Aether. Eine alkoholische Lösung der Alloxansäure kann ohne Zersetzung gekocht werden, beim Kochen der wässerigen Lösung tritt aber Zersetzung ein in Allantursäure, Leukotursäure, CO_2 und Hydantoïn. Beim Erwärmen mit HJ wird Hydantoïn gebildet. Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt. H_2S ist ohne Einwirkung. Alloxansaurer Baryt zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in mesoxalsauren Baryt und Harnstoff. Beim Kochen desselben mit Kaliumnitrit und Essigsäure wird Oxalsäure gebildet. — Starke zweibasische Säure; löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwickelung.

Salze: SCHLIEPER. — $NH_4.C_4H_3N_2O_5$. Monokline Krystalle. Löslich in 3—4 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol; — das neutrale Salz ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure Salz über. — $K.C_4H_3N_2O_5$. Körnig-krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. — $K_2.C_4H_2N_2O_5 + 3H_2O$. Glasglänzende, eingliedrige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mg.C_4H_2N_2O_5 + 5H_2O$. Rinden, ziemlich löslich in Alkohol. — $Ca(C_4H_3N_2O_5)_2 + 6H_2O$. *D.* Aus dem sauren Ammoniaksalz und $CaCl_2$. — Krystalle; löslich in 20 Thln. Wasser und in Alkohol. Nach STAEDELER (*A.* 97, 120) gewinnt man dieses Salz sehr leicht, wenn man die salpetersaure Mutterlauge von der Darstellung des Alloxans mit Wasser verdünnt und dann mit viel überschüssiger Kreide versetzt. Aus dem Niederschlage zieht man das Salz durch kochendes Wasser aus. Es verliert über Schwefelsäure $1H_2O$. — $Ca.C_4H_2N_2O_5 + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $Sr.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Nadeln (LIEBIG, WÖHLER). —

$Ba(C_4H_3N_2O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden. Reagirt sauer. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. — $Ba.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. *D.* 2 Vol. einer kaltgesättigten, wässerigen Alloxanlösung werden mit 3 Vol. einer kaltgesättigten Lösung von $BaCl_2$ auf 60—70° erwärmt und dann Kalilauge hinzugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht (S.). — Krystallpulver oder, bei langsamer Bildung, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Säuren und Alloxan. Hält bei 120° noch $^1/_2 H_2O$ zurück (LIEBIG, WÖHLER). — Aus Alloxan und überschüssigem Baryt entsteht ein kleisteriger Niederschlag, der aufser alloxansaurem, auch bereits mesoxalsaures Baryum beigemengt enthält. — $Zn(C_4H_3N_2O_5)_2 + 4H_2O$. — $2Zn.C_4H_2N_2O_5 + ZnO + 8H_2O$. — $Hg.C_4H_2N_2O_5 + 3H_2O$. — $Pb(C_4H_3N_2O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen. Wird durch Alkohol in freie Alloxansäure und das Salz: $2Pb.C_4H_2N_2O_5 + Pb(C_4H_3N_2O_5)_2 + 7H_2O$ zerlegt. Aus diesem Salz nimmt Wasser das saure Salz auf und hinterlässt als unlösliches Pulver: $Pb.C_4H_2N_2O_5 + H_2O$. — $2Pb.C_4H_2N_2O_5 + Pb(OH)_2$. — $Ni.C_4H_2N_2O_5 + 2H_2O$. — $Cu.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Blaue Warzen; löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $Cu.C_4H_2N_2O_5 + Cu(OH)_2$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_5$. Weifser Niederschlag (L., W.).

Methylalloxansäure $C_5H_6N_2O_5 = C_4H_3(CH_3)N_2O_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) auf Methylharnsäure entsteht Methylalloxan, das, mit Basen in Berührung, in Methylalloxansäure übergeht. Neutralisirt man die salpetersaure Lösung des Methylalloxans mit $CaCO_3$, giebt Alkohol und dann vorsichtig NH_3 hinzu, so fällt das Calciumsalz $Ca.C_5H_4N_2O_5$ (bei 100°) als gelatinöser Niederschlag aus (HILL, *B.* 9, 1092). — Beim Kochen mit Wasser giebt das Calciumsalz Methylamin aus.

Isoalloxansäure $C_4H_4N_2O_5$ (?). *B.* Alloxan wandelt sich bei 260° in ein ziegelrothes Pulver um, das sich in Wasser mit intensiv rother Farbe löst. Mit Alkalien in Berührung, geht es in eine Säure $C_4H_4N_2O_5$ über, welche lauter gefärbte Salze bildet. Aus diesen Salzen wird aber durch Mineralsäure nur die gewöhnliche, farblose Alloxansäure abgeschieden (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). — Das Ammoniaksalz $(NH_4)_2.C_4H_2N_2O_5$ ist roth, in Alkohol unlöslich; — das Kaliumsalz ist blau; — das Silbersalz $Ag_2.C_4H_2N_2O_5$ ist dunkelroth; das Doppelsalz $NH_4.Ag.C_4H_2N_2O_5$ ist blau.

Stellt man Alloxan dar durch Eintragen von Brom in, mit (40—50 Thln.) Wasser angerührte, Harnsäure und verdampft die Lösung im Wasserbade, so scheidet sich ebenfalls rothes Alloxan ab (MAGNIER, *Bl.* 22, 57). Versetzt man die Lösung mit Barytwasser, so fällt ein violetter, wenig beständiger Niederschlag $C_4H_2N_2O_5.Ba$ aus. — Beim Erhitzen von (1 g) Alloxantin oder Hydrodibrommalonylharnstoff mit 100 g Wasser und 2 ccm Ammoniak auf 70° entsteht eine purpurfarbene Lösung, welche mit Baryt denselben violetten Niederschlag liefert, wie das Einwirkungsprodukt aus Brom und Harnsäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 418).

BAEYER (*Gm.* Supl. 866) hält die Isoalloxansäure für mit Murexid verunreinigte Alloxansäure.

Alluransäure $C_5H_4N_4O_4$ oder $C_5H_6N_4O_5$ (?). *B.* Beim Verdunsten einer Lösung gleicher Gewichtstheile Alloxan und Harnstoff im Exsiccator (MULDER, *B.* 6, 1012). $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O = C_5H_6N_4O_5$. — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Die Auflösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Wird von rauchender Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt. Mit HJ entsteht Hydantoïnsäure. H_2S ist ohne Wirkung. — Schwache einbasische Säure. — $Ag.C_5H_5N_4O_5 + H_2O$. Krystalle.

Alloxantin $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle \overline{C.O.C}\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO + 3H_2O$ (?). *B.* Bei der Reduktion von Alloxan mit H_2S in der Kälte, oder mit Zinnchlorür. $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. Beim kurzem Kochen von Alloxan mit verdünnter Schwefelsäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 262). Bei der freiwilligen Zersetzung von salpetersäurehaltigem Alloxan (GREGORY, *A.* 87, 126). Bei der Oxydation der Dialursäure an der Luft. Beim Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff, Malonsäure und $POCl_3$ (GRIMAUX, *J.* 1878, 361). Durch direkte Vereinigung von Alloxan und Dialursäure (LIEBIG, WÖHLER). $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_4 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. — *D.* Durch Behandeln von Alloxan mit Zinnchlorür (s. S. 1399). — Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Das aus dialursaurem Ammoniak mit Salzsäure abgeschiedene Alloxantin soll eine abweichende Krystallform besitzen (L., W., *A.* 26, 280). Molek.-Verbrennungswärme = 584,7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 323). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Indifferent, reagirt aber sauer. Giebt mit Barytwasser einen charakteristischen, veilchenblauen Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen auf 170°, in Hydurilsäure, NH_3, CO, CO_2 und Oxalsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Alloxan, von Reduktionsmitteln (Natriumamalgam, $SnCl_2$) in Dialursäure übergeführt. Alloxantin scheidet aus Silberlösung sofort Silber aus. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser

auf 180—190°, in Oxalsäure, NH_3, CO und CO_2 (HLASIWETZ, *A.* 103, 216). Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 120° entstehen Barbitursäure und Parabansäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird saures hydurilsaures Ammoniak gebildet. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Allantursäure. Ammoniakgas, über erhitztes Alloxantin geleitet, erzeugt Murexid. (Alloxantin röthet sich an der Luft durch Anziehung von NH_3). Eine wässerige Alloxantinlösung, anhaltend mit Ammoniak gekocht, scheidet Uramil ab. Verdunstet man Alloxantin wiederholt mit Ammoniak an der Luft, so geht es schliefslich völlig in oxalursaures Ammoniak über. Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak entstehen Uramil und Alloxan. $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3$ (Uramil) + $C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) + HCl.

Alloxantinharnstoff $4CO(NH_2)_2 + C_8H_4N_4O_7 + 4H_2O$. Kleine, platte Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699). — Alloxantin verbindet sich nicht mit Harnstoff (MULDER, *B.* 6, 1011).

Methylalloxantin $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$. *B.* Durch Vermischen der koncentrirten wässerigen Lösungen von Dialursäure und Methylalloxan (ANDREASCH, *M.* 3, 431). — Dünne, mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Zeigt etwa die gleiche Löslichkeit in Wasser wie Alloxantin und giebt auch mit NH_3 und Baryt dieselben Reaktionen.

Dimethylalloxantin $C_{10}H_{10}N_4O_8$. a. ***Symmetrisches Dimethylalloxantin*** $C_{10}H_{10}N_4O_8 + 4H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\NH\quad CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.N(CH_3)\\CO\quad NH\end{matrix}\right\rangle CO + 4H_2O$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Lösung von Methylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 109). — Dünne Blättchen. Käum löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich an der Luft oder beim Erhitzen auf 130° roth. Wird durch NH_3 geröthet. Färbt sich mit Kali oder Barytwasser violett.

b. ***Unsymmetrisches Dimethylalloxantin*** $C_{10}H_{10}N_4O_8 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).\\N(CH_3).\end{matrix}\right.$ $\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$. *B.* Wird durch Vermischen der koncentrirten wässerigen Lösungen von Dimethyldialursäure (dargestellt durch Reduktionen von Dimethylalloxan) und Alloxan gefällt (ANDREASCH, *M.* 3, 428). — Mikroskopische, vierseitige, sehr spitze Pyramiden (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether; in heifsem Wasser merklich leichter löslich als Amalinsäure. Zersetzt sich, beim Erhitzen im Röhrchen, unter Bildung eines violetten Anfluges.

Amalinsäure (**Tetramethylalloxantin**) $C_{12}H_{14}N_4O_8 = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).$ $C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.N(CH_3)\\CO.N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Bei der Oxydation von Kaffeïn oder Theobromin mit Chlor oder Salpetersäure (ROCHLEDER, *A.* 71, 1). $2C_8H_{10}N_4O_2 + 6Cl + 3H_2O = C_{12}H_{12}N_4O_7 + 2CN.Cl + 2NH_2.CH_3 + 4HCl$. Bei der Reduktion von Dimethylalloxan durch H_2S (E. FISCHER, *B.* 14, 1912). Durch Zusammenbringen von Dimethyldialursäure und Dimethylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 105). — *D.* Man trägt in eine 50° warme Lösung von 15 Thln. Kaffeïn in 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 45 Thln. Wasser allmählich 7 Thle. $KClO_3$ ein. Die klare Lösung (von Dimethylalloxan) wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, das freie Chlor durch SO_2 zerstört und dann durch H_2S Amalinsäure ausgefällt. Man krystallisirt diese aus kochendem Wasser um (E. FISCHER, *A.* 215, 258). — Dem Alloxantin ähnliche Krystalle. Molek.-Verbrennungswärme = 1240,6 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 327). Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, wenig löslich in heifsem Wasser. Bringt auf der Haut eben solche rothe, übelriechende Flecke hervor wie Alloxantin. Liefert bei der trocknen Destillation Desoxyamalinsäure $C_{12}H_{14}N_4O_4$, neben anderen Produkten. Giebt mit Kali, Natron und Baryt dunkel veilchenblaue Verbindungen. Ammoniakgas färbt Amalinsäure allmählich auch dunkelviolett, und die entstandene Verbindung (Murexoïn) löst sich dann mit purpurrother (Murexid-) Farbe in Wasser. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, in CO_2 und ab-Dimethyloxamid (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 106). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + O_3 = 4CO_2 + 2C_2O_2(NH.CH_3)_2$. Mit Eisenvitriol und NH_3 entsteht eine indigblaue Lösung. Reducirt Silberlösung. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Dimethylalloxan und mit Chlorwasser oder mit Chromsäuregemisch Cholestrophan (Dimethylparabansäure). Wird von H_2S, in der Wärme, zu Dimethyldialursäure $C_6H_8N_2O_4$ reducirt, die schon, an der Luft, wieder in Amalinsäure übergeht (MALY, ANDREASCH). Mit Dimethylalloxan verbindet sich diese Dimethyldialursäure zu Amalinsäure. Mit Ammoniumdisulfit verbindet sich Amalinsäure zu dem Körper $C_{12}H_{15}N_5O_6$ (?). Amalinsäure verbindet sich mit Cyanamid zu Cyamidoamalinsäure. Amalinsäure reagirt schwach sauer.

Murexoïn (**Tetramethylmurexid**?) $C_{12}H_{16}N_6O_6 = C_8(CH_3)_4N_5O_6.NH_4$ (?). *D.* Man setzt trockene Amalinsäure den Dämpfen von Ammoniakgas und Luft aus (ROCHLEDER, *J.* 1850, 436). — Zinnoberrothe, vierseitige Prismen, an denen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe reflektiren. Sublimirt bei 230° unzersetzt. Vergast bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (BRUNN, *B.* 21, 514). Ziemlich schwer löslich in Weingeist und Wasser. Die wässerige Lösung ist tief purpurroth gefärbt und wird auf Zusatz von Kali, oder auch beim Verdampfen, farblos. Zersetzt sich, beim Abdampfen mit verdünnter HCl, in Dimethylparabansäure und einen andern Körper (BRUNN).

Verbindung $C_{12}H_{15}N_5O_6$ (?). *B.* Beim Stehenlassen einer mit überschüssiger, koncentrirter Ammoniumdisulfitlösung versetzten Amalinsäurelösung (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 503). — Farblose, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

Cyaminoamalinsäure $C_{13}H_{14}N_6O_7$. *B.* Durch Aufkochen einer Lösung von 4 g Amalinsäure und 2 g Cyanamid in 100 ccm Wasser (ANDREASCH, *M.* 3, 433). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + CN.NH_2 = C_{13}H_{14}N_6O_7 + H_2O$. — Kurze, stark glänzende Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem. Zersetzt sich, beim Erhitzen, unter Entwickelung purpurrother Dämpfe. Langsam löslich in NH_3, viel leichter in Natronlauge; löslich in Mineralsäuren. Die alkalischen Lösungen reduciren Silberlösung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Bildung von Oxalsäure.

Allitursäure $C_6H_6N_4O_4$. *B.* Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure (SCHLIEPER, *A.* 56, 20). Dem Rohprodukt ist unverändertes Alloxantin beigemengt, welches man durch Salpetersäure auszieht. — Gelbliches Krystallpulver, löslich in 15—20 Thln. kochendem Wasser. Unverändert löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich in Kalilauge unter Ammoniakentwickelung.

Kann als ein Kondensationsprodukt aus Allantursäure und Hydantoïn betrachtet werden. $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_2 = C_6H_6N_4O_4 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 165).

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ und $+ 2H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.CH\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CO$ (?). *B.* Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf Harnsäure, neben Alloxan (SCHLIEPER, *A.* 56, 11), wahrscheinlich durch sekundäre Zersetzung von zunächst gebildetem Alloxan. Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird nämlich eine ansehnliche Menge dieses Salzes gebildet (FINCK, *A.* 132, 303). Beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin im Rohr auf 170° entstehen Hydurilsäure, Oxalsäure, Ammoniak, CO_2 und Kohlenoxyd (MURDOCH, DÖBNER, *B.* 9, 1102). $6C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 10H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 8NH_3 + 4CO + 10CO_2$. — $2(C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 4NH_3 + 2CO + 4CO_2$. Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht, neben CO_2 und Ameisensäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150° (BAEYER, *A.* 127, 14). $5C_4H_4N_2O_4 = 2(NH_4.C_8H_5N_4O_6) + 3CO_2 + CH_2O_2$. Beim Erhitzen von Harnsäure mit Schwefelsäure auf 110—130°, neben CO_2 und Glycin (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150). Dibrombarbitursäure wird von wenig HJ zu Hydurilsäure reducirt (BAEYER, *A.* 130, 133). — *D.* Man erhitzt krystallwasserhaltiges Alloxantin auf 170° (MURDOCH, DOEBNER). Zur Reinigung kann man die Säure an Ammoniak binden und aus dem neutralen Ammoniaksalz, durch $CuSO_4$, das Kupfersalz fällen und dieses in heifse Salzsäure eintragen. Die ausgeschiedene Hydurilsäure wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen (BAEYER, *A.* 127, 15).

Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in kleinen, vierseitigen Säulen mit $2H_2O$. Wird aus der koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung, durch HCl, als Krystallpulver mit $1H_2O$ gefällt. Molek.-Verbrennungswärme = 658,5 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 328); Neutralisationswärme: MATIGNON. Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Wird von reducirenden Substanzen nicht angegriffen. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlorhydurilsäure. Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure. Rauchende Salpetersäure liefert Alloxan, mit schwächerer Säure entstehen Nitro-, Nitrosobarbitursäure und Violantin. Eisenchlorid und Silberoxyd oxydiren zu Oxyhydurilsäure, welche mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung giebt (BAEYER). Sehr beständig gegen Alkalien. — Starke zweibasische Säure. Zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung saurer Hydurilate; mit Acetaten entstehen meist saure Hydurilate. Bildet sehr leicht Doppelsalze. Die Salze geben mit Eisenchlorid eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, welche durch Erhitzen, sowie durch überschüssige Alkalien oder starke Säuren, verschwindet. — Eigenthümlich ist auch, dass Hydurilsäure aus alkalischen Lösungen, durch HCl, als kreideweifses, amorphes Pulver

gefällt wird, das, beim Uebergieſsen mit heiſsem Wasser oder mit heiſser Salzsäure, krystallinisch wird.

Salze: Baeyer, *A.* 127, 18. — $NH_4.C_8H_5N_4O_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure, in kleinen oktaëdrischen Krystallen gefällt. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und daraus sich in Körnern und Krusten abscheidend. — $(NH_4)_2.C_8H_4N_4O_6$. Krystallisirt, bei schnellem Erkalten, mit $1H_2O$ in Nadeln und beim Stehen in monoklinen, groſsen Krystallen mit $2H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak. Starke Säuren (HCl) entziehen dem (sauren) Ammoniaksalze das Ammoniak nur theilweise. — $Na_2.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen; — ein saures Salz existirt nicht (?). — $K.C_4H_5N_4O_6$. Sehr schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (Matignon). — $K_2.C_4H_4N_4O_6 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (M.). Krystallisirte einmal mit $5H_2O$ (M.). — $Ca(C_8H_5N_4O_6)_2 + 8H_2O$. Kleine glänzende Prismen, unlöslich in Wasser. — $Ca.C_8H_4N_4O_6 + 3H_2O$. Wird aus Hydurilsäure und Calciumacetat als amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen krystallinisch wird. — $Ba.C_8H_4N_4O_6 + H_2O$. — $Zn(C_8H_5N_4O_6)_2$. Nadeln. — $Zn.C_8H_4N_4O_6 + 2H_2O$. — $Cu(C_8H_5N_4O_6)_2 + 8H_2O$. Feine gelbe Nadeln oder Prismen. Wird beim Erhitzen, unter Abgabe allen Wassers, roth. — $Cu.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. Fällt aus kalten, verdünnten Lösungen als rother, krystallinischer Niederschlag aus. In warmen, koncentrirten Lösungen erfolgt ein Niederschlag von dunkelbraunrothem, wasserfreiem Salz. — Das Silbersalz ist wenig beständig; beim Kochen mit Wasser scheidet es Silber aus.

Dichlorhydurilsäure $C_8H_4Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure (Baeyer, *A.* 127, 26). — Pulver; sehr schwer löslich in kaltem und heiſsem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus, durch Zusatz von Wasser, in kleinen, rhombischen Krystallen mit $2H_2O$ gefällt. Sehr beständig gegen Säuren, wird aber von Alkalien leicht zersetzt, unter Bildung von Chlormetall. — $K_2.C_8H_2Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in heiſsem Wasser.

Desoxyamalinsäure (Tetramethylhydurilsäure) $C_{12}H_{14}N_4O_6$ =
$CH_3.N.CO \quad CO.N.CH_3$
$\dot{C}O\dot{C}H - \dot{C}H\dot{C}O$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Amalinsäure (E. Fischer,
$CH_3.\dot{N}.\dot{C}O \quad \dot{C}O.\dot{N}.CH_3$
Reese, *A.* 221, 339). Das erhaltene Destillat wird mit 20 Thln. Wasser ausgekocht, dann in verdünntem NH_3 gelöst und die Lösung durch HCl schwach angesäuert. — Krystallinisch. Schmilzt bei 260° unter Bräunung. Destillirt theilweise unzersetzt. Mol.-Verbrennungswärme = 1321,8 Cal. (Matignon, *A. ch.* [6] 28, 327); Neutralisationswärme: Matignon. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch, Dimethylalloxan.

2. Amide der Weinsäure $C_4H_6O_6$.

Tartraminsäure $C_4H_7NO_5 = NH_2.CO.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Verdunsten eines Gemenges von Weinsäurediäthylester und wässerigem Ammoniak (Grote, *A.* 130, 203). Man erhält hierbei weiche Effloreszenzen von weinsaurem Ammoniak und harte Krusten von tartraminsaurem Ammoniak, die man mechanisch trennt. — Die freie Säure ist ein Syrup. — $Ca(C_4H_6NO_5)_2 + 6H_2O$. Groſse, tetraëdrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_5)_2 + 8H_2O$. — $Pb_3(C_4H_4NO_5)_2$.

Aethylester. *B.* Bei der Einwirkung von wenig (alkoholischem) Ammoniak auf Weinsäurediäthylester (Demondesir, *A.* 80, 303). — Trimetrische Krystalle (Pasteur, *J.* 1853, 416).

Rechtsweinsäureamid $C_4H_8N_2O_4 = CO.NH_2.CH(OH).CH(OH).CO.NH_2$. Man leitet Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureester bis zur Sättigung ein (Demondesir, *A.* 80, 303; Grote, *A.* 130, 202). — Rhombische Krystalle (Pasteur, *J.* 1853, 416). Rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Hg.C_4H_6N_2O_4$ (?). Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.).

Verbindet sich mit dem Amid der (aktiven) Aepfelsäure zu einer gut krystallisirten Verbindung, die sich in 5,5 Thln. Wasser von 20° löst (Pasteur).

Linksweinsäureamid $C_4H_4O_4(NH_2)_2$ verbindet sich mit dem Amid der aktiven Aepfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich in weniger als 3 Thln. kalten Wassers löst (Pasteur).

3. Derivate der s-Tetrachlordimethyltraubensäure.

Imid $C_6H_5Cl_4NO_4$ = $\begin{matrix} CHCl_2.C(OH).CO \\ CHCl_2.\dot{C}(OH).CO \end{matrix}\rangle NH$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 110°, von 2g s-Tetra-

chlordiacetyldicyanhydrin mit 15 ccm Salzsäure (von 35%) (LEVY, WITTE, *A.* 254, 102). — Farnkrautähnliche Drusen (aus Aether + Benzol). Schmelzp.: 239—240°. Kaum löslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Triacetylderivat $C_{12}H_{11}Cl_4NO_7 = \begin{matrix} CHCl_2.C(C_2H_3O_2).CO \\ CHCl_2.\dot{C}(C_2H_3O_2).CO \end{matrix} \Big> N.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Imid und Acetylchlorid bei 110° (LEVY, WITTE). — Kleine Prismen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 176—177° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_6H_8Cl_4N_2O_4 = \begin{matrix} CHCl_2.C(OH).CO.NH_2 \\ CHCl_2.\dot{C}(OH).CO.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer koncentrirten, eisessigsauren Lösung von α-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin mit dem doppelten Vol. Vitriolöl (LEVY, WITTE, *A.* 254, 105). Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung erfolgt, lässt dann einige Tage stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Haarfeine Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Wird von konc. HCl bei 110° in NH_3 und das Imid zerlegt.

Q. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. Amide der Tricarballylsäure.

Tricarballylaminsäure $C_6H_9NO_5 = NH_2.CO.C_3H_5(CO_2H)_2$. *B.* Beim Sättigen einer ätherischen Lösung des Anhydrids $C_6H_6O_5$ der Tricarballylsäure mit NH_3 (EMERY, *B.* 24, 598). — $NH_4.C_6H_8NO_5$. Hygroskopisches Pulver. — $Ag_2.C_6H_7NO_5$.

Tricarballylsäureamid $C_6H_{11}N_3O_3 = C_3H_5(CO.NH_2)_3$. Zolllange Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205—207° (EMERY, *B.* 22, 2923). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen auf 220° entsteht Tricarballylamidimid.

Tricarballylamidimid $C_6H_8N_2O_3 = \begin{matrix} NH_2.CO.CH_2.CH.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix} \Big> NH$. *B.* Beim Erhitzen von Tricarballylamid auf 220° (EMERY, *B.* 24, 601). — Krystallwarzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol.

2. Amide der Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$.

Monoamid $C_9H_{13}NO_4 = C_9H_{11}O_4.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des flüssigen Camphoronsäuremonoäthylesters (HJELT, *B.* 13, 798). — Schmelzp.: 212°.

Diamide $C_9H_{16}N_2O_4$. 1. *B.* Durch Erhitzen von Camphoronsäurediäthylester mit Ammoniak auf 115—130° (HJELT). — Schmilzt bei etwas über 160°. Verliert, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure, nur die Hälfte des Stickstoffes als NH_3; ebenso beim Erhitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100—110°. Dem bei der Behandlung mit HCl resultirenden Körper kommt die Formel $C_9H_{15}NO_5$ zu; er bildet lange, bei 212° schmelzende Nadeln.

2. Verbindung $C_9H_{16}N_2O_4 + C_2H_6O$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des festen Camphoronsäuremonoäthylesters (HJELT, *B.* 13, 798). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Zersetzt sich bei 70°. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_3 und Camphoronsäure. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, nur 1 Mol. Ammoniak.

R. Amid der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

Akonitsäureamid, 2-Pentendiamid-3-Methylamid $C_6H_9N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.C(CO.NH_2):CH.CO.NH_2$. *B.* Aus Akonitsäuretriäthylester und 5 Thln. wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,834 bei 0°) in der Kälte (HOTTER, *B.* 22, 1078). — Feine Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 260°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in absol. Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

S. Amid der Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

Amid der Arabinosecarbonsäure $C_6H_{13}NO_6 = OH.CH_2.(CH.OH)_4.CO.NH_2$. *B.* Scheidet sich aus beim Stehen einer wässerigen Lösung von Arabinose mit Blausäure (s. Arabinose-

carbonsäure S. 828) (KILIANI, *B.* 19, 3034; 20, 340). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem; unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwickelung.

T. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

Amide der Citronensäure $C_6H_8O_7$.

1. **Citromonoaminsäure** $C_6H_9NO_6 = OH.C_3H_4(CO_2H)_2.CO.NH_2$. *B.* Siehe Citrodiaminsäure (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2686). — *D.* Siehe Citramid. Die syrupdicke Mutterlauge von der Darstellung des Citramids wird mit $AgNO_3$ und vorsichtig mit NH_3 versetzt. Hierbei fällt zuerst das Ammoniaksalz der Citromonoaminsäure aus, das man sofort abfiltrirt. — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Aeuſserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, rasch in NH_3 und Citronensäure. Verhält sich gegen koncentrirte Schwefelsäure wie Citramid. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Gelblichweiſser, pulveriger Niederschlag.

Citrazinsäure (2, 6 - Dioxypyridin - 4 - Carbonsäure) $C_6H_5NO_4 = CO_2H.C\langle{CH:C(OH) \atop CH.C(OH)}\rangle N$. *B.* Beim Uebergieſsen von 1 Thl. Citramid, oder Citromono- oder Diaminsäure, mit 4—5 Thln. Schwefelsäure von 70—75% (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2687). $C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$. Man gieſst die erhaltene Lösung in das zwei- bis dreifache Volumen Wasser und reinigt den gebildeten Niederschlag durch Lösen in NH_3 und Fällen mit HCl. Bildet sich auch bei 24stündigem Stehen von (1 Thl.) Akonitsäuretrimethylester mit (4—5 Thln.) sehr starkem wässerigen NH_3. Aus der braunrothen Lösung wird durch verd. Mineralsäuren Citrazinsäure gefällt (SCHNEIDER, *B.* 21, 670). — Mikroskopische Platten (aus konc. HCl). Verkohlt erst oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Aeuſserst wenig löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in heiſser koncentrirter Salzsäure. Löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien; die Lösungen, namentlich die ammoniakalische, färben sich an der Luft bald bläulich. Bringt man eine Spur der Säure in eine heiſse, möglichst neutrale Lösung von Kaliumnitrit, so färbt sich die Lösung sofort tiefblau. Bleibt beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen KCN und Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in NH_3 und Tricarballylsäure. $C_6H_5NO_4 + 2H_2O + H_2 = C_6H_8O_6 + NH_3$. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° erfolgt Spaltung in CO_2, NH_3 und Akonitsäure (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* 262, 123). Liefert mit PCl_5 Dichlor-p-Pyridincarbonsäure. — Zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, jene der Erden schwer löslich. Beide Reihen von Salzen bläuen sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Methylester $C_7H_7NO_4 = C_6H_4NO_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Glänzende Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 220° unter Bräunung. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Aethylester $C_8H_9NO_4 = C_6H_4NO_4.C_2H_5$. Gleicht dem Methylester (BEHRMANN, HOFMANN).

Diacetylderivat $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3NO_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Auflösen von Citrazinsäure in kochendem Essigsäureanhydrid (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Krystallinisch. Wird schon durch Wasser oder Alkohol verseift.

Amid (Dioxyisonikotinsäureamid) $C_6H_6N_2O_3 = NH_2.CO.C\langle{CH.C(OH) \atop CH.C(OH)}\rangle N$. *B.* Bei längerem Stehen von Acetylcitronensäuretriäthylester mit konc. wässerigem NH_3 (RUHEMANN, *B.* 20, 803). $C_2H_3O_2.C_5H_4(CO_2.C_2H_5)_3 + 3NH_3 = C_6H_6N_2O_3 + C_2H_3O.NH_2 + 3C_2H_5.OH + H_2O$. Die rothgewordene Lösung wird im Wasserbade verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus heiſsem Wasser um. Entsteht auch bei zwei- bis dreitägigem Stehen von Akonitsäuretriäthylester mit wässerigem NH_3 (R., *B.* 20, 3368). — Mikroskopische Krystalle. Aeuſserst schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in NH_4Cl und Citrazinsäure. Chlor und Brom wirken substituirend. — $Ba(C_6H_5N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Trichlorderivat $C_6H_3Cl_3N_2O_3 = NH_2.CO.C\langle{CCl_2 . CO \atop CCl.C(OH)}\rangle N$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Citrazinamid (RUHEMANN, *B.* 20, 3371). — Krystalle. Löst sich leicht in Natronlauge und entwickelt, beim Erhitzen damit, NH_3. Zer-

setzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von HCl und CO_2. Liefert mit Anilin das Anilid $C_{18}H_{14}N_4O_3$.

Tribromderivat $C_6H_3Br_3N_2O_3$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Citrazinamid mit überschüssigem Brom (RUHEMANN). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in NH_3 und in Kalilauge. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Amid $C_6H_4N_2O_5$ siehe Citronensäureanilide.

2. **Citrodiaminsäure** $C_6H_{10}N_2O_5 = OH.C_3H_4(CO_2H)(CO.NH_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Citromonoaminsäure und Citramid, aus Citronensäuretrimethylester und wässerigem Ammoniak (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2685). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Citramids wird zum Syrup verdunstet, dieser mit gewöhnlicher Salpetersäure angesäuert und dann mit viel Alkohol und etwas Aether versetzt. Hierbei fällt Citrodiaminsäure aus, die man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt. — Blättchen. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Abgabe von NH_3. Verhält sich gegen koncentrirte Schwefelsäure wie Citramid. — Die Salze sind meist löslich in Wasser. — Ag.A. Krystallpulver. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser.

3. **Citramid** $C_6H_{11}N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2.C(OH,CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Citronensäuretrimethylester mit 4—5 Thln. wässerigem Ammoniak vom spec. Gew. = 0,88 (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2684; vgl. SARANDINAKI, *B.* 5, 1101; KÄMMERER, *B.* 8, 736). Wendet man schwächeres Ammoniak an, so entsteht weniger Citramid und dafür mehr Citromono- und -diaminsäure. — Krystalle. Bräunt sich oberhalb 200° und schmilzt bei 210—215° zu einer schwarzen Flüssigkeit. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,7 Thle. und bei 100° 33,3 Thle. Amid. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl oder Schwefelsäure, Citrazinsäure.

Citrotrimethylamid $C_9H_{17}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.CH_3)_3$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Citronensäuretrimethylester in absol. Alkohol mit einer konc. wässerigen Lösung von Methylamin (HECHT, *B.* 19, 2614). — Prismen. Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in Wasser.

U. Amide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

1. Galaktosecarbonsäureamid $C_7H_{15}NO_7$. Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 194° (MAQUENNE, *B.* 21 [2] 139). Fast unlöslich in Alkohol.

2. Dioxyweinsäurediäthylesterdicarbamid $C_{10}H_{14}N_4O_6$. *B.* Beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Dioxyweinsäureester mit Harnstoff (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 131). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 245°. Beim Behandeln mit (2 Mol.) Natronlauge entsteht ein Salz $Na_2.C_6H_4N_4O_6$.

3. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_8$.

Zuckersäureamid (Saccharamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *D.* Man leitet trockenes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäurediäthylester (HEINTZ, *J.* 1859, 290). — Amorphes Pulver, löslich in Wasser, etwas löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt.

Amide $C_6H_{12}N_2O_6 = C_4H_8O_4(CO.NH_2)_2$. a. ***d-Mannozuckersäureamid.*** *B.* Beim Eintragen von d-Mannozuckersäureanhydrid $C_6H_6O_6$ in überschüssiges, kaltes Ammoniak (E. FISCHER, *B.* 24, 543). — Rhomboëderähnliche Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 89° unter Zersetzung.

b. ***l-Mannozuckersäureamid.*** Beim Auflösen von l-Mannozuckersäureanhydrid in wässerigem NH_3 (KILIANI, *B.* 20, 2711). — Pulver, aus mikroskopischen, monoklinen Tafeln bestehend. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 189—190° (K.), bei 183—185° (E. FISCHER, *B.* 24, 545).

Schleimsäureamid (Mucamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des Schleimsäurediäthylesters mit Ammoniak (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 27, 513). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,589 bei 13,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der trockenen Destillation Carbopyrrolamid, CO_2, NH_3, Paracyan und etwas Brenzschleimsäure.

Isozuckersäureamid $C_6H_{10}N_2O_5 = NH_2.CO.\overset{OH.CH\ .\ CH.OH}{CH\ .\ CH}.CO.NH_2$ (mit $\diagdown O \diagup$ zwischen den beiden CH). *B.* Aus Isozuckersäurediäthylester und alkoholischem NH_3, in der Kälte (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1264)

— Krystalle. Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Für die wässerige Lösung, bei p = 5 ist $[\alpha]_D = 7,16°$. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, NH_3, H_2O und Brenzschleimsäureamid.

4. Desoxalsäureamid s. Desoxalsäure S. 857.

5. Acetylentetracarbonsäureamid $C_6H_{10}N_4O_4 = NH_2.CO.CH(CO.NH_2).CH(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus dem Tetráthylester der Acetylentetracarbonsäure $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ und Ammoniak (Bischoff, Rach, *B.* 17, 2788). — Kurze, rechtwinkelige Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

6. Amid der Säure $C_8H_{10}O_8$ (aus Itakonsäure) $C_8H_{14}N_4O_4 = C_8H_6O_4(NH_2)_4$. Aus dem Tetráthylester der Säure und konc. NH_3 (Michaëlis, Schulthess, *J. pr.* [2] 45, 60). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 250°.

XXXXV. Säurenitrile (Cyanide).

A. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Die Amide verlieren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5) ein Molekül Wasser und gehen in Nitrile über. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 - H_2O = C_nH_{2n-1}N$ (Dumas, Malaguti, Leblanc, *A.* 64, 333). Auch durch $SOCl_2$ können Nitrile aus Amiden dargestellt werden (Michaelis, Siebert, *A.* 274, 312). Die Nitrile sind identisch mit den Alkylcyaniden (Kolbe, Frankland, *A.* 65, 297; vgl. *J. pr.* [2] 16, 30). Man erhält sie aus KCN und Alkyljodiden oder durch Destillation von KCN mit ätherschwefelsauren Salzen. Sie entstehen auch bei der Destillation organischer Säuren mit Rhodankalium, neben Amiden (Letts): $2C_2H_3O.OH + KSCN = C_2H_3N + K.C_2H_3O_2 + CO_2 + H_2S$. Die Säuren der Fettreihe liefern meist Amide, während mit Säuren der aromatischen Reihe fast ausschliefslich Nitrile entstehen. Weil bei dieser Reaktion die Hälfte der Säuren verloren geht, empfiehlt Krüss (*B.* 17, 1767) die (aromatischen) Säuren mit Bleirhodanid auf etwa 190° zu erhitzen. $2C_7H_5O.OH + Pb(SCN)_2 = 2C_7H_5N + PbS + 2CO_2 + H_2S$. Schützenberger (*A.* 123, 271) erhielt Nitrile bei der Destillation von Säurechloriden mit Silbercyanat. $C_2H_3O.Cl + AgCNO = AgCl + C_2H_3O_2.CN = AgCl + C_2H_3N + CO_2$.

Die Nitrile, namentlich die kohlenstoffreicheren, entstehen durch Eingiefsen eines Gemisches der Amide $C_nH_{2n+1}NO$ und 3 Mol. Brom in überschüssige Natronlauge (von 10%). Es resultirt hierbei aus dem Amid einer Säure mit C_n das Nitril einer Säure mit C_{n-1} (Hofmann, *B.* 17, 1407). Die Ausbeute an Nitril ist aber keine grofse, da nebenbei aus den Säureamiden noch primäre Alkoholbasen und substituirte Harnstoffe entstehen (s. Säureamid S. 1234). Die Bildung der Nitrile erfolgt dadurch, dass das entstandene primäre Amid ein Dibromderivat bildet, welches durch die Natronlauge in HBr und das Nitril zerlegt wird (Hofmann, *B.* 17, 1920). 1. $C_8H_{17}.CO.NH_2 + Br_2 + 4NaOH = C_8H_{17}.NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$. — 2. $C_8H_{17}.NH_2 + Br_4 + 2NaOH = C_8H_{17}.NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O$. — 3. $C_8H_{17}.NBr_2 + 2NaOH = C_7H_{15}.CN + 2NaBr + 2H_2O$.

Säurenitrile können aus den zugehörigen Aldehyden gebildet werden, indem man diese — durch Hydroxylamin — in Aldoxime umwandelt und letztere mit Essigsäureanhydrid erwärmt. $C_6H_{13}.CHO + NH_3O = C_6H_{13}.CH:N.OH + H_2O = C_6H_{13}.CN + 2H_2O$.

In kleiner Menge entstehen Nitrile beim Kochen von Aldehyden $C_nH_{2n}O$ und Ketonen $C_nH_{2n}O$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (Hell, Kitrosky, *B.* 24, 983). Aus Oenanthol $C_7H_{14}O$ entsteht Oenanthsäurenitril, aus dem Keton $CH_3.CO.C_9H_{19}$ entsteht das Nitril $C_9H_{17}N$.

Nitrile finden sich im thierischen Oele (erhalten durch Destillation von Knochen), und zwar entstehen sie dort durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren im Knochenfett (Leim liefert bei der trockenen Destillation keine Nitrile). Die Nitrile folgender Säuren sind aus thierischem Oele isolirt worden: Propionsäure (in sehr geringer Menge), Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure, Normalcapronsäure, Isocapronsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (Weidel, Ciamician, *B.* 13, 65).

Einige Nitrile werden, neben Holzgeist, beim Glühen der abgedampften Melassenschlempe erhalten, nämlich: $CH_3.CN$ (in überwiegender Menge), $C_2H_5.CN$, Normal-$C_3H_7.CN$, Iso-$C_4H_9.CN$ (Vincent, *Bl.* 31, 156).

Die Nitrile sind indifferente, flüssige, flüchtige Körper. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien oder Säuren zerfallen sie, wie die Amide, in NH_3 und Säuren. Besonders leicht erfolgt die Zerlegung mit HCl oder H_2SO_4. Wirken diese Säuren auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol ein, so erhält man sofort zusammengesetzte Aether (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1590), die durch Wasser zersetzt werden. Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Mischung aus gleichen Molekülen Nitril und Alkohol entstehen salzsaure Iminoäther. $HCN + C_2H_5.OH + HCl = NH:CH.OC_2H_5.HCl$. Die Nitrile verbinden sich mit 2 Mol. Jodwasserstoff. $CH_3.CN + 2HJ = CH_3.CJ_2.NH_2$. Diese Verbindungen zerfallen bei der Destillation und beim Behandeln mit Wasser wieder in ihre Komponenten. Die Nitrile verbinden sich mit Schwefelwasserstoff zu Thioamiden: $CH_3.CN + H_2S = CH_3.CS.NH_2$. Beim Erhitzen der Nitrile mit organischen Säuren entstehen substituirte Säureamide. $CH_3.CN + CH_3.CO_2H = (CH_3.CO)_2.NH$. Erhitzt man hierbei sehr stark (auf 280°), und verwendet man namentlich aromatische Säuren, so erfolgt eine Wanderung der CN- und CO_2H-Gruppen (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 11). $CH_3.CN + C_6H_5.CO_2H = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CN$. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure nehmen die Nitrile vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über (MENDIUS, *A.* 121, 129). $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium nehmen die Nitrile auch vier Atome Wasserstoff auf. Beim Versetzen einer Lösung der Nitrile in absol. Aether mit Natrium entstehen **Kondensationsprodukte** $(C_nH_{2n+1}.CN)_2$, die sich wie Iminoderivate von Cyanacetonen verhalten $(CH_3.CN)_2 = CH_3.C(NH).CH_2.CN$. Salzsäure spaltet diese Kondensationsprodukte, in der That, in NH_3 und Cyanacetone. Freies Natrium wandelt die Nitrile in dreifache Kondensationsprodukte um. $(C_2H_5.CN)_3 = C_2H_5.C\langle{N.C(C_2H_5) \atop N:C(NH_2)}\rangle C.CH_3$. In Gegenwart von $AlCl_3$ verbinden sich die Nitrile mit Säurechloriden zu Nitrilen von Ketonsäuren. $C_2H_5.CN + C_2H_5.CO.Cl = C_2H_5.CO.C_2H_4.CN + HCl$. Die Nitrile verbinden sich mit Metallchloriden, wie $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ (HENKE, *A.* 106, 280. Ihre Verbindungen mit trocknem HBr und HCl werden schon durch kaltes Wasser in Säuren $C_nH_{2n}O_2$ u. s. w. zerlegt. Die Nitrile verbinden sich mit Hydroxylamin zu Amidoximen. $CH_3.CN + NH_3O = CH_3.C(NH_2):N.OH$.

Bildungswärme der Nitrile: THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 317, 382, 394.

I. Ameisensäurenitril.

Cyanwasserstoff (Formonitril, Blausäure, Methannitril) HCN. *V.* Als Amygdalin (mit Glykose und Benzaldehyd verbunden) in den bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern u. s. w. — *B.* Aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung (BOILLOT, *J.* 1873, 293) oder durch Erhitzen auf 500—550° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Methan und (überschüssiger) Stickstoff verbinden sich, durch dunkle, elektrische Entladung, zu Cyanammonium (FIGUIER, *Bl.* 46, 61). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, *A.* 150, 60). $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$; ebenso aus Stickstoff und Benzol, NH_3 und Aetherdampf . . . (PERKIN, *J.* 1870, 399). Methylamin zerfällt bei Rothgluth in NH_3, HCN, CH_4 und Wasserstoff (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 454) (technische Darstellung von Blausäure, KCN u. s. w.). Beim Anzünden einer wässerigen Methylaminlösung hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). Beim Durchleiten von NH_3 mit $CHCl_3$ durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° entstehen Cyanammonium und Salmiak (HEINTZ, *A.* 100, 369; CLOËZ, *J.* 1858, 345). $CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4.CN + 3NH_4Cl$. Beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, *A.* 144, 116). Die Bildungsweisen der Blausäure aus Chloroform lassen sich zurückführen auf die Bildung derselben aus Ameisensäure. Ameisensaures Ammoniak zerfällt bei der trockenen Destillation in Blausäure und Wasser (DÖBEREINER, *A.* 2, 90). $CHO_2.NH_4 = CNH + 2H_2O$. Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure z. B. von Weingeist, Paraffin (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 66), vielleicht weil hierbei zunächst Oximidoverbindungen R:N.OH entstehen, die leicht in CO_2, HCN und Wasser zerfallen (HANTZSCH, *A.* 222, 65). Beim Kochen einiger Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure . . .) mit Natronlauge (HÜBNER, POST, *B.* 5, 408). Bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch Salzsäure; alle einfachen Metallcyanide, selbst Cyansilber, werden bei der Destillation mit Salzsäure vollständig zersetzt. Die Doppelcyanide des Eisens und Kobaltes werden durch Salzsäure nur unvollkommen zerlegt. — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 10 Thln. gröblich zerstossenem, gelbem Blutlaugensalz, 7 Thln. H_2SO_4 und 14 Thln. Wasser (WÖHLER, *A.* 73, 219). Will man wasserfreie Säure bereiten, so destillirt man die wässerige Säure und fängt nur die anfangs übergehenden Theile auf. Dieselben werden durch $CaCl_2$ entwässert und aufs neue destillirt. Wasserfreie Blausäure kann auch bereitet werden durch Ueberleiten von trockenem AsH_3 über trockenes KCN (BLYTHE, *J.* 1889, 617).

Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 26,1°; erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —14° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 115). Bei raschem Einblasen von Luft auf eine dünne Schicht wasserfreier Blausäure wird Letztere zum Erstarren gebracht. Spec. Gew. = 0,70583 bei 7°, = 0,6969 bei 18° (GAY-LUSSAC). Verbrennungswärme (bei 18°) = 158,620 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 2, 389; 4, 127; (bei konstantem Druck) = 159,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 256). Molekularbrechungsvermögen = 10,17 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Wasserfreie Blausäure brennt mit violetter Flamme. — Die vollkommen reine Säure ist beständig; in Gegenwart einer Spur Ammoniak oder Cyanammonium zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulminsäure (GAUTIER). Versetzt man Blausäure mit einer Spur Salz- oder Schwefelsäure, so wird sie haltbar (LIEBIG, *A.* 18, 70; vgl. BUSSY, BUIGNET, *J.* 1863, 306). Blausäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser findet starke Temperaturerniedrigung (von +14° bis zu —9°) und Volumverminderung statt (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 64, 69). Tension der wässerigen Blausäure: BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 77. Erstarrungs- und Schmelzpunkte der wässerigen Blausäure: GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 103. Blausäure zerfällt, beim Durchgehen durch eine dunkelroth glühende Porzellanröhre, in Wasserstoff, Cyan und etwas Stickstoff (GAY-LUSSAC; DEVILLE, TROOST, *J.* 1863, 307).

Wasserfreie Blausäure geht, bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf 100°, in einen polymeren schwarzen Körper über, der beim Erhitzen Cyan und Cyanammonium entwickelt und Kohle hinterlässt. Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Alkohol oder Aether (GIRARD, *J.* 1876, 308). Koncentrirte, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte, Blausäure zerfällt durch den elektrischen Strom in CO_2 und NH_3 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). Mit wässerigem Wasserstoffsuperoxyd verbindet sich Blausäure zu Oxamid. Angesäuerte Chamäleonlösung wirkt auf Blausäure nicht in der Kälte, von alkalischer Chamäleonlösung wird die Blausäure oxydirt (PÉAN, *J.* 1858, 584). Mit wässeriger Blausäure erzeugt Chlor gasförmiges Chlorcyan; bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Blausäure, an der Sonne, in HCl und festes Chlorcyan um. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Blausäure entsteht Chloracetalcarbaminsäureester $C_7H_{15}ClN_2O_4$. Von Zink und Salzsäure wird Blausäure in Methylamin übergeführt; dieselbe Reaktion erfolgt beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über, auf 110° erhitztes, Platinschwarz. Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit trocknen Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ) zu krystallisirten Additionsprodukten, welche von Wasser leicht gespalten werden in NH_4Cl und Ameisensäure ($CNH.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + CH_2O_2$), und von Alkohol in Ameisensäureester und Methenylamidinsalze. Versetzt man gut gekühlte Blausäure mit 1 Mol. höchst koncentrirter Salzsäure, so wird wesentlich Formamid $CHO.NH_2$ gebildet (CLAISEN, MATTHEWS, *B.* 16, 311). Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Detonation ein, unter Bildung von NH_4Cl, C_2H_5Cl, Ameisensäureäthylester und Diäthylglyoxylsäureester (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). $2CNH + 3C_2H_6O + H_2O + 2HCl = CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2NH_4Cl$. Wendet man, statt absoluten Alkohol, Isobutylalkohol an, so bildet sich Diisobutylätherglyoxylsäureisobutylester. Wie alle anderen Nitrile $C_nH_{2n+1}.CN$ verbindet sich die Blausäure mit Metallchloriden ($SnCl_4$, $SbCl_5$ . . .).

Eisessig wirkt erst bei 200° auf Blausäure ein und erzeugt dann wahrscheinlich Acetylformamid. $CHN + C_2H_4O_2 = C_2H_3O.NH(CHO)$. Destillirt man das Produkt, so geht Acetamid über, während CO entweicht (GAUTIER, *A.* 150, 188). $C_2H_3O.NH(CHO) = C_2H_3O.NH_2 + CO$. Beim Erhitzen von wässeriger Blausäure mit etwas Essigsäure, im Rohr, entstehen Xanthin $C_5H_4N_4O_2$, Methylxanthin $C_6H_6N_4O_2$, NH_3 u. a. Körper (GAUTIER, *Bl.* 42, 142). Die Blausäure verbindet sich mit Aldehyden (siehe S. 909) und lagert sich direkt an einige Körper von basischem Charakter an (z. B. Rosanilin), ohne hierbei ein einfaches Hydrocyanid zu bilden. Die Blausäure ist eine schwache Säure und röthet kaum Lackmus. Sie zerlegt kohlensaure Salze nur bei Gegenwart einer zweiten Base, so dass Doppelcyanide entstehen können. $ZnO + K_2CO_3 + 4HCN = Zn(CN)_2.2KCN + 2H_2O + CO_2$. Beim Neutralisiren von Natron mit Blausäure werden fünfmal weniger Wärmeeinheiten entwickelt, als beim Neutralisiren mit HCl, HBr oder HJ (THOMSEN, *J.* 1869, 113; 1870, 118, 126; 1871, 106; BERTHELOT, *J.* 1871, 77, 78). Die Blausäure wird (aus KCN) theilweise durch Borsäure und Phenol ausgetrieben (BERTHELOT, *J.* 1878, 114). Ueber einige Reaktionen der Blausäure, resp. Cyanide sehe man bei Cyankalium nach. — Die Blausäure ist ein heftiges Gift: 1 Tropfen tödtet einen Hund. Dem Entdecker dieser Säure, SCHEELE, waren die giftigen Eigenschaften der Säure nicht bekannt, denn er stellte die Säure dar durch Schütteln von Cyanquecksilber mit Eisenfeile und wässeriger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Quecksilber „schmeckte". $Hg(CN)_2 + Fe + H_2SO_4 = 2HCN + FeSO_4 + Hg$. Im Alterthum benutzte

man die Blausäure als Gift. Die egyptischen Priester bereiteten diese Säure aus Pfirsichblättern oder Blüthen (d. h. aus Amygdalin) und tödteten damit die Eingeweihten, welche ihre heilige Kunst verriethen. Als Gegengift benutzt man Chlor oder Bleichkalk. In einem Cadaver lässt sich, nach höchstens 14 Tagen, noch Blausäure nachweisen. Die Blausäure wurde zuerst von Gay-Lussac rein dargestellt (1811) und 1815 analysirt. Derselbe entdeckte auch das Cyan.

Reaktionen auf Blausäure. Man versetzt die Flüssigkeit mit Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxyden entsteht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Bei Gegenwart von Blausäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. Bei einem Gehalt von 1 Thl. Blausäure in 50000 Thln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden (Link; Möckel, *Fr.* 17, 456). — Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit gelbem Schwefelammonium (Liebig, *A.* 61, 126) und einem Tropfen sehr verdünnter Natronlauge, um der Verflüchtigung von Rhodanammonium vorzubeugen (Almen, *Fr.* 11, 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid auf Rhodanammonium. $(NH_4)_2S_2 + CNNa = NaSCN + (NH_4)_2S$. (Empfindlichste Reaktion auf HCN; noch bei einer Verdünnung von 1 : 40000000 nachweisbar) (Link; Möckel). — Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen KNO_2, 2—4 Tropfen Eisenchlorid und mit verdünnter H_2SO_4, bis die Lösung hellgelb geworden ist, und erhitzt bis zum beginnenden Kochen. Dann kühlt man ab, fällt das überschüssige Eisen durch NH_3 und setzt zum Filtrat 1—2 Tropfen stark verdünntes, farbloses Schwefelammonium. Bei Gegenwart von HCN hat sich Nitroprussidsalz gebildet, das durch Schwefelammonium violett gefärbt wird (Vortmann, *M.* 7, 416).

Quantitative Bestimmung der Blausäure. Durch Fällen mit Silberlösung aus schwach salpetersaurer Lösung und Sammeln des Niederschlags (AgCN) auf einem gewogenen Filter.

Volumetrisch nach Liebig (*A.* 77, 102). Die freie Blausäure wird mit Aetzkali bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, dann etwas NaCl zugegeben und mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (10,8 g Silber im Liter) bis zur bleibenden Trübung versetzt. Anfangs verschwindet der Niederschlag, infolge der Bildung des Doppelsalzes AgCN.KCN. Ist alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt worden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Silberlösung die Bildung eines Niederschlages von AgCl. Jedes Atom Silber entspricht demnach 2 Mol. Blausäure $(2KCN + AgNO_3 = AgCN.KCN + KNO_3)$. Solange noch freies KCN in der Lösung ist, giebt das Kochsalz mit der Silberlösung keinen Niederschlag, denn $AgCl + 2KCN = AgCN.KCN + KCl$.

Verbindungen der Blausäure mit Haloïdsäuren. Hydrochlorid CNH.HCl. *D.* Man leitet bei —15° trocknes Salzsäuregas in wasserfreie Blausäure, erwärmt das in eine Röhre eingeschmolzene Gemisch auf 35—40° und lässt wieder erkalten (Gautier, *A. ch.* [4] 17, 129). — Krystallinisch. Unlöslich in Aether. Wird von Wasser in NH_4Cl und Ameisensäure zerlegt. NH_3 spaltet in NH_4Cl und $NH_4.CN$; Kalilauge liefert KCl, NH_3 und $CHO_2.K$. Mit Alkohol entsteht $NH:CH.NH_2.HCl$.

Sesquihydrochlorid 2CNH.3HCl. *B.* Man leitet trocknes Salzsäuregas in ein auf —10° bis —15° abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. wasserfreier Blausäure und 3 bis 4 Vol. (über P_2O_5 entwässerten) Essigäther. Die gesättigte Lösung bleibt einige Stunden im Kältegemisch stehen. Man giefst die Lösung vom Niederschlage ab und wäscht diesen mit Essigäther und hierauf mit absolutem Aether (Claisen, Matthews, *B.* 16, 309). — Prismatisch-krystallinische Masse. Schmilzt gegen 180° zur braunschwarzen Flüssigkeit. Sehr hygroskopisch. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Essigäther. Raucht stark an feuchter Luft. Wird von Wasser heftig in NH_4Cl und Ameisensäure zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol, Ameisensäureäthylester, C_2H_5Cl, NH_4Cl und salzsaures Methenylamidin.

2CNH.3HBr. *D.* Wie die Salzsäureverbindung (Gautier, *A. ch.* [4] 17, 141; vgl. Gal, *A.* 138, 38; Claisen, Matthews). — Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb 100° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether; wird von Wasser und Alkohol heftig zersetzt.

CNH.HJ. Bildet sich leichter als die Chlor- oder Bromwasserstoffverbindung (Gautier, *A. ch.* [4] 17, 142; Gal, *A.* 138, 38). Sehr unbeständige Warzen. Wird von Wasser sofort zersetzt.

Verbindungen von Blausäure mit Chloriden u. s. w.: Wöhler, *A.* 73, 226; Klein, *A.* 74, 85. — $HCN.BFl_3$. Aeufserst flüchtig (Patein, *B.* 24 [2] 734). — Chlorborcyanwasserstoff: Martius, *A.* 109, 81. — $TiCl_4.2CNH$. *B.* Blausäure verbindet sich sehr heftig mit Titanchlorid (W.). — Citronengelbe Rhombenoktaëder. Sehr flüchtig; sublimirt leicht. Raucht an der Luft und zerfliefst. Erhitzt sich stark mit Wasser. Wird von Chlor nicht angegriffen. — $SnCl_4.2HCN$. Sehr flüchtige Krystalle (K.). — $SbCl_5.3HCN$.

Prismen. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung (K.). — $FeCl_3.2HCN$. Sehr zerfliefsliche, rothbraune Krystallschuppen (K.).

Bromacetylblausäure: GAL, *A.* 138, 40.

Polymere Blausäure (**Aminomalonsäurenitril**) $(CNH)_3 = NH_2.CH(CN)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von wässeriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, neben Azulmsäure u. s. w. (LANGE, *B.* 6, 99; WIPPERMANN, *B.* 7, 767). Entsteht auch beim Versetzen von wasserfreier Blausäure mit einem Stückchen festen Cyankaliums, neben einem schwarzen, unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAULT, *Bl.* 34, 473). Das gebildete Produkt wird mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Trikline (?) Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180°. Verpufft in höherer Temperatur, unter Abscheidung von Blausäure. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,55 Thle. und bei 100° 9—10 Thle. Substanz (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether; löslich in kochendem Benzol. Giebt mit Platinchlorid eine grüne Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_3, HCN und braune Substanzen (Azulmsäure). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat oder Salzsäure in CO_2, NH_3 und Glycin gespalten. $NH_2.CH(CN)_2 + 4H_2O = NH_2.CH(CO_2H)_2 + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2NH_3$. — $(CNH)_3.3HCl + 3H_2O$. Amorphe, schwarze Masse. Wandelt sich, beim Stehen im Exsiccator, in $(CNH)_3.HCl$ um (LESCOEUR, RIGAULT).

Cyanmetalle. Die Cyanide stellt man dar durch Sättigen von Blausäure mit Basen (*D.* von KCN, $Hg(CN)_2$), durch doppelte Umsetzungen, durch Reduktion der Cyanate u. s. w. Beim Glühen aller stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen mit Natrium entsteht CN.Na. Viele organische Verbindungen (Guanidin, Kreatin, Albumin u. s. w.), die Amide der Kohlensäure (Harnsäure u. A.) liefern, beim Glühen mit Zinkstaub, $Zn(CN)_2$ (AUFSCHLÄGER, *M.* 13, 275). In den Cyanverbindungen kann das Cyan vermittelst seines Kohlenstoffes oder seines Stickstoffes an andere Elemente gebunden sein. In den Cyanmetallen ist das Metall meist an Kohlenstoff gebunden, also Cyankalium = $K.C\equiv N$. Aber das Cyansilber verhält sich gegen einige Alkyljodide, als ob das Silber an Stickstoff gebunden wäre, also = $AgN\equiv C$; gegen andere Jodide verhält es sich wie $Ag.C\equiv N$. Die organischen Cyanverbindungen zerfallen streng in Cyanide RCN und Isocyanide (Isonitrile) R.N.C, wo die Kohlenstoffgruppe R einmal mit dem Kohlenstoff und das andere Mal mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist. Bei allen Reaktionen der Cyanide R.C:N bleibt der Kohlenstoff des Cyans mit der übrigen Kohlenstoffgruppe verbunden: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$; — $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Bei den Spaltungen der Isocyanide trennt sich der Kohlenstoff des Cyans von der übrigen Gruppe ab: $CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + CH_2O_2$. Nur die Alkalicyanide und das Cyanquecksilber sind in Wasser löslich; alle anderen Cyanide sind unlöslich und können durch Fällung eines Metallsalzes mit Cyankalium dargestellt werden. Nur die Alkalicyanide vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen: alle anderen Cyanide zersetzen sich beim Glühen. Alle (einfachen) Cyanide geben, beim Kochen mit Salzsäure, ihr Cyan als Blausäure ab.

Die Cyanide der schweren Metalle haben eine sehr grofse Neigung, Doppelcyanide zu bilden. Die alkalihaltigen Doppelcyanide sind löslich in Wasser; daher löst sich der Niederschlag von Cyanür, den KCN in der Lösung eines Metallsalzes bewirkt, leicht auf in überschüssigem KCN. Viele Metalle (Zn, Cu, Fe...) lösen sich, unter Wasserstoffentwickelung, in wässeriger Cyankaliumlösung unter Bildung von Doppelcyaniden. Auch Oxyde und viele Sulfide lösen sich in Cyankaliumlösung. Selbst das Platin geht, beim Glühen mit KCN, in Platincyankalium über.

Von den Doppelcyaniden zeichnen sich einige (besonders jene des Eisens, der Platinmetalle und des Kobalts) durch Beständigkeit aus. Während alle anderen Doppelcyanide beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure das Cyan als Blausäure ausgeben, entlässt gelbes Blutlaugensalz $4KCN.Fe(CN)_2$, bei der Destillation mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, nur die Hälfte seines Cyans. (In diesen und in ähnlichen Fällen wird nur das Alkalicyanid von der Säure angegriffen). Mit koncentrirter kalter Salzsäure entweicht aus gelbem Blutlaugensalz überhaupt keine Blausäure, sondern es entsteht eine kräftige Säure: $4HCN.Fe(CN)_2$. Diese beständigen Doppelcyanide sind auch viel weniger giftig als die löslichen, unbeständigen Doppelcyanide. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), werden alle Doppelcyanide zerlegt. (Analyse derselben.) $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$ (ROSE, *Fr.* 1, 194, 288). Auch durch Behandeln mit Silberlösung (ROSE), besonders mit ammoniakalischer (WEITH, *Z.* 1869, 381), werden Doppelcyanide leicht und vollständig zerlegt. $4KCN.Fe(CN)_2 + 4Ag(NO_3) + 2NH_3 + H_2O = 4AgCN +$

$2NH_4.CN + 4KNO_3 + FeO$. Beim Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat verpuffen die Cyanide heftig.

Quantitative Analyse der Cyanide (H. ROSE, *Fr.* 1, 193, 288). Man erhitzt dieselben mit koncentrirter Schwefelsäure, wodurch alle Metalle als Sulfate erhalten werden. — Man kocht die (einfachen oder Doppel-) Cyanide mit Wasser und HgO; dann geht alles Cyan als $Hg(CN)_2$ in Lösung, während die Metalle als Oxydhydrate ausgeschieden werden.

Bildungswärme von Cyanverbindungen (HCN, KCN, $NH_4.CN$, $Hg(CN)_2$, CNOK, CNCl, CNJ, CNBr): BERTHELOT, *J.* 1871, 76; 1874, 113. Bildungs- und Lösungswärme der Cyanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 482; THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 3, 466, 476, 512.

Nomenklatur der Cyanverbindungen: SMOLKA, *M.* 11, 218.

Ammoniumcyanid $NH_4.CN$. *B.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen (LANGLOIS, *Berz. Jahresb.* 22, 84). Aus $CHCl_3$ und NH_3 s. Blausäure. — *D.* Man erwärmt ein Gemisch von Salmiak und KCN (BERZELIUS) oder $Hg(CN)_2$ (BINEAU) oder von 3 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 2 Thln. Salmiak (BINEAU) auf 100°. Um eine wässerige Lösung darzustellen, destillirt man 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz mit 3 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. H_2O (ITTNER). — Würfel. Siedep.: 36° (GAY-LUSSAC). Dampfdichte = 0,79 (ber. = 1,53) (BINEAU, *A.* 32, 230; TROOST, DEVILLE, *J.* 1863, 17). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Riecht nach Blausäure und Ammoniak. Höchst giftig.

Tetramethyliumcyanid $N(CH_3)_4.CN$. Siehe S. 1121.

Natriumcyanid NaCN. *D.* Durch Einleiten von wasserfreier Blausäure in eine alkoholische Natronlösung (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 484). — Krystallpulver. Löst man es in siedendem Alkohol (von 75%), so krystallisirt es, beim Erkalten, mit $2H_2O$ aus. Verdunstet man aber eine Lösung von NaCN in kaltem Alkohol (von 75%) über Aetzkalk, so scheidet sich das Salz mit $1H_2O$ aus.

Kaliumcyanid KCN. *D.* Beim Glühen von gelbem Blutlaugensalz entsteht wohl reines KCN, aber das an Eisen gebundene Cyan geht dabei verloren. Deshalb schmilzt man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trockener, sulfatfreier Potasche (LIEBIG, *A.* 41, 285) im eisernen Tiegel (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 130) bei Dunkelrothgluth, bis eine herausgenommene Probe weiſs erstarrt (CLEMM, *A.* 61, 250). Dem Präparat ist Kaliumcyanat beigemengt. $4KCN.Fe(CN)_2 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$. — Ein cyanatfreies (mit NaCN gemischtes) KCN lässt sich durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz mit (zwei Atomen) Natrium bereiteten (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840). $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$. — Vollkommen reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. KHO in 3 Thln. Alkohol (WIGGERS, *A.* 29, 65). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. — Krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. Spec. Gew. = 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Refraktionsäquivalent: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist (von 95%), viel leichter in 35procentigem Alkohol (GEIGER, *A.* 1, 50). Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 4,91 Thle. KCN, 100 Thle. Alkohol 0,875 Thle. KCN (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Die wässerige Lösung entwickelt, beim Kochen, NH_3 und hält Ameisensäure. Trockenes Kohlensäuregas ist auf trockenes Cyankalium ohne Wirkung; bei Gegenwart von Wasser kann mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben werden. $2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN$ (NAUDIN, MONTHOLON, *B.* 9, 1433). Lässt man bei 500—600° Wasserdampf auf ein Gemenge von Platin und KCN einwirken, so verläuft die Reaktion gröſstentheils nach der Gleichung: $4KCN + Pt + 2H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KHO + H_2$ (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). Bei der Elektrolyse von Cyankalium werden CO_2, NH_3 und KOH gebildet (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, entsteht KCNO (VOLHARD, *A.* 259, 378).

Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Es reducirt Metalle nicht nur aus Oxyden (Oxychloriden, Salzen), sondern auch aus Sulfiden ($As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KCNO$; — $As_2S_3 + 3KCN = 2As + 3KSCN$). In wässeriger Lösung wirkt Cyankalium sauerstoffentziehend auf Di- und Trinitroderivate (S. 82). Cyankalium dient häufig zur Darstellung von organischen Cyaniden (s. S. 55), doch kann es oft mit Erfolg durch gelbes Blutlaugensalz vertreten werden (S. 55). Durch Cyankalium wird Benzaldehyd C_7H_6O polymerisirt.

KCN und SO_2 (ÉTARD, *Bl.* 34, 95). Leitet man SO_2 in eine 40procentige, kalt gehaltene Cyankaliumlösung, so scheidet sich, nach einigen Tagen, das Salz $KCN.SO_2.H_2O$

in Nadeln ab. Dasselbe ist in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem, reducirt Silber- und Goldlösungen und entwickelt, beim Kochen mit Kali, NH_3. Beim Glühen entwickelt es Wasser und SO_2 und hinterlässt K_2SO_4 und KSCN. Mit PCl_5 liefert es $POCl_3$ und $SOCl_2$. — Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich, bei weiterem Einleiten von SO_2 und Koncentriren, lange Nadeln des Salzes $KCN.KHSO_3.SO_2$ ab. — Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes $KCN.SO_2.H_2O$ einen krystallinischen Niederschlag $SO_2.CNK + SO_2.CNH + 3H_2O$ aus, der sich sehr wenig in kaltem Wasser löst und von heifsem Wasser zersetzt wird.

Magnesium- Calcium-, Strontiumcyanid. Durch Glühen von Kalium-Magnesiumeisencyanür u. s. w. und Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man $Mg(CN)_2$ u. s. w. Das Magnesiumcyanid ist weniger leicht durch CO_2 zersetzbar als $Ca(CN)_2$. — Calciumcyanid krystallisirt in Würfeln (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Die Lösungen des Calciumcyanids zersetzen sich sehr leicht, namentlich in Gegenwart freier Blausäure. Verdunstet man die Lösung im Vakuum, über H_2SO_4 und KHO, so scheiden sich kleine Nadeln der Verbindung $Ca(CN)_2.3CaO + 15H_2O$ aus. Diese Krystalle hinterlassen beim Trocknen im Vakuum schliefslich nur Aetzkalk (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 496. — $Sr(CN)_2 + 4H_2O$. *D.* Aus Strontianhydrat und HCN wie bei $Ba(CN)_2$ (JOANNIS). — Orthorhombische Prismen. Verliert, beim Trocknen im Vakuum, Wasser und HCN.

Baryumcyanid $Ba(CN)_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — *D.* Man glüht Kaliumbaryumeisencyanür (erhalten durch Fällung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz mit 1 Thl. $BaCl_2$) bei Luftabschluss und laugt den Rückstand mit Wasser aus (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Verliert, beim Erhitzen im Wasserdampfe auf 300°, allen Stickstoff als Ammoniak.

$Ba(CN)_2 + 2H_2O$. *D.* Man leitet wasserfreie Blausäure in krystallisirtes Barythydrat, unter Abkühlen. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum, über H_2SO_4 und etwas KOH, verdunstet (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 489). — Sehr zerfliefsliche, prismatische Krystalle. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, $1H_2O$. Der Rest an Wasser kann durch vorsichtiges Trocknen im Luftstrome bei 75° und zuletzt bei 100° entfernt werden. 10 Thle. Wasser lösen 8 Thle.; 10 Thle. Alkohol (von 70%) bei 14° 1,8 Thle. Baryumcyanid. — $Ba.C_3H_7NO_2 = CH_3O.Ba.CN + CH_3.OH$. *B.* Beim Einleiten von HCN in eine Lösung von BaO in Holzgeist (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 84). — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. Verliert bei 100° 1 Mol. Holzgeist und hinterlässt in stärkerer Hitze $Ba(CN)_2.BaO$.

Zinkcyanid $Zn(CN)_2$. *D.* Man leitet Blausäure in Zinkacetat (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 20, 152; vgl. OPPERMANN, *J.* 1860, 226). — Amorphes Pulver. Scheidet sich, bei sehr langsamer Bildung, in stark glänzenden, orthorhombischen Prismen ab (JOANNIS). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Alkalien. Leicht löslich in KCN; aus dieser Lösung wird durch Na_2S Schwefelzink gefällt (Unterschied und Trennung des Zinks vom Nickel) (WÖHLER, *A.* 89, 376). Cyanzink zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBERG, *A.* 64, 300).

$Zn(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ammoniakalische Lösung von $Zn(CN)_2$ (VARET, *Bl.* 49, 631). — Durchsichtige Prismen. — Die wasserfreie Verbindung scheidet sich in durchsichtigen Krystallen aus, beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von $Zn(CN)_2$ in alkoholischem NH_3 (VARET).

$NaCN.Zn(CN)_2 + 2^1/_2H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $2KCN.Zn(CN)_2$. *B.* Beim Lösen von ZnO oder $ZnCO_3$ in KCN. Selbst frisch gefälltes ZnS löst sich in KCN unter Bildung des Doppelsalzes (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 143). — Reguläre Oktaëder. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba(CN)_2.Zn(CN)_2 + 2H_2O$. *D.* Aus Zinkvitriol, Baryumcarbonat und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 589). — Grofse Krystalle. Bedeckt sich allmählich an der Luft mit $BaCO_3$.

Cadmiumcyanid $Cd(CN)_2$. Amorpher Niederschlag (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 134; SCHÜLER, *A.* 87, 46). Wird am besten dargestellt durch Fällen einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung mit sehr konc. KCN und Waschen des Niederschlages mit Wasser (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 506). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,7 Thle. Lässt man CdO mit überschüssiger Blausäure stehen, so wird ein unlösliches Salz $2Cd(CN)_2.CdO + 5H_2O$ (im Vakuum getrocknet) gebildet. — $2KCN.Cd(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 17, 165). $2Ba(CN)_2.3Cd(CN)_2 + 10H_2O$ (WESELSKY, *B.* 2, 590).

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$. *B.* Beim Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure; beim Kochen von Berlinerblau mit HgO und Wasser (SCHEELE). — Ein Quecksilbercyanür $Hg_2(CN)_2$ existirt nicht: aus Oxydulsalzen und Blausäure entsteht doch nur das

Cyanid: $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3 + Hg$. — *D.* Man löst HgO in überschüssiger Blausäure.

Quadratische Säulen. Spec. Gew. = 3,77 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); 4,0262 bei 12°, 4,0026 bei 22,2° (CLARKE, *B.* 11, 1504); 3,990—4,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Bei 19,5° lösen 100 Thle. Holzgeist 44,2 Thle. 100 Thle. Alkohol 10,1 Thle. $Hg(CN)_2$ (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist fast das einzige in Wasser lösliche Cyanid eines schweren Metalls (auch Thalliumcyanür ist in Wasser löslich) und findet daher bei der chemischen Analyse vielfach Berücksichtigung. Wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Bleibt bis 320° unverändert; entlässt bei 320—400° Quecksilber, und erst in höherer Temperatur erfolgt Spaltung in Quecksilber und Cyan (MAUMENÉ, *J.* 1881, 320). Zerfällt beim Glühen in Cyan, Paracyan und Quecksilber. Zerfällt, beim Destilliren mit koncentrirter Salzsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, in der Kälte, in $HgCl_2$ und Blausäure; aber eine verdünnte wässerige Lösung von Sublimat wird von Blausäure völlig in Cyanquecksilber umgewandelt (BERTHELOT, *J.* 1873, 403). Auch bei der Destillation von $Hg(CN)_2$ mit verdünnter Salzsäure (oder mit einem Gemenge von NaCl und Oxalsäure) entweicht Blausäure (Nachweis derselben PLUGGE, *Fr.* 18, 310). Beim Glühen von $Hg(CN)_2$ mit Salmiak entsteht Sublimat. Cyanquecksilber, mit gasförmigem Jodwasserstoff auf Dunkelrothgluth erhitzt, erzeugt Methan (BERTHELOT, *J.* 1867, 348). $Hg(CN)_2 + 16HJ = 2CH_4 + 2NH_4J + HgJ_2 + 12J$. Von Schwefelwasserstoff wird $Hg(CN)_2$ in HgS und Blausäure gespalten. Mit Chlor entstehen $HgCl_2$ und Chlorcyan; ebenso wirken Brom und Jod ein. Mit Chlorschwefel entsteht Cyansulfid $(CN)_2S$.

Das Cyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es sich direkt an die verschiedensten Salze anlagert, besonders leicht an Haloïdsalze.

$Hg(CN)_2 + NH_3$; krystallisirt auch mit $^1/_2H_2O$ (VARET, *Bl.* [3] 6, 220); — $Hg(CN)_2 + 2NH_3$. Krystallisirt auch mit $^1/_2H_2O$ (VARET). — $NH_4Cl.Hg(CN)_2 = NH_4.CN + HgCl.CN$ (?) (POGGIALE, *A.* 64, 303). — $N(CH_3)_4.J + Hg(CN)_2$. Scheidet sich, beim Versetzen von $N(CH_3)_4J$ mit $Hg(CN)_2$, sofort ab. Aus der Mutterlauge krystallisirt das isomere gelbe Salz (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2738). — Farblose Krystalle. Wandelt sich bei mehrtägigem Stehen, durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen auf 200°, in das isomere gelbe Salz um. In der wässerigen Lösung bewirken NaOH und HCl keine Niederschläge. — $N(CH_3)_4.CN + JHgCN$. Entsteht aus $N(CH_3)_4J$ und $Hg(CN)_2$, neben dem isomeren farblosen Salze. Erhitzt man das Gemisch auf 200°, so wird nur dieses gelbe Salz gebildet (CLAUS, MERCK). — Gelbe Krystalle. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Salzes mit HNO_3 fällt sofort die Hälfte des Quecksilbers als HgJ_2 aus. — $N(CH_3)_4.CN + Hg(CN)_2$. Große Säulen. Schmelzp.: 275° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). Liefert, beim Kochen mit HgJ_2, das Salz $N(CN_3)_4J.Hg(CN)_2$. — $2(CHO_2.NH_4).Hg(CN)_2$ (POGGIALE). — $Hg(CN)_2 + NH_4S.CN$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). — $2LiBr + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$. Verliert bei 100° 4,5 H_2O (VARET. *Bl.* [3] 5, 9). — $2LiCN + Hg(CN)_2 + HgJ_2 + 7H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln (VARET). Verliert bei 100° 4 H_2O. — $NaCl + Hg(CN)_2$ (POGGIALE). — $NaBr + Hg(CN)_2 + 1^1/_2H_2O$ (BERTHEMOT, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $NaJ + Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (CUSTER, *A.* 68, 323). — Mit Natriumacetat: $2(Na.C_2H_3O_2) + Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (CUSTER). — $Hg(CN)_2 + NaSCN + 2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). — $KCl + Hg(CN)_2 + ^1/_2H_2O$ (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 11, 188). Hält 1 H_2O (DEXTER, J. 1862, 233; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 228). Bildungswärme: BERTHELOT. — $KBr + Hg(CN)_2 + H_2O$ (BRETT). Hält 2 H_2O (BERTHEMOT). Hält $1^1/_2H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 226). Bildungswärme: BERTHELOT. — $KJ + Hg(CN)_2$ (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 3, 106; APJOHN, *Berz. Jahresb.* 12, 157). — *D.*: GEUTHER, *A.* 106, 241. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Salzes HgJ_2 ab. — $2KJ + 3Hg(CN)_2 + ^1/_2H_2O$. Nadeln. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 223. — $2KCN + Hg(CN)_2$ (GMELIN, s. dessen Handb. 4, 415). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 5, 461; 29, 214. 251. — $KClO_3 + Hg(CN)_2$ (?) (POGGIALE, *A.* 64, 305). — $K_2S_2O_3 + Hg(CN)_2$ (KESSLER, *A.* 68, 231). Krystallisirt mit 1 H_2O in tetragonalen Prismen (FOCK, KLÜSS, *B.* 24, 1355). — $K_2Cr_2O_7 + Hg(CN)_2 + 2H_2O$. Orthorhombische Prismen (WYRUBOW, *J.* 1880, 309). — $2K_2CrO_4 + 3Hg(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *P.* 42, 131; *A.* 84, 281; DARBY, *A.* 65, 209; vgl. GEUTHER, *A.* 106, 241; P. u. M. RICHTER, *B.* 15, 1491). Hält 1 H_2O (DEXTER). Monokline Krystalle (WYRUBOW). Besitzt die Zusammensetzung: $K_2CrO_4.2Hg(CN)_2$ (CLARKE, STERN, *Am.* 3, 352). — $Hg(CN)_2 + KSCN$ (BÖCKMANN, *A.* 22, 153; CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Hält 2 H_2O (PHILIPP, *Z.* 1867, 552). — $Hg(CN)_2 + KSeCN$ (CAMERON, DAVY, *J.* 1881, 296). — $MgCl_2.2Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (POGGIALE). — $2Hg(CN)_2 + MgBr_2 + 8H_2O$. — $2Hg(CN)_2 + MgJ_2 + 8H_2O$ (VARET, *Bl.* [3] 7, 170). — $2Hg(CN)_2 + Mg(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Wasserfrei (BÖCKMANN, *A.* 22, 155). — $CaCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $CaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (CUSTER). — $CaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $2Hg(CN)_2 + Ca(SCN)_2 + 8H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $SrCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $SrBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $SrJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (CUSTER).

— $2Hg(CN)_2 + Sr(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $BaCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (POGGIALE). Hält $6H_2O$ (DEXTER, *J.* 1862, 233). — $BaCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 4NH_3$ (VARET, *Bl.* [3] 6, 229). — $BaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $BaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (CUSTER). — $2Hg(CN)_2 + Ba(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $ZnCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O = Zn(CN)_2 + HgCl_2 + Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). Krystallisirt auch mit $7H_2O$ (VARET, *Bl.* [3] 5, 12). — $Zn(CN)_2 + HgCl_2 + Hg(CN)_2 + 4NH_3$ (V., *Bl.* [3] 6, 223). — $Zn(CN)_2 + Hg(CN)_2 + HgBr_2 + 8H_2O$ (VARET). — $Hg(CN)_2 + Zn(CN)_2 + HgBr_2 + 2NH_3$ (VARET, *J.* 1889, 570). — $Zn(NO_3)_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER, *J.* 1859, 271). — $Zn_4Hg(CN)_{10}$. Niederschlag (DUNSTAN, *Soc.* 61, 682). — $2Hg(CN)_2 + Zn(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $2Hg(CN)_2 + Zn(SCN)_2 + 3NH_3$ (CLÈVE). — $CdCl_2 + Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (VARET, *Bl.* [3] 5, 11). — $CdBr_2 + Hg(CN)_2 + 3H_2O$; — $CdBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 4-5H_2O$ (VARET). — $CdBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ (V.). — $2Cd(CN)_2 + 3Hg(CN)_2$ (SCHÜLER, *A.* 87, 54). — $Cd(CN)_2 + Hg(CN)_2 + HgJ_2 + 7$ und $8H_2O$ (VARET). — $Cd(CN)_2 + Hg(CN)_2 + HgJ_2 + 4NH_3$ (V.). — $Cd(NO_3)_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $2Hg(CN)_2 + Cd(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $CuCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 4NH_3$ VARET, *Bl.* [3] 6, 225. — $CuBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 4NH_3$ (VARET). — $HgO.3Hg(CN)_2$. *D.* Durch Auflösen von 5 Thln. $Hg(CN)_2$ und 2 Thln. $HgO.Hg(CN)_2$ in 42 Thln. warmem Wasser (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 511). Krystallmasse. Explodirt beim Erhitzen. — $HgO.Hg(CN)_2$. Vierseitige Nadeln (GAY-LUSSAC; JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 20, 168; SCHLIEPER, *A.* 59, 10). Explodirt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $3HgO.Hg(CN)_2$ (KÜHN, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $HgCl_2 + Hg(CN)_2$ (POGGIALE; WEEREN, *J.* 1854, 376). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 222. — $HgCl_2 + Hg(CN)_2 + {}^3/_2NH_3$ (VARET, *B.* 23, [2] 140). — $Hg_2C_2O_4 + 4Hg(CN)_2$ (SAINT-EVRE, *J.* 1854, 376). — $HgBr_2 + Hg(CN)_2 + Zn(CN)_2 + 4NH_3$ (VARET, *Bl.* [3] 6, 225). — $YtCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN, *Bl.* 27, 365). — $3Hg(CN)_2 + Yt(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $LaCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $3Hg(CN)_2 + La(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $CeCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $3Hg(CN)_2 + Ce(SCN)_3 + 12H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534). — $Pb(SCN)_2 + Hg(CN)_2$ (CLÈVE). — $ErCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $DiCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $3Hg(CN)_2 + 2Er(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $3Hg(CN)_2 + Sm(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). Nadeln. Spec. Gew. = 2,745. — $MnCl_2 + Hg(CN)_2 + 3H_2O$ (POGGIALE). — $Mn(NO_3)_2 + Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (NYLANDER). — $Mn(NO_3)_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $Mn(SCN)_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $FeCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 3^1/_2H_2O$ (DEXTER). — $Fe(NO_3)_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $Fe(SCN)_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $2CoCl_2 + Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (POGGIALE). — $CoCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (DEXTER). — $Co(NO_3)_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $NiCl_2 + Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $NiCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (DEXTER). — $Ni(NO_3)_2 + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $Ni(SCN)_2 + 2Hg(CN)_2 + xH_2O$ (CLÈVE). — $Hg(CN)_2 + CuCl_2 + 6H_2O$; — $2Hg(CN)_2 + CuCl_2 + 6H_2O$, grüne Krystalle (VARET, *Bl.* [3] 2, 21). — $2HgCl_2 + CuCl_2 + 4NH_3$ (V., *B.* 23, [2] 141). — $Co(SCN)_2 + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $Cu(SCN)_2 + 4NH_3 + 2Hg(CN)_2$ (CLÈVE). — $2Hg(CN)_2 + Cu_2Cl_2 + HgCl_2$ (V., *Soc.* 58, 464). — $Cu(NO_3)_2.Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (NYLANDER). — $AgNO_3 + 2Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (WÖHLER, *P.* 1, 231). Krystallisirt rhombisch (HAHN, *J.* 1859, 272). — $Ag_2Cr_2O_7.2Hg(CN)_2$ (DARBY, *A.* 65, 210). — $C_2H_7N.HCl.Hg(CN)_2$ s. S. 1123.

Cyanindium. Cyanindiumcyankalium verliert, beim Verdampfen, alles Indium als Oxydhydrat (MEYER, *J.* 1868, 244).

Cyanthallium. Cyanür $TlCN$. *D.* Man versetzt Thalliumoxydullösung mit überschüssiger Blausäure und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (FRONMÜLLER, *B.* 6, 1178). — Bildet, gefällt, ein amorphes, nach Blausäure riechendes Pulver. 100 Thle. Wasser von 28,5° lösen 16,8 Thle.; scheidet sich aus der heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung in Blättchen ab. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Abscheidung von Thallium. Sehr leicht zersetzbar: CO_2 in die wässerige Lösung geleitet, bildet Thalliumcarbonat. Verbindet sich leicht mit Schwefel.

$Zn(CN)_2 + 2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 8,7 Thle.; bei 14° 15,2 Thle.; bei 31° 29,6 Thle. (FRONMÜLLER, *B.* 11, 92). — $Hg(CN)_2 + 2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 1° lösen 7,9 Thle.; bei 10° 10,3 Thle. (FRONMÜLLER). — $AgCN + TlCN$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,7 Thle.; bei 16° 7,4 Thle. (FRONMÜLLER).

Cyanürcyanid $Tl_2(CN)_4 = TlCN.Tl(CN)_3$. *B.* Beim Sättigen von Thalliumoxyd mit Blausäure (FRONMÜLLER, *B.* 11, 93). — Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 9,7 Thle.; bei 12° 15,3 Thle.; bei 30° 27,3 Thle. Reagirt neutral. Schmilzt, unter stürmischer Entwickelung von Cyan, bei 125—130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Setzt sich mit KJ in Jodthallium und Jodcyan um: $Tl_2(CN)_4 + 3KJ = 3KCN + 2TlJ + JCN$. Kalilauge und HgO fällen Thalliumoxyd, während Thalliumoxydul gelöst bleibt. Mit H_2S entstehen Schwefel- und Rhodanthallium: $2Tl_2(CN)_4 + 3H_2S = Tl_2S + 2Tl(CNS) + 6HCN$. Bildet keine Doppelcyanide: $Tl_2(CN)_4 + 4AgNO_3 =$

$TlNO_3 + Tl(NO_3)_3 + 4AgCN$. — $Tl_2O_3 + 2AgCN + 6HCN = 2AgCN.TlCN + (CN)_4 + 3H_2O$.

Cyantitan. Nur in Verbindung mit Stickstofftitan bekannt.

Cyanstickstofftitan $CN_4Ti_5 = CN.Ti.Ti(TiN)_3$. *B.* Beim Schmelzen von Titansäure mit gelbem Blutlaugensalz (Wöhler, *A.* 73, 34); beim Schmelzen von KCN im Titanchloriddampf; beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrome, bei Platinschmelzhitze (Wöhler, Deville, *A.* 103, 230). Beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. — Kupferfarbene Würfel oder Oktaëder. Spec. Gew. = 5,28 (Wollaston). Zerfällt, beim Glühen im Chlorgase, in Chlorcyan und Chlortitan. Verbrennt heftig beim Erhitzen mit HgO, CuO, PbO oder $KClO_3$, wird aber von Salpetersäure nicht oxydirt. Beim Glühen im Wasserdampfe entstehen Titansäure, Wasserstoff, NH_3 und HCN. Wird leicht oxydirt durch Schmelzen mit $KHSO_4$. Im Cyanstickstofftitan kann die Gruppe (TiN) als dem Cyan (CN) analog betrachtet werden.

Bleicyanid $Pb(CN)_2 + 2PbO + H_2O$. *B.* Beim Fällen von Blausäure mit Bleiessig und Ammoniak (Erlenmeyer, *A.* 72, 265; vgl. Kugler, *A.* 66, 63). Beim Fällen von Bleiacetat mit KCN; bei längerer Einwirkung von überschüssiger Blausäure auf PbO (Joannis, *A. ch.* [5] 26, 504). — Unlöslich in Wasser. Verändert sich an der Luft. — $2Pb(CN)_2 + PbCl_2$. Unlösliches Pulver (Thorp, *Am.* 10, 231).

Cyanniob. Beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure, Soda und Kohle bei Nickelschmelzhitze entstehen violettgraue Krystallnadeln. Bei Weifsgluthhitze erhält man eine olivenfarbene Krystallmasse. Diese Körper sind Gemenge von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob, etwa den Formeln $CNb.^1/_5NNb$; $CNb.^2/_3NNb$; $CNb.^4/_5NNb$ entsprechend (Joly, *Bl.* 25, 506). Beim Erhitzen im Chlorstrome liefern diese Körper Chlorniob, wenig C_2Cl_6 und hinterlassen Kohle. Beim Erhitzen mit CuO oder PbO erglühen sie.

Cyanchrom. Kaliumchromcyanür $4KCN.Cr(CN)_2$ erhält man durch Eintragen von essigsaurem Chromoxydul (erhalten durch Fällen einer mit Zink reducirten Chamäleonlösung mit Natriumacetat) in eine koncentrirte, stark abgekühlte Cyankaliumlösung und Fällen mit Alkohol (Descamps, *A. ch.* [5] 24, 197; vgl. Christensen, *J. pr.* [2] 31, 170; Moissan, *A. ch.* [6] 4, 136). Es ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und äufserst unbeständig ist.

Das Chromcyanid $Cr(CN)_3$ ist nicht bekannt, sondern nur dessen Doppelcyanide. Das Kaliumdoppelsalz entspricht dem rothen Blutlaugensalz, ist aber wenig beständig. Durch Zerlegen desselben mit Weinsäure oder durch Behandeln des Blei- und Silberdoppelcyanids mit H_2S beobachtete Kaiser sofortige Abscheidung von Blausäure; die Lösung hinterliefs, beim Verdunsten, einen rothgelben, in Wasser unlöslichen Körper $Cr(CN)_3.2HCN$ (?).

$3(NH_4.CN).Cr(CN)_3$. *B.* Aus dem basischen Bleisalz und Ammoniumcarbonat (Kaiser, *A. Spl.* 3, 170). — $3KCN.Cr(CN)_3$. *D.* Aus reinem KCN und Chromalaun: Kaiser, *A. Spl.* 3, 163. — Stridsberg (*J.* 1864, 304) digerirt eine Stunde lang eine heifse Auflösung von KCN mit überschüssigem Kaliumchromchlorid. — Man löst frisch gefälltes und gewaschenes Chromoxydhydrat (aus 50 g $K_2Cr_2O_7$) in Essigsäure, verdunstet die Lösung bei gelinder Wärme, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 250 ccm und giefst die Lösung in eine im Kolben befindliche fast kochende Lösung von 200 g KCN (von 98%) in 600—700 ccm Wasser. Man erhitzt kurze Zeit, filtrirt dann und kocht das Filtrat, im Kolben, auf 600—700 ccm ein. Von der erst nach zwölfstündigem Stehen auskrystallisirten Masse giefst man die Lauge ab, wäscht die Krystalle mit wenig Wasser, löst sie dann in der vierfachen Menge kochenden Wassers, filtrirt, kocht das Filtrat stark auf und filtrirt kochend heifs. Das beim Erkalten auskrystallisirte Salz presst man ab und wäscht es erst mit Alkohol (von etwa 66%) und dann mit Alkohol von 95% (Christensen, *J. pr.* [2] 31, 166). — Hellgelbe, monokline Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 30,9 Thle. Salz; unlöslich in absolutem Alkohol (K.). Wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht und vollständig zersetzt. — $3Pb(CN)_2.2Cr(CN)_3.Pb(OH)_2$. *B.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (K.). — $[Cr(CN)_3.5NH_3].Cr(CN)_3 + 1^1/_2H_2O$ (Christensen, *J. pr.* [2] 23, 52). Hält $1H_2O$ (Jörgensen, *J. pr.* [2] 31, 92). — Luteochromchromidcyanid $(6NH_3.Cr).Cr(CN)_6$. Lange, orangegelbe Nadeln (Jörgensen, *J. pr.* [2] 30, 31). — $[Co(CN)_3.4NH_3].Cr(CN)_3 + 1^1/_2H_2O$ (Christensen). — $3Cu(CN)_2.2Cr(CN)_3$ (K.). — $3Ag.CN.Cr(CN)_3$ (K.). Intensiv gelber Niederschlag.

Cyanmangan. Mangancyanwasserstoff. Wird durch Zersetzen von Bleimangancyanür durch H_2S erhalten (Descamps, *A. ch.* [5] 24, 185. — Aeufserst zersetzliche Krystalle, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $NH_4(CN).Mn(CN)_2$. *B.* Beim Fällen von $NH_4.CN$ mit Manganacetat (Eaton, Fittig, *A.* 145, 170). — Grünlicher Niederschlag, löslich in $NH_4.CN$. Aus dieser Lösung wird, beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol, wieder dieselbe Verbindung $NH_4CN.Mn(CN)_2$ abgeschieden.

$4NaCN.Mn(CN)_2 + 8H_2O$. Amethystrothe Spiefse. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in $Mn(HO)_3$ und das Salz $3NaCN.Mn(CN)_3$. Letzteres krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Prismen oder mit $4H_2O$ in fast schwarzen Oktaëdern (FITTIG, EATON).

$4KCN.Mn(CN)_2 + 3H_2O$. *D.* Man legt in eine koncentrirte Lösung von Manganacetat Stücke von KCN und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu (FITTIG, EATON). — Man fällt aus $MnCl_2$, durch KCN, die grüne Verbindung $KCN.Mn(CN)_2$, filtrirt und wäscht dieselbe und löst sie in koncentrirter Cyankaliumlösung (DESCAMPS). CHRISTENSEN (*J. pr.* [2] 31, 171) trägt allmählich 10 g Manganacetat in eine kochende Lösung von 40—45 g KCN (von 78%) in 100 ccm Wasser ein, giebt dann 15—20 g KCN hinzu und rührt um, unter stetigem Erwärmen. — Tiefblaue, quadratische Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser; die Lösung trübt sich bald und scheidet einen grünen Niederschlag $KCN.Mn(CN)_2$ ab, der auch entsteht, wenn man Manganacetatlösung mit KCN versetzt. In KCN löst sich der grüne Niederschlag leicht auf, und aus der Lösung wird, durch Alkohol, das Salz $4KCN.Mn(CN)_2$ gefällt. Die grüne Verbindung entsteht auch beim Fällen von Kaliummangancyanür mit Manganlösung. Aetzende und kohlensaure Alkalien wirken auf Kaliummangancyanür wenig ein, verdünnte Säuren fällen aber sofort die grüne Verbindung, welche sich in überschüssiger Säure löst. Von Kali wird die grüne Verbindung in $Mn(OH)_2$ und $4KCN.Mn(CN)_2$ zerlegt. Jod scheidet aus der Lösung von $4KCN.Mn(CN)_2$, schon in der Kälte, alles Mangan als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd aus (Unterschied und Trennung des Mangans vom Eisen) (BEILSTEIN, JAWEIN, *B.* 12, 1528). — $4KCN.Mn(CN)_2 + 2KCl$. Kleine, blaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser rasch zersetzt (DESCAMPS). — $2Ca(CN)_2.Mn(CN)_2$. Blaue Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (D.); unlöslich in Alkohol (F., E.). Zerfliefslich; sehr unbeständig an der Luft. — $Ca(CN)_2.2Mn(CN)_2$ (bei 100°). Grüner Niederschlag, der beim Eintragen einer koncentrirten Lösung von $Ca(CN)_2$ in Manganlösung ausfällt (D.). — $2Sr(CN)_2.Mn(CN)_2$. Gleicht ganz dem Baryumsalz (D.). Aus einer wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich bald ein grüner Niederschlag $Sr(CN)_2.2Mn(CN)_2$ (bei 100°) ab. — $2Ba(CN)_2.Mn(CN)_2$ (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle (F., E.). Beständiger als die Alkalisalze. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; es scheidet sich hierbei das Salz $Ba(CN)_2.2Mn(CN)_2$ (bei 100°) als grünes Pulver ab (D.).

Beim Kochen von Kaliummangancyanür $4KCN.Mn(CN)_2$ mit Wasser tritt Spaltung in Manganoxydhydrat und **Kaliummangancyanid** $3KCN.Mn(CN)_3$ ein. Letzteres Salz bildet braunrothe Krystalle und ist isomorph mit rothem Blutlaugensalz (RAMMELSBERG, *P.* 42, 117; HANDL, *J.* 1859, 276). Dieses Salz kann auch dargestellt werden durch allmähliches Eintragen von 15 g $MnPO_4 + H_2O$ in eine heifse Lösung von 60 g KCN (von 98%) in 200 ccm Wasser und Zusatz von weiteren 15—20 g KCN (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 168). Scheidet, bei längerem Kochen mit Wasser, alles Mangan als $Mn(OH)_3$ ab (F., E.). — $3Ca(CN)_2.2Mn(CN)_3$. Hellrothe, krystallinische Masse (F., E.). — $3Ba(CN)_2.2Mn(CN)_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellrothe, krystallinische Masse (F., E.).

Cyaneisen. Die einfachen Cyanüre $Fe(CN)_2$ und $Fe(CN)_3$ sind nicht bekannt (s. u.). Der Niederschlag, welchen KCN in einer Eisenvitriollösung bewirkt, ist kaliumhaltig (FRESENIUS, *A.* 106, 210); er entspricht ungefähr der Formel $KFe_2(CN)_5$ (STÄDELER, *A.* 151, 1). Aus Eisenchloridlösung wird durch KCN Eisenoxydhydrat gefällt (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133). Die Doppelcyanüre des Eisens sind sehr beständig. Nur die Alkalidoppelcyanüre sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Das Eisen bildet zwei Reihen von Doppelcyanüren, welche dem Eisenoxydul und Eisenoxyd entsprechen, also $Fe(CN)_2$ oder $Fe(CN)_3$ enthalten. In den Alkalidoppelcyanüren wird das Eisen weder durch Alkalien, noch durch Alkalisulfide gefällt. Nichtsdestoweniger zeigen beide Reihen von Salzen das Verhalten der entsprechenden Eisensalze. So wird gelbes Blutlaugensalz $4KCN.Fe(CN)_2$ durch Salpetersäure, Chlor u. s. w. oxydirt, ganz wie alle anderen Eisenoxydulsalze, und geht in rothes Salz $3KCN.Fe(CN)_3$ über. Umgekehrt wirken Reduktionsmittel (H_2S, H, HJ) auf rothes Salz ein, wie auf Eisenoxydsalze: $3KCN.Fe(CN)_3 + KJ = 4KCN.Fe(CN)_2 + J$. Koncentrirte Salzsäure scheidet aus gelbem Blutlaugensalz Ferrocyanwasserstoffsäure $4HCN.Fe(CN)_2$ aus. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird nur ein Theil des Cyans als Blausäure in Freiheit gesetzt. Die Niederschläge, welche die Alkalidoppelcyanüre in der Lösung der Metalle bewirken, sind unlöslich in Wasser, meist charakteristisch gefärbt und dienen daher als ausgezeichnetes Erkennungsmittel vieler Metalle. Dieselben reifsen aber stets festes Alkali mit nieder, sind daher von schwankender Zusammensetzung und können deshalb nicht in der quantitativen Analyse verwerthet werden. Nur durch Fällen mit freiem Ferrocyanwasserstoff können alkalifreie Niederschläge erhalten werden. Dabei ist aber noch ferner zu berücksichtigen, dafs die anzuwendenden Reagenzien Reduktionen oder Oxydationen bewirken können. Versetzt man z. B. überschüssiges gelbes Blutlaugensalz mit Eisenoxyd-

lösung, so geht es allmählich vollständig in rothes Salz über. $4KCN.Fe(CN)_2 + FeCl_3 = 3KCN.Fe(CN)_3 + KCl + FeCl_2$. Bei allen Reaktionen der Alkalidoppelcyanüre erfolgen die Umsetzungen nur innerhalb des Alkalicyanürs. Behandelt man die unlöslichen Niederschläge, welche durch die Alkalidoppelcyanüre erzeugt werden (Berlinerblau . . .), mit Kali oder Natron, so wird das an Cyaneisen gebundene Metallcyanür zerlegt: es resultirt ein Alkalidoppelcyanür, und ein Metalloxyd wird in Freiheit gesetzt. $4KCN.Fe(CN)_2 + 2CuSO_4 = 2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2K_2SO_4$ und $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4KHO = 4KCN.Fe(CN)_2 + 2Cu(OH)_2$. Verhalten der Eisendoppelcyanüre in der Hitze: RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 486.

Verbindungen des Eisencyanürs $Fe(CN)_2$. **Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure** $4HCN.Fe(CN)_2$. *D.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, löst den trocknen Niederschlag in Alkohol und überschichtet die Lösung mit Aether (LIEBIG, *A.* 87, 127). — Blättchen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 307. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 15 Thle. Säure (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 514). Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 400° in die Verbindung $Fe_2(CN)_5H$ und Blausäure (ETARD, BÉMONT, *J.* 1884, 475). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, bei Luftabschlufs, in Blausäure und eine citronengelbe, krystallinische Substanz $Fe(CN)_6H_2 + 2H_2O$ (?) (E., B.). Bei Luftzutritt entsteht eine krystallinische, blaue Verbindung $Fe(CN)_2 + H_2O$ (E., B.). Beim Erhitzen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Salmiak entsteht, bei Luftabschlufs, ein gelber Körper und bei Luftzutritt ein blauer Körper (E., B.). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Blausäure und eine farblose Verbindung $HCN.Fe(CN)_2$ (?). Färbt sich an der Luft grün und dann blau, dabei in Berlinerblau übergehend: schneller erfolgt dieser Uebergang in wässeriger (BERZELIUS) oder alkoholischer Lösung (REIMANN, CARIUS, *A.* 113, 39). $7[4HCN.Fe(CN)_2] + O_2 = 24HCN + 2H_2O + 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2$. — Kräftige vierbasische Säure. Bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze (Trennung der Nitrilbasen von den Aminbasen) (E. FISCHER, *A.* 190, 185). Bildungswärme von $4HCN.Fe(CN)_2$: BERTHELOT, *J.* 1874, 113; JOANNIS: Neutralisationswärme: JOANNIS.

$4NH_4.CN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *D.* Aus Eisenblausäure und NH_3 (BERZELIUS). — Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 16, 129). Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, $NH_4.CN$. — $4(NH_4.CN).Fe(CN)_2.2NH_4Cl + 3H_2O$ (BUNSEN; vgl. ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431). — $(NH_4.CN)_4.Fe(CN)_2 + 2NH_4Br$ (BUNSEN, HIMLY, *A.* 20, 159). — $(CH_3.NH_2.HCN)_4.Fe(CN)_2$. Gelbe, tetragonale (HJORTDAHL, *J.* 1886, 512) Krystalle. — $[N(CH_3)_4]_2.H_2Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (E. FISCHER, *A.* 190, 186). — $[N(CH_3)_4.CN]_4.Fe(CN)_2 + 13H_2O$. Gelbe hexagonale Tafeln (BARTH, *B.* 8, 1484). — $[N(C_2H_5)_3]_2.4HCN.Fe(CN)_2$. Blättchen (FISCHER, *A.* 190, 186). — $[CHBr(CH_2.NH_2)_2]_2.H_4Fe(CN)_6$ s. S. 1155. — Salz des Diaminoisopropylalkohols $C_3N_{10}N_2O.H_4Fe(CN)_6$ s. S. 1175.

$4LiCN.Fe(CN)_2 + 9H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). — $(2LiCN.2NH_4CN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). — $4NaCN.Fe(CN)_2 + 10H_2O$. Monokline Krystalle (BUNSEN, *P.* 36, 413; PEBAL, *A.* 233, 165). Weniger löslich als das Kaliumsalz; krystallisirt sehr leicht (WYRUBOW). Wird die siedende wässerige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so krystallisirt es in farblosen Nadeln mit $9H_2O$ (WEITH, *A.* 147, 329).

$3KCN.Fe(CN)_2 + xH_2O$. *V.* Im Reinigungskalk der Leuchtgasfabriken (MAHLA, *B* 22, 111). Man fällt den wässerigen Auszug der Gasreinigungsmasse partiell mit $FeCl_3$ und entfernt die ersten, aus Berlinerblau bestehenden, Niederschläge. Später erzeugt $FeCl_3$ einen dunkelvioletten Niederschlag, den man mit nicht überschüssiger, reiner Kalilauge zersetzt. — Undeutliche, hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Ungemein löslich in Wasser; sehr wenig in starkem Alkohol. Verliert bei 125° noch nicht alles Wasser. Bewirkt in $FeCl_3$ einen violetten, in Kupfersalzen einen papageigrünen Niederschlag.

$4KCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (gelbes Blutlaugensalz). *B.* Beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes, selbst von frischgefälltem Schwefeleisen (LIEBIG, *A.* 38, 20) — bei Gegenwart von Kali (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133) mit überschüssigem Cyankalium; beim Lösen von Eisen in Cyankaliumlösung (GEIGER, *A.* 1, 60). Beim Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge. — *D.* Wird im Grofsen bereitet durch Zusammenschmelzen von thierischen Stoffen und Abfällen mit Potasche und Eisen in eisernen Gefäfsen. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die ausgeschiedenen Krystalle umkrystallisirt. — Weil Blutlaugensalz sich in der Hitze zersetzt, ist nicht wohl anzunehmen, dass die Schmelze fertiges Blutlaugensalz enthält (LIEBIG, *A.* 38, 20; REIMANN, *J.* 1853, 738). Dasselbe bildet sich offenbar erst beim Lösen aus dem KCN und den Eisensalzen (FeS u. s. w.). — Fabrikation und Ausbeute: HABICH, *J.* 1856, 794; BRUNNQUELL, *J.* 1856, 794; KARMRODT, *J.* 1857, 625; NÖLLNER, *A.* 108, 8 und besonders R. HOFFMANN, *A.* 113, 81. — Reinigung. Enthält das käufliche Salz Kaliumsulfat, so löst man es in Wasser, fällt mit

Bleiacetat oder mit Baryumacetat und versetzt das Filtrat vom $PbSO_4$ (resp. $BaSO_4$) mit Alkohol. — Citronengelbe, tetragonale Krystalle (BUNSEN). Krystallisirt monoklin (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 294). Spec. Gew. = 1,833 (THOMSEN); 1,860 (SCHIFF, *A.* 113, 199); 2,052 (B IGNET, *J.* 1861, 15). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 540; VAN'T HOFF, REICHER, *Ph. Ch.* 3, 200. Eine bei 15° gesättigte wässerige Lösung hat ein spec. Gew. = 1,14409 (bei 15°) und hält im Liter 258,775 g Salz (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). Unlöslich in Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung (bei 15°) (SCHIFF, *A.* 113, 199).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
19,1	1,1211	6,4	1,0380
12,8	1,0786	4,25	1,0243
8,5	1,0512	2,12	1,0121.

Geht bei der Elektrolyse zunächst in rothes Blutlaugensalz über und zerfällt dann in Berlinerblau, KCN, Cyan und gelbes Blutlaugensalz (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305; vgl. SMEE; SCHÖNBEIN, *J. pr.* 30, 145). Hinterlässt, beim Glühen, ein Gemenge von KCN und Kohleneisen (BERZELIUS). $4KCN.Fe(CN)_2 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Nach TERREIL (*J.* 1876, 310) wird beim Glühen von Blutlaugensalz nur sehr wenig Kohleneisen gebildet, sondern die schwarze Masse hält wesentlich Eisen, Eisenoxyduloxyd und Kohle. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen (im Vakuum) bis zum Erweichen, zunächst nach der Gleichung: $2[4KCN.Fe(CN)_2] = 6KCN + 2[KCN.Fe(CN)_2]$ (ÉTARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 430). Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche entsteht kaliumcyanathaltiges Cyankalium. Oxydationsmittel: Chlor, Brom, $KMnO_4$, H_2O_2 (BRODIE, *P.* 120, 302; WELTZIEN, *A.* 138, 142) führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über. Jod bildet mit gelbem Salz eine unbeständige Verbindung. Salpetersäure erzeugt, in der Wärme, zunächst rothes Salz und dann Nitroprussidwasserstoffsäure. Liefert mit Salmiak, in der Kälte, das Salz $(KCN.3NH_4.CN).Fe(CN)_2$, während mit kochender Salmiaklösung folgende Reaktion erfolgt: $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4Cl = 2[KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4.CN + 6KCl$ (ÉTARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431; vgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 284). Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung: $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 3H_2SO_4 = 6HCN + 2[KCN.Fe(CN)_2] + 3K_2SO_4$ (WITTSTEIN, *J.* 1855, 437; ASCHOFF, *J.* 1861, 338). Beim Erhitzen mit koncentrirter H_2SO_4 entweicht CO. Beim Kochen mit Wasser und HgO geht alles Cyan als $Hg(CN)_2$ in Lösung, während Eisenoxydhydrat, neben Quecksilber, ausgeschieden wird (H. ROSE, *Fr.* 1, 300). Ueberschüssiges Blutlaugensalz, mit Eisenoxydlösung in Berührung, geht allmählich vollständig in rothes Salz über; die Umwandlung erfolgt bei Siedehitze rasch (WILLIAMSON, *A.* 57, 239; SKRAUP, *A.* 186, 380). Gelbes Salz reducirt, bei gewöhnlicher Temperatur, rasch Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyduloxyd und geht in rothes Salz über; freies Alkali verhindert die Reaktion (SKRAUP). — Bildungswärme des gelben Blutlaugensalzes: BERTHELOT, *J.* 1874, 114.

Volumetrische Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes. Man löst 0,2 g Salz in 200—300 ccm Wasser, säuert mit HCl (besser mit 1 g H_2SO_4 — GINTL, *Z.* 1867, 572) an und versetzt mit (auf Blutlaugensalz gestellter) Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung (DE HAËN, *A.* 90, 160). Da der Uebergang von Gelb in Roth nicht bequem wahrzunehmen ist, so empfiehlt GINTL, der Lösung eine Spur eines Eisenoxydsalzes zuzusetzen und mit $KMnO_4$ zu titriren, bis die blaugrüne Färbung in Roth übergeht.

Anwendung des gelben Blutlaugensalzes: Da Cyanmetalle beim Erhitzen mit Nitraten oder Chloraten heftig detoniren, so ist das gelbe Salz in der Sprengtechnik empfohlen worden. „Weifses" Schiefspulver: 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz, 2 Thle. $KClO_3$, 1 Thl. Rohrzucker: AUGENDRE (1850); oder 28 Thle. gelbes Salz, 23 Thle. Zucker, 49 Thle. $KClO_3$: POHL, *J.* 1860, 695.

Additionsprodukte des gelben Blutlaugensalzes. $4KCN.Fe(CN)_2 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 = (2NaCN.2KCN).Fe(CN)_2 + KNO_3$ (MARTIUS, *Z.* 1867, 319). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 3Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (KANE, *A.* 35, 357; LÖWE, *J.* 1857, 273).

Doppelcyanide des Eisencyanürs. $(NH_4CN.3KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus 20 Thln. rothem Blutlaugensalz, 1 Thl. Glykose und überschüssigem Ammoniak (REINDEL, *J.* 1855, 438). — $(2NH_4CN.2KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *D.* Aus $[2KCN.Ba(CN)_2].Fe(CN)_2$ und Ammoniumsulfat (REINDEL, *J.* 1867, 370). Geht, beim Kochen mit Wasser und MnO_2, in rothes Blutlaugensalz über (PLAYFAIR, *J.* 1856, 439). — $(3NH_4CN.KCN).Fe(CN)_2 + 2NH_4Cl$. Entsteht aus koncentrirten Lösungen von gelbem Blutlaugensalz und NH_4Cl, in der Kälte (ÉTARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431). — $(2LiCN.2KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). — $(NaCN.3KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (REINDEL, *J.* 1855, 439; *Z.* 1868, 93). — $(2NaCN.2KCN).Fe(CN)_2 + 8H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1867, 288). — (3NaCN.

$KCN).Fe(CN)_2 + 9H_2O$ (Reindel, *Z.* 1868, 601). Hält $12H_2O$ (Wyrubow, *Bl.* 12, 99). — $4RbCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$ (Piccard, *J.* 1862, 125; Wyrubow, *A. ch.* [4] 16, 307).

$2Be(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4Be(OH)_2 + 7H_2O$ (Atterberg, *J.* 1873, 258; vgl. Toczynski, *Z.* 1871, 276). — $2Mg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$ (?) (Bette, *A.* 22, 152; 23. 115). Elektrisches Leitungsvermögen: Walden, *Ph. Ch.* 1, 540. Verbindungen mit NH_3: Bunsen, *A.* 16, 163. — $2Ca(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12H_2O$ (Berzelius). Trikline Krystalle; 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 90° (Wyrubow, *A. ch.* [4] 16, 301). — $[Ca(CN)_2.6NaCN].2Fe(CN)_2$ (Wyrubow, *A. ch.* [4] 21, 283). — $2Sr(CN)_2.Fe(CN)_2 + 15H_2O$ (Bette, *A.* 22, 148). Krystallform: Wyrubow, *A. ch.* [4] 16, 287; 21, 271. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (Wyrubow). — $[2KCN.Sr(CN)_2].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [4] 21, 276). — $[Ca(CN)_2.Sr(CN)_2].Fe(CN)_2 + 10H_2O$ (Wyrubow). — $2Ba(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$ (Berzelius). Löslich in etwa 1000 Thln. Waser bei 15° und in 100 Thln. Wasser bei 75° (Wyrubow, *A. ch.* [4] 16, 291). — $[2KCN.Ba(CN)_2].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (Bunsen). Hält $5H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [4] 21, 279). — $2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (Schindler). Hält $4H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 8, 485). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 3[2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2] + 12H_2O$ (W.). — $[Cd(CN)_2.2KCN].Fe(CN)_2 + H_2O$ (Herrmann, *A.* 145, 237). Wyrubow (*A. ch.* [5] 8, 449) giebt die augenscheinlich unrichtige Formel $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Cd(CN)_2.Fe(CN)_2 + (CdK)(CN)_4$ (?). $Fe(CN)_2 + 11H_2O$. — $2Hg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (Bunsen, *P.* 34, 139).

$4Al(CN)_3.3Fe(CN)_2$ (Tissier, *J.* 1857, 272). Hält $17H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 18, 446). — $[Yt(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 2H_2O$ (Clève, Hoeglund, *Bl.* 18, 197). — $[La(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Clève, *Bl.* 21, 198). — $Sm(CN)_3.KCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (bei 100°) (Clève, *Bl.* 43, 166). — $4TlCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Trikline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,37 Thle. und bei 101° 3,93 Thle. Salz (Lamy, Descloizeaux, *J.* 1868, 253; vgl. Wyrubow, *A. ch.* [4] 16, 305).

$Ti_7[Fe(CN)_6]_2 + 25H_2O$ (Wyrubow). — $(K_3.Ti_3)[Fe(CN)_6]_2 + 11H_2O$ (W.). — $4KCN.Fe(CN)_2 + Ti_{22}[Fe(CN)_6]_{11} + 43H_2O$ (?) (W.). — $(K_2.3TiO)[Fe(CN)_6]_2 + 23H_2O$ (Atterberg, *Bl.* 24, 357). — $(K_2.11TiO_2) + [Fe(CN)_6]_6 + 110H_2O$ (?) (A.). — $2Sn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 8, 458). — $Sn_5.Fe(CN)_6]_2 + 18^1/_2 H_2O$ (?) (Wyrubow). — $Sn_9[Fe(CN)_6]_4 + 25H_2O$ (?) (Wyrubow). — $10Sn(CN)_4.4KCN.11Fe(CN)_2 + 230H_2O$ (?) (Atterberg, *Bl.* 24, 357). — $[Ce(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (bei 100°) (Jolin, *Bl.* 21, 535). Hält $4H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 8, 451). — $4Ce(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 30H_2O$ (Wyrubow). — $[Er(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Clève, Hoeglund, *Bl.* 18, 197). — $2Pb(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. Wird leicht rein und frei von Kalium erhalten (Berzelius).

$(5VdO.K_6)(FeCN_6)_4 + 60H_2O$ (Atterberg, *Bl.* 24, 356). — $(VdO)_2(CN)_4.Fe(CN)_2 + 11H_2O$ (Atterberg). — $(K_{18}Vd)[Fe(CN)_6]_6$ (?) (Wyrubow). — $(5NbO.K_9)[Fe(CN)_6]_6 + 10H_2O$ (Atterberg). — $(Nb_{12}.K_2)[Fe(CN)_6] + 39H_2O$ (?) (Wyrubow). — $(Nb_{16}.K)[Fe(CN)_6]_2 + 67H_2O$ (?) (Wyrubow). — $4Sb(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 25H_2O$ (Atterberg). — $Bi_2.Fe(CN)_6 + 5H_2O$ (?) (Wyrubow). — $Bi_4[Fe(CN)_6]_5$ (Muir, *J.* 1877, 282). — $Bi(CN)_3.KCN.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (Atterberg). Hält $4H_2O$ (Wyrubow).

$2Cr(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 20H_2O$ (Kaiser, *A. Spl* 3, 169). — $10NH_3.Cr_2Cl_2(CN)_4.Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Jörgensen, *J. pr.* [2] 20, 144). — $Mo_2[Fe(CN)_6] + 8H_2O$ und $+ 14H_2O$ (Wyrubow). — $Mo_4.Fe(CN)_6 + 20H_2O$ (W.). — $4KCN.Fe(CN)_2 + Mo_5.Fe(CN)_6 + 40H_2O$ (?) (W.). — $(3MoO_2.K_2)[Fe(CN)_6]_2 + 2MoO_3 + 20H_2O$ (Atterberg). — $(Mo_2.K_6)[Fe(CN)_6]_2 + 2MoO_3 + 12H_2O$ (A.). — $[Di(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Clève, *Bl.* 21, 248). Hält $2H_2O$ (W.). — $(KW_2).Fe(CN)_6 + 7H_2O$ (Wyrubow). — $(K_2W_5).Fe(CN)_6 + 20H_2O$ (W.; vgl. Atterberg, *Bl.* 24, 355). — $Ur.Fe(CN)_6 + 10H_2O$ (Wyrubow). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 3Ur_2.Fe(CN)_6 + 12H_2O$ (W.). — $(K_2.3UrO_2).[Fe(CN)_6]_2 + 6H_2O$ (Atterberg). — $(K_6.5UrO_2)[Fe(CN)_6]_4 + 12H_2O$ (A.).

Verbindungen von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliummangancyanür: Descamps, *A. ch.* [5] 24, 186). — $2Mn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (Wyrubow). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 5[2Mn(CN)_2.Fe(CN)_2] + 4H_2O$ (W.). — $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (W.). — $Co_7[Fe(CN)_6]_4 + 22H_2O$ (W.). — $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + 10H_2O$ (Curda, *Z.* 1869, 369). — $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12NH_3 + 9H_2O$ (Curda). — $[2KCN.Co(CN)_2].Fe(CN)_2$ (W.). — $K_5Co_5[Fe(CN)_6]_4 + 14H_2O$ (W). — $10NH_3.Co_2(NO_2)_2(CN)_4.Fe(CN)_2 + 6H_2O$ (Gibbs, Genth, *A.* 104, 314; Braun, *A.* 132, 47; Jörgensen, *J. pr.* [2] 34, 414). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 14H_2O$ und $+ 11H_2O$ (Wyrubow). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 10NH_3 + 4H_2O$ (Reynoso, *J.* 1850, 358). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (Reynoso). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + 4H_2O$ und $+ 9H_2O$ (Gintl, *J.* 1868, 305). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + 4H_2O$ (G.). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12NH_3 + 9H_2O$ (G.). — $[Ni(CN)_2.2KCN].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (Wyrubow). — $Ni_4[Fe(CN)_6]_7 + 47H_2O$ (W.). — $4KCN.Fe(CN)_2 + (Ni_6K_2)[Fe(CN)_6]_8 + 13H_2O$ (W.).

$2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$. Wird nur aus $4HCN.Fe(CN)_2$ und $CuSO_4$ alkalifrei erhalten (Rammelsberg, *J.* 1847/48, 478). Hält $10H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 8, 453). — $Cu.FeH_4O_4(CN)_4$ (Bong, *Bl.* 23, 231). — $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (Bunsen, *P.* 34, 134; Monthiers, *J.* 1847/48, 478). — $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 +$

H_2O (MONTHIERS). — $[2NH_4CN.Cu(CN)_2].Fe(CN)_2$ (SCHULZ, *J.* 1856, 437). — $2NaCN.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$ (SCHULZ). — $2NaCN.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2$ (SCHULZ). — $[2KCN.Cu(CN)_2].Fe(CN)_2 + H_2O$ (SCHULZ; WYRUBOW). — $[2KCN.3Cu(CN)_2].[Fe(CN)_2]_2 + 12H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 601; vgl. RAMMELSBERG). — $2KCN.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2 + 1^1/_2 H_2O$ (SCHULZ). — $[3KCN.Cu_2(CN)_2].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (BOLLEY, *A.* 106, 228), hält $5H_2O$ (WONFOR, *J.* 1862, 233), hält $6H_2O$ (WYRUBOW). — $4AgCN.Fe(CN)_2 + H_2O$ (WYRUBOW). Verhalten gegen Ammoniak, Kalilauge und Ag_2O: BLOXAM, *J.* 1883, 1596. Verhalten gegen Ammoniak: WEITH, *Z.* 1869, 381. — $4AgCN.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (W.); hält $6H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 322).

Ferrocyanäthyl. Siehe Iminoäther.

Carbonylferrocyanwasserstoff $Fe(CN)_5(CO)H_3$. *B.* Manche Mutterlaugen von der technischen Darstellung von KCN geben mit $FeCl_3$ einen violetten Niederschlag. Man zerlegt denselben durch Erwärmen mit K_2CO_3-Lösung, säuert die filtrirte Lösung mit Essigsäure schwach an und fällt alles Blutlaugensalz durch Bleizucker aus. Das Filtrat vom Niederschlage wird durch Soda entbleit, mit Essigsäure neutralisirt und durch $CuSO_4$ gefällt. Man zerlegt das Kupfersalz durch H_2S (MÜLLER, *A. ch.* [6] 17, 94). — Blätter. Reagirt sauer. Beim Kochen mit Wasser entweicht HCN, und es entsteht ein blauvioletter Niederschlag. — $Fe(CN)_5(CO)Na_3 + 6H_2O$. Monokline Nadeln. — $Fe(CN)_5(CO)K_3 + 3^1/_2 H_2O$. Dünne Schuppen oder rektanguläre Täfelchen (MÜLLER, *Bl.* 47, 756; *A. ch.* [6] 17, 94). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 148 Thle. Verliert bei 300—400° (1 Mol.) CO und hinterlässt gelbes Blutlaugensalz und $Fe(CN)_2$. — $Fe(CN)_5(CO)Fe + xH_2O$. Violetter Niederschlag, erhalten aus dem Kaliumsalz mit $FeCl_3$. Zersetzt sich bei 100°. Löst sich mit violetter Farbe in Oxalsäure. Löst sich in Salzen von organischen Säuren fast farblos auf. — $Fe(CN)_{10}(CO)_2(UrO_2)_3 + xH_2O$. Orangegelber Niederschlag. — $Fe_2(CN)_{10}(CO)_2Cu_3 + xH_2O$. Gelblichgrüner Niederschlag. Schwärzt sich bei 110°. — $Fe(CN)_5(CO)Ag_3 + xH_2O$. Käsiger Niederschlag. Schwärzt sich bald, selbst im Dunkeln.

Glaukoferrocyanür $Fe_6K_2(NH_4)_5H_2(CN)_{20} + H_2O$. *B.* Bei 24stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer Lösung von gleichen Theilen NH_4Cl und gelbem Blutlaugensalz (ÉTARD, BÉMONT, *J.* 1885, 588). — Grünes Pulver. Beim Kochen mit Kalilauge entweichen 5 Mol. NH_3 und wird die Hälfte des Eisens als Fe_2O_3 gefällt. Bromwasser erzeugt eine blaue Verbindung $C_{11}H_9N_{14}Fe_4 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Glaukoferrocyanür im Vakuum auf 440° hinterbleibt die gelbe Verbindung $Fe_6K_2(CN)_{14}$, aus welcher, durch Bromwasser, der blaue Körper $Fe_3(CN)_6 + 8H_2O$ hervorgeht.

Verbindungen des Eisencyanids $Fe(CN)_3$. **Ferridcyanwasserstoffsäure** $3HCN.Fe(CN)_3$. *D.* Aus Bleieisencyanid und Schwefelsäure (GMELIN); aus Silbereisencyanid und HCl (RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 464; vgl. SCHAFARIK, *J.* 1863, 308). — Braungrüne, dünne, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Aufbewahren, rascher in wässeriger Lösung, bläulich und scheidet einen blauen Niederschlag ab (SCH.).

$3NH_4CN.Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (BETTE, *A.* 23, 120). — $3[N(CH_3)_4.CN].Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (BERNHEIMER, *B.* 12, 408). — $3[N(C_2H_5)_4.CN].Fe(CN)_3 + 4H_2O$ (BERNHEIMER). — $3NaCN.Fe(CN)_3 + H_2O$ (BETTE).

$3KCN.Fe(CN)_3$ (rothes Blutlaugensalz). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (GMELIN), oder überhaupt bei der Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit Brom, $MnKO_4$ ...; beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Kali und Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *J.* 1859, 276). Beim Kochen von Eisenoxydhydrat mit Cyankalium entsteht gelbes Blutlaugensalz (WISLICENUS, *A.* 147, 325), aber bei überschüssigem $Fe(OH)_3$ rothes Salz (SKRAUP, *A.* 189, 376). — *D.* Man leitet in die wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis dieselbe mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag mehr giebt (GMELIN). Statt Chlor wendet man zweckmäfsiger Brom an (REICHARDT, *J.* 1870, 402).

Dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems (SCHABUS, *J.* 1850, 859; HANDL, *J.* 1859, 276). Optische Eigenschaften der Krystalle: SCHABUS, *J.* 1850, 165; BEER, *J.* 1851, 173. Spec. Gew. = 1,8004 (SCHABUS); 1,845 (WALLACE, *J.* 1854, 378); 1,849 (SCHIFF, *A.* 113, 199); 1,817 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 541. — 1 Thl. löst sich in 3,03 Thln. Wasser bei 4,4°; in 2,73 Thln. bei 10°; in 2,54 Thln. bei 15,6°; in 1,70 Thln. bei 37,8°; in 1,29 Thln. bei 100°; in 1,21 Thln. bei 104.4° (WALLACE, *J.* 1854, 378). — Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit: SORBY, *J.* 1863, 96.

Die wässerige Lösung zersetzt sich am Lichte unter Bildung von gelbem Salz. — Unlöslich in absolutem Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 13° (SCHIFF, *A.* 113, 199).

% Gehalt	Spec. Gew.	% Gehalt	Spec. Gew.
3,06	1,0158	12,2	1,0668
6,1	1,0320	18,33	1,1026
9,2	1,0492	27,5	1,1630

Gelbes Blutlaugensalz wird von Wasserstoffsuperoxyd in rothes Salz übergeführt, das rothe Salz aber durch H_2O_2 zu gelbem Salze reducirt (WELTZIEN, *A.* 136, 166). Beim Einleiten von Chlor in rothes Salz scheidet sich Berliner Grün $3Fe(CN)_2.10Fe(CN)_3$ ab. Beim Einleiten von NO_2 entsteht Nitroprussidwasserstoff (BUNGE, *Z.* 1866, 82). Brom erzeugt schwarzes Eisencyanid $Fe_3(CN)_8$ (s. S. 1424). Beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird alles Cyan als $Hg(CN)_2$ erhalten. Rothes Blutlaugensalz ist, bei Gegenwart von Alkalien, ein kräftiges Oxydationsmittel; es wirkt auf organische Verbindungen ähnlich wie $KMnO_4$ ein, nur schwächer. Das rothe Salz geht hierbei in gelbes Blutlaugensalz über. Eine mit KHO versetzte Lösung von rothem Salz führt Bleioxyd in Bleisuperoxyd über, Chromoxyd in Chromsäure u. s. w. (BOUDAULT, *J. pr.* 36, 23; WALLACE, *J.* 1854, 377), wandelt Nitrosophenole leicht in Nitrophenole um. $C_6H_4(NO).OH + O = C_6H_4(NO_2).OH$. Durch Reduktionsmittel (H_2S — WILLIAMSON, *A.* 57, 237; alkalische Alkalisulfide — LIESCHING, *J.* 1853, 682; KJ — LENSSEN, *A.* 91, 240; $SnCl_2$ ...) wird rothes Blutlaugensalz in gelbes umgewandelt. Unterschwefligsaures Natrium reducirt, in der Kälte, das rothe Salz zu gelbem, unter Abscheidung von Schwefel (DIEHL, *J.* 1860, 79). Beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$ entstehen daneben Schwefeleisen und Rhodankalium (LÖWE, *J.* 1857, 273). Frisch gefälltes Silber, in eine koncentrirte wässerige Lösung von rothem Salz gebracht, bewirkt Reduktion: $4[3KCN.Fe(CN)_3] + Ag_4 = 4AgCN.Fe(CN)_2 + 3[4KCN.Fe(CN)_2]$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211). Von Eisenoxydullösungen wird rothes Blutlaugensalz, bei Siedehitze, rasch zu gelbem Salz reducirt (WILLIAMSON, *A.* 57, 237). In der Kälte erfolgt keine Reduktion (SKRAUP, *A.* 186, 380). Bei Gegenwart freien Alkalis wird das rothe Salz von Eisenoxydulhydrat rasch zu gelbem Salz reducirt (SKRAUP). Beim Kochen mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff (MONTHIERS, *J.* 1847/48, 479). Zersetzt sich beim, Kochen mit Cyankaliumlösung, hauptsächlich nach der Gleichung: $2K_3Fe(CN)_6 + 2KCN + 2H_2O = 2[4KCN.Fe(CN)_2] + HCN + NH_3 + CO_2$ (BLOXAM, *J.* 1883, 1596).

Quantitative Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes. Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkalium und fügt koncentrirte Salzsäure hinzu, so lange noch eine dunkle Färbung eintritt. Das ausgeschiedene Jod wird durch (titrirte) schweflige Säure und Jod bestimmt (LENSSEN, *A.* 91, 240). — Modifikation des Verfahrens von MOHR: *A.* 105, 62. — Gasvolumetrische Bestimmung mit H_2O_2 und Kalilauge: QUINCKE, *Fr.* 31, 6.

Verbindungen und Derivate des rothen Blutlaugensalzes. $3KCN.Fe(CN)_3 + KJ$. *B.* Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz (PREUSS, *A.* 29, 323; MOHR, *A.* 105, 58; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Sehr unbeständig. — $(2NH_4CN.KCN).Fe(CN)_3$ (SCHALLER, *J.* 1864, 302). — $(2NaCN.KCN).Fe(CN)_3$ (REINDEL, *J.* 1867, 371; 1869, 320). — $(NaCN.2KCN).Fe(CN)_3$ (WYRUBOW, *Bl.* 12, 98). — $(3NaCN.3KCN).2Fe(CN)_3$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (LAURENT, *J.* 1849, 291). — $3Mg(CN)_2.2Fe(CN)_3$ (BETTE, *A.* 23, 124). — $KCN.Mg(CN)_2.Fe(CN)_3$ (REINDEL, *J.* 1868, 302). — $3Ca(CN)_2.2Fe(CN)_3$ (BETTE). — $KCN.Ca(CN)_2.Fe(CN)_3$ (MOSANDER, *P.* 25, 391). — $3Ba(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 20H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330). — $3Ba(CN)_2 + 2Fe(CN)_3 + 2BaBr_2 + 20H_2O$ (RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 463). — $KCN.Ba(CN)_2.Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (BETTE, *A.* 23, 128). — $3Cd(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 413); — $3Cd(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 4NH_3 + 2H_2O$ (WYRUBOW). — $Ce(CN)_3.Fe(CN)_3 + 4H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $3Pb(CN)_2 + 2Fe(CN)_3 + 4H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330). Wird, in wässeriger Lösung, von fein vertheiltem Silber reducirt: $2[3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3] + 4Ag = 4AgCN.Fe(CN)_2 + 3[2Pb(CN)_2.Fe(CN)_2]$ (EDER, *J. pr.* [2] 11, 211). — $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. — $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ (SCHULER; RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 456; vgl. GINTL, *J.* 1869, 323). Monokline Krystalle (*J. pr.* [2] 39, 457). Hält $11H_2O$ (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 528). — $[NH_4CN.Pb(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (SCHULER). — $[KCN.Pb(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 409; SCH.). — $Bi_3[Fe(CN)_6]_5$ (MUIR, *J.* 1877, 282). — $3Cr(CN)_3.2Fe(CN)_3$ (STRIDSBERG, *J.* 1864, 304); — $Cr(CN)_3.5NH_3.Fe(CN)_3 + 1^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 49). Hält $1H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 91). — Luteochromferridcyanid $(6NH_3.Cr).Fe(CN)_6$. Orangegelber Niederschlag, aus Nadeln bestehend (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 30). — $3Co(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 4NH_3 + 6H_2O$ (BRAUN, *A.* 125, 163). — $[Co(CN)_3.5NH_3].Fe(CN)_3 + 1^1/_2H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 232; CHRISTENSEN). — $[Co(CN)_3.6NH_3).Fe(CN)_3 + ^1/_2H_2O$ (GIBBS, GENTH). Ist wasserfrei (BRAUN,

A. 125, 182). — $2[3AgCN.Fe(CN)_3] + 3NH_3 + {}^1/_2H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 321). Verhalten von Ferricyansilber gegen NH_3, Kalilauge, Ag_2O: BLOXAM, *J.* 1883, 1596.

Eisencyanürcyanide. **Berlinerblau** $Fe_7(CN)_{18} = 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2$. *B.* Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit gelbem Blutlaugensalz. Bei der Oxydation von Eisenblausäure $4HCN.Fe(CN)_2$. — *D.* Das reinste Blau — Pariser Blau — wird durch Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem Eisenoxydnitrat bereitet. Nur dieses Blau zeigt auf dem Bruch einen kupferigen Metallglanz. Das käufliche „Berliner Blau" erhält man durch Fällen von gelbem Salz mit Eisenvitriol, dem meist Alaun zugesetzt wird, und Oxydiren des Niederschlages mit Salpetersäure oder Chlor. Um hellere Nuancen von Blau zu erzielen, werden demselben Baryumsulfat, Thon, Stärke und dergleichen zugesetzt. Es heifst dann „Mineralblau".

Das Berliner Blau war die erste bekannte Cyanverbindung. Es wurde zufällig vom Färber DIESBACH in Berlin (1704) entdeckt, als dieser ein vom Chemiker DIPPEL bezogenes cyankaliumhaltiges Aetzkali benutzte, um Florentiner Lack darzustellen, durch Fällen von Cochenilleabsud mit Alaun, Eisenvitriol und Kali. DIPPEL hatte das Kali vorher benutzt, um thierisches Oel (Oleum animale Dippeli) darüber zu destilliren, und derselbe erkannte daher sofort den Ursprung der das Blau liefernden Substanz. DIPPEL stellte das Berliner Blau dar durch Calciniren von Blut mit Kali und Fällen des Produktes mit Eisenvitriol. Die Darstellung blieb Geheimniss, bis WOODWARD (1724) das Verfahren zur Gewinnung von Berlinerblau veröffentlichte.

Dunkelblaue Masse von muscheligem Bruche. Kupferglänzend. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von frisch gefälltem Berlinerblau in koncentrirter Salzsäure erhielt GINTL (*J.* 1880, 394) das Berlinerblau in kupferglänzenden, kleinen Hexaëdern. Nicht giftig. Sehr hygroskopisch; hält bei 30—40° getrocknet noch $9H_2O$ (= 28%) Wasser (WILLIAMSON, *A.* 57, 240). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe (= blaue Tinte) und in weinsaurem Ammoniak mit violetter Farbe. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxydhydrat und gelbes Salz: $4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 12KHO = 4Fe(OH)_3 + 3[4KCN.Fe(CN)_2]$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd, in Eisenoxydhydrat und Cyanquecksilber. Im Vakuum dem Licht ausgesetztes Berlinerblau entfärbt sich unter Entwickelung von Cyan (oder HCN?) und Abscheidung von Eisenoxyd (CHEVREUL, *J.* 1849, 292). Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure lässt im Sonnenlichte alles gelöste Blau fallen (SCHORAS, *B.* 3, 12).

Ammoniakalisches Berlinerblau $Fe_7(CN)_{18} + 6NH_3 + 9H_2O$ (MONTHIERS, *Berz. Jahresb.* 27, 172). *D.* Man giefst eine ammoniakalische Lösung von Eisenchlorür in gelbes Blutlaugensalz und lässt den Niederschlag sich an der Luft oxydiren. — Blauer Niederschlag, unlöslich in weinsaurem Ammoniak (Unterschied von Berlinerblau).

Turnbull's Blau $Fe_5(CN)_{12} = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3$. *B.* Beim Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit rothem Blutlaugensalz. $2(3KCN.Fe(CN)_3) + 3FeSO_4 = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 3K_2SO_4$. — Dunkelblau mit einem Stich ins Kupferrothe. Hält im lufttrocknen Zustande $13H_2O$ (= 28% Wasser) (WILLIAMSON, *A.* 57, 244). Der frisch gefällte Niederschlag oxydirt sich an der Luft und geht dabei in Berlinerblau über. Frischgefälltes Turnbull's Blau verhält sich gegen koncentrirte Salzsäure wie Berlinerblau; aus der Lösung in dieser Säure werden ähnliche Krystalle erhalten, wie aus Berlinerblau (GINTL, *Fr.* 21, 110; REYNOLDS, *Soc.* 51, 645).

Schwarzes Eisencyanid $Fe_3(CN_6)_3 = Fe_3Fe_2[Fe(CN)_6]_4$ (?). *B.* Bei 5—6stündigem, gelindem Sieden einer gesättigten wässerigen Lösung von 20 g rothem Blutlaugensalz mit 40 g Brom (REYNOLDS, *Soc.* 53, 769). Der erhaltene Niederschlag wird mit verd. HCl gewaschen. — Schwarzes Pulver. Wird von Kali zerlegt in Eisenoxydul, Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Koncentrirte Salpetersäure wirkt nur sehr langsam ein. Wird von Chlor oder Brom allmählich in Berlinerblau umgewandelt; dies geschieht auch beim Liegen an der Luft.

Lösliches Berlinerblau $KFe_2(CN)_6 + {}^7/_4H_2O$ (bei 100°) = $[KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_3$ = $[KCN.Fe(CN)_3].Fe(CN)_2$. *B.* Beim Versetzen von Eisenoxydlösung mit überschüssigem gelben Blutlaugensalz (BRÜCKE, *J.* 1866, 288; REINDEL, *Z.* 1868, 93). $4KCN.Fe(CN)_2 + FeCl_3 = [KCN.Fe(CN)_3].Fe(CN)_2 + 3KCl$ oder von Eisenoxydullösung mit überschüssigem rothem Salz (SKRAUP, *A.* 186, 374). $3KCN.Fe(CN)_3 + FeSO_4 = [KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_3 + K_2SO_4$. Durch Kochen des „weifsen Rückstandes" $KCN.Fe(CN)_2$ mit verdünnter (1 Vol. HNO_3, 20 Vol. H_2O) Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228). $4[KCN.Fe(CN)_2] + O + H_2O = 2[KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] + 2K(OH)$. — *D.:* GUIGNET, *B.* 22 [2] 265. — Dunkelblau. Löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzlösungen (KCl) und in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung auch durch Mineralsäuren gefällt. Hält lufttrocken $4H_2O$ (REINDEL,

Z. 1868, 253) und, im Vakuum bei 100° getrocknet, noch $1^3/_4 H_2O$ (SKRAUP). Das bei 100° getrocknete Blau ist unlöslich in Wasser. Dem frischgefällten Blau sind stets Alkalisalze beigemengt. Entfernt man dieselben durch Waschen mit Alkohol (spec. Gew. = 9,913) in der Kälte, so wird es ebenfalls unlöslich in Wasser. Das nach WILLIAMSON dargestellte Blau hält $2H_2O$ und ist in Wasser unlöslich. Die wässerige Lösung des löslichen Berlinerblau giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Berlinerblau: $3[KCN.Fe(CN)_3.Fe(CN)_2] + FeCl_3 = 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2 + KCl$, und mit Eisenvitriol einen Niederschlag von Turnbull's Blau. $2[KCNFe(CN)_3.Fe(CN)_2] + FeSO_4 = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3 + K_2SO_4$ (S.). Setzt sich, beim Digeriren mit gelbem Blutlaugensalz, um in rothes Salz und „weifsen Rückstand". $4KCN.Fe(CN)_2 + KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3 = 3KCN.Fe(CN)_3 + 2[KCN.Fe(CN)_2]$. Zerfällt, beim Behandeln mit Aetzkali, in Eisenoxyd und gelbes Blutlaugensalz. $KCN.Fe(CN)_3.Fe(CN)_2 + 3KHO = 4KCN.Fe(CN)_2 + Fe(OH)_3$. Nach WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 467) zerfällt eine wässerige Lösung von löslichem Berlinerblau, auf Zusatz von KCl, in rothes Blutlaugensalz und das in Wasser weniger lösliche Blau $K_6Fe_{17}(CN)_{48}$ (?). $18[KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] = 2[3KCN.Fe(CN)_3] + 2[K_6Fe_{17}(CN)_{48}]$. Metallsalze bewirken mit löslichem Berlinerblau Niederschläge wie $(Zn_3Fe)[Fe(CN)_6]_2$.

Die dem löslichen Blau entsprechende Ammoniumverbindung $[NH_4CN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] + 1^1/_2 H_2O$ ist viel beständiger und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. — Aus den Eigenschaften des löslichen Berlinerblau erklärt sich der Umstand, dass man aus gelbem Blutlaugensalz und Eisensalzen sowohl Berlinerblau als Turnbull's Blau darstellen kann. Für den letzteren Fall hat man: $2[4KCN.Fe(CN)_2] + FeCl_2 + 2FeCl_3 = 8KCl + 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3$.

Berlinergrün $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in gelbes Blutlaugensalz (PELOUZE, *A. ch.* [2] 69, 40); bei längerem Kochen von löslichem Berlinerblau mit Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 232). Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und der Niederschlag wiederholt mit koncentrirter HCl ausgekocht. — Grünes Pulver. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Ist gegen Chlor und koncentrirte Salzsäure beständiger als Berlinerblau.

Weifser Rückstand von der Blausäurebereitung $[KCN.Fe(CN)_2]_2 = [2KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_2$ (Derivat des gelben Blutlaugensalzes). *B.* Bei der Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans im Blutlaugensalz als Blausäure erhalten (GEIGER; WILLIAMSON, *A.* 57, 227). $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 3H_2SO_4 = 6HCN + [2KCN.2Fe(CN)_2] + 3K_2SO_4$. Derselbe Körper entsteht beim Kochen von Eisenblausäure mit Kaliumsulfat (ASCHOFF, *J.* 1861, 340). $4HCN.Fe(CN)_2 + K_2SO_4 = 3HCN + [KCN.Fe(CN)_2] + KHSO_4$. Aber nicht beim Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenvitriol; in diesem Falle erfolgt die Umsetzung: $4[4KCN.Fe(CN)_2] + 5FeSO_4 = 5K_2SO_4 + 3[2KCN.3Fe(CN)_2]$ (ASCHOFF). Entsteht auch beim Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz, im Vakuum, bis zum Teigigwerden oder beim Eintröpfeln einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in siedende Salmiaklösung (ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 430). I. $2[4KCN.Fe(CN)_2] = 2[KCN.Fe(CN)_2] + 6KCN$. — II. $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4Cl = 2[KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4.CN + 6KCl$. — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser. Bläut sich an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3, Cl) in lösliches Berlinerblau übergeführt. Zerfällt durch Aetzkali in Eisenoxydul und gelbes Salz. $[2KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_2 + 2KHO = Fe(OH)_2 + 4KCN.Fe(CN)_2$. — Die dem weifsen Rückstand analogen Verbindungen $2[NH_4CN.Fe(CN)_2]$ und $2[NaCN.Fe(CN)_2]$ erhält man beim Kochen von Eisenblausäure mit $(NH_4)_2SO_4$ oder mit Na_2SO_4 (ASCHOFF).

Superferridcyankalium $KCN.Fe(CN)_4 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von rothem Blutlaugensalz mit $KClO_3$ und HCl (SKRAUP, *A.* 189, 368; vgl. BONG, *Bl.* 23, 231). — *D.* In die erwärmte Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 4 g $KClO_3$ giefst man 18 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,196), die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Das Gemenge bleibt 24 Stunden kalt stehen und wird dann in das gleiche Volumen starken Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (SKRAUP). — Amorph. Dunkel-schwarzviolett. Reagirt neutral; riecht stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch. In Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr unbeständig. Wird selbst im Dunkeln bald grünlichschwarz und löst sich dann in Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Eisenoxydhydrat und rothes Blutlaugensalz; beim Kochen mit Salzsäure entstehen Eisenchlorid und Berlinergrün. Kochende Kalilauge spaltet in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz und Kaliumcyanat. Beim Erwärmen mit Natriumnitritlösung oder mit Salpetersäure entsteht Nitroprussidkalium. Natriumamalgam reducirt zu rothem, resp. gelbem Blutlaugensalz, unter Abscheidung von Eisenoxyd. Schwefelammonium fällt sofort Schwefeleisen.

Charakteristische Reaktion. Oxydfreier Eisenvitriol erzeugt einen bläulich grünen Niederschlag, der von Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes und rothes Blutlaugensalz zerlegt wird.

Nitroprussidwasserstoff $C_5N_6H_2FeO + H_2O = Fe(CN)_4.NO.CN.H_2 + H_2O = Fe.(NO)_2(CN)_2.2HCN + Fe(CN)_4.2HCN + 2H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz; bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenblausäure (PLAYFAIR, *A.* 74, 317). $3HCN.Fe(CN)_3 + NO = Fe(NO)(CN)_5H_2 + HCN$. (Bei allen diesen Reaktionen geht das gelbe Salz erst in rothes über.) Beim Behandeln von rothem Salz mit NO_2 (BUNGE, *Z.* 1866, 82), mit salpetriger Säure (HADOW, *Z.* 1866, 579) oder durch Kochen mit $NaNO_2$ (PRUDHOMME, *Bl.* [3] 5, 95). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Niederschlag, welchen KCN in Eisenvitriol bewirkt (STAEDELER, *A.* 151, 1). Aus den Nitrososulfureten des Eisens mit KCN oder mit $Hg(CN)_2$ (ROUSSIN, *A.* 107, 124; PAVEL, *B.* 15, 2614). — Die freie Nitrosoprussidwasserstoffsäure erhält man aus dem Silbersalz mit HCl oder aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4. Sie bildet dunkelrothe, äufserst zerfliefsliche Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Die Umwandlungen der Säure sind fast ausschliefslich am Natriumsalz (s. d.) studirt.

Salze: PLAYFAIR. — $(NH_4)_2.Fe(CN)_5(NO)$ (bei 100°). Rhombische Krystalle. — $[N(CH_3)_4]_2.Fe(NO)(CN)_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, rubinrothe Prismen (BERNHEIMER, *J.* 1880, 396). — $[N(C_2H_5)_4]_2.Fe(NO)(CN)_5 + H_2O$ (BERNHEIMER).

$Na_2.Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$ (KYD, *A.* 74, 340). *D.* Man erwärmt 4 Thle. zerriebenes, gelbes Blutlaugensalz mit $5\frac{1}{2}$ Thln. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so lange, bis die Lösung mit Eisenoxydulsalzen keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Dann lässt man erkalten, filtrirt vom Salpeter ab und koncentrirt das Filtrat, so lange noch KNO_3 auskrystallisirt. Endlich wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung verdunstet (OVERBECK, *J.* 1852, 438). — ROUSSIN (*J.* 1852, 438) befördert die Abscheidung des Salpeters durch Zusatz von Alkohol. — Man versetzt eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid und stark verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hält die Lösung weder Ferro-, noch Ferrideyansalz. Sie wird nahezu neutralisirt, filtrirt und mit Kupfersulfat gefällt (WEITH, *A.* 147, 337). [Rationeller wäre es, Eisenoxydulsalz zuzusetzen: $5[4KCN.Fe(CN)_2] + FeSO_4 + 6NaNO_2 + 6H_2SO_4 = 6[K_2Fe(NO)(CN)_5] + 4K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$ (BEILSTEIN).] Den Niederschlag von Nitrosoprussidkupfer zerlegt man durch Digeriren mit (höchstens der theoretischen Menge) verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung. — Rubinrothe, rhombische Prismen (RAMMELSBERG, *J.* 1852, 439). Spec. Gew. = 1,6896 bei 25° (CLARKE, *J.* 1877, 43); 1,713—1,731 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Löslich in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 16°. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrome, in Ferrocyannatrium, Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd (PAVEL, *B.* 16, 2613). Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, Ammoniak. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und auch in der Kälte, namentlich im Sonnenlichte. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Eisenoxyd, Natriumnitrit und gelbes Blutlaugensalz. Das abgeschiedene Eisenoxydul wird von unzersetztem Nitroprussidsalz und Natriumnitrit zu Oxyd oxydirt (STAEDELER, *A.* 151, 17). $12Fe(NO)(CN)_5Na_2 + 28NaOH = 10(4NaCN.Fe(CN)_2) + 2FeO + 12NaNO_2 + 14H_2O$. Wird von Zink oder Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff werden Berlinerblau, Berlinergrün und Schwefel gefällt, während die Lösung gelbes Blutlaugensalz enthält. Kocht man die Flüssigkeit auf und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten das Salz $Fe_4(NO)_7S_3Na + 2H_2O$ aus (PAVEL).

$K_2.Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$. Dunkelrothe, monokline Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser von 16°. — $K_2Fe(NO)(CN)_5 + 2KOH$. Hellgelb; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ca.Fe(NO)(CN)_5 + 4H_2O$. — $Ba.Fe(NO)(CN)_5 + 6H_2O$. Quadratische Krystalle. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Zn.Fe(NO)(CN)_5$. Lachsfarbiger Niederschlag. — $Cd.Fe(NO)(CN)_5$. Fleischfarbener Niederschlag; spec. Gew. = 2,06 bei 17° (NORTON, *Am.* 10, 222). — $Hg_2.Fe(NO)(CN)_5$. Rother Niederschlag; spec. Gew. = 3,9 bei 17° (NORTON). — $Cu.Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$. Blassgrüner Niederschlag, unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Wird am Lichte schiefergrau. — $Ag_2.Fe(NO)(CN)_5$. Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in NH_3. Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Ammoniak.

Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letztern eine prächtige purpurviolette Färbung erzeugt. Die Lösung wird aber bald roth, scheidet Eisenoxyd und Schwefel aus und hält dann Ferrocyannatrium, Rhodannatrium und Natriumnitrit; gleichzeitig wird etwas Blausäure, Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Aus einer koncentrirten Lösung von Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper: $[2Na_2Fe(NO)(CN)_5] + Na_2S +$

$2H_2O$. Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün (P.). — Die Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium kann auch zum Nachweis von freien Alkalien und Erden benutzt werden. Leitet man in eine Lösung von Alkali (1 Thl. in 20000 Thln. Wasser) einige Blasen H_2S, setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht die violette Färbung. Alkalisch reagirende Salze (Soda, Borax, Natriumphosphat u. s. w.) geben mit H_2S und Nitroprussidnatrium dieselbe Reaktion; ebenso alkalisch reagirende organische Basen (Nikotin...) (OPPENHEIM, *J.* 1860, 236). — Eine koncentrirte Lösung von Schwefelcalcium wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, eine verdünnte aber nicht. Das Schwefelcalcium ist dann eben in Aetzkalk und H_2S zerfallen. Setzt man nun der Lösung einen Tropfen Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort ein (BÉCHAMP, *Z.* 1866, 382).

Cyankobalt. Nur die Doppelsalze des Cyanids $Co(CN)_3$ sind beständig. Dieselben entsprechen vollkommen den Ferridcyanverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit überschüssigem Cyankalium, so entsteht eine klare Lösung, die Kobaltcyanürcyankalium $Co(CN)_2.(KCN)_x$ enthält. Die Lösung entwickelt in der Wärme Wasserstoff und hält nun Kobaltcyanidcyankalium. $Co(CN)_2 + 4KCN + H_2O = Co(CN)_3.3KCN + KHO + H$. Aus einer Kobaltlösung fällt KCN fleischfarbenes Kobaltcyanür $Co(CN)_2 + H_2O$ (ZWENGER, *A.* 62, 166). Beim Erwärmen wird es, unter Wasserverlust, blau. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in KCN und in NH_3.

Kobaltcyanürcyankalium $4KCN.Co(CN)_2$ lässt sich nur isoliren, wenn man Kobaltnitratlösung mit wenig überschüssigem Cyankalium versetzt und die mit Eis gekühlte, rothe Lösung mit Alkohol fällt (DESCAMPS, *Z.* 1868, 592; *Bl.* 31, 51; *A. ch.* [5] 24, 193). Entsteht auch aus Kobaltcyanidcyankalium und Natriumamalgam. Das Salz ist roth, sehr zerfliefslich, unlöslich in Alkohol und verändert sich an der Luft. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Kobaltcyanidcyankalium und Kobaltoxyd, noch rascher bei Zusatz von Cyankalium. Versetzt man eine koncentrirte Lösung von Kobaltnitrat mit viel Aetzkali und dann mit Cyankaliumnitrat, so hinterbleibt ein grünes Pulver $Co(CN)_2.KCN$, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Cyankalium löst (DESCAMPS).

Kobaltidcyanwasserstoff $3HCN.Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *D.* Aus Kobaltidcyankupfer und H_2S (ZWENGER, *A.* 62, 157). — Kleine farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder rauchender Salpetersäure. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entweicht HCN.

Kobaltidcyanide: ZWENGER; WESELSKY, *B.* 2, 588; SCHULER, *J.* 1879, 325.

Volumetrische Bestimmung der Kobaltidcyanalkalien. Man versetzt die Lösung mit etwas K_2CrO_4 und titrirt mit Normalsilberlösung, bis der weifse, käsige Niederschlag eine rothe Färbung annimmt (BRAUN, *Z.* 1866, 283).

$3NH_4CN.Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Z.). — $3N(CH_3)_4.CN + Co(CN)_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Tafeln (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2744). — $3NaCN.Co(CN)_3 + 2H_2O$. — $(NH_4.CN.2NaCN).Co(CN)_3$ (W.). — $3KCN.Co(CN)_3$ (Z.). Plattgedrückte, achtseitige Säulen. Rhombische Krystalle, isomorph mit rothem Blutlaugensalz (HANDL, *J.* 1859, 276). Spec. Gew. = 1,906 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kali oder mit Quecksilberoxyd. Aus der koncentrirten wässerigen Lösung fällen koncentrirte H_2SO_4 oder HNO_3 Kobaltidcyanwasserstoff. — $NH_4CN.Ca(CN)_2.Co(CN)_3 + 10H_2O$ (W.). — $KCN.Ca(CN)_2.Co(CN)_3 + 9H_2O$ (W.). — $3Sr(CN)_2.2Co(CN)_3 + 20H_2O$ (W.). — $[NH_4CN.Sr(CN)_2].Co(CN)_3 + 10H_2O$ (W.). — $KCN.Sr(CN)_2.Co(CN)_3 + 9H_2O$ (W.). — $3Ba(CN)_2.2Co(CN)_3 + 22H_2O$ (Z.). — $NH_4CN.Ba(CN)_2.Co(CN)_3 + H_2O$ (W.). — $LiCN.Ba(CN)_2.Co(CN)_3 + 15H_2O$ (W.). — $KCN.Ba(CN)_2.Co(CN)_3 + 11H_2O$ (W.). — $3Ba(CN)_2.2Co(CN)_3 + Ba(OH)_2$ (W.). — $3Ba(CN)_2.2Co(CN)_3 + BaCl_2 + 16H_2O$ (W.). — $Yt(CN)_3.Co(CN)_3 + 2H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $3TlCN.Co(CN)_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,6 Thle.; bei 9,5° 5,86 Thle.; bei 19,5° 10,04 Thle. Salz (FRONMÜLLER, *J.* 1876, 317). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3 + 4H_2O$ (Z.). Leicht in Wasser lösliche Blättchen. Hält $7H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 1,77 Thln. Wasser (S.). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3.6PbO + 3H_2O$ (ZWENGER). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3.3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. Kleine Würfel (SCHULER). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ Nadeln; 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 16,91 Thln. Wasser (SCHULER). — $NH_4CN.Pb(CN)_2.Co(CN)_3 + 3H_2O$. Löslich bei 19° in 8,31 Thln. Wasser (SCHULER). — $KCN.Pb(CN)_2.Co(CN)_3 + 3H_2O$. Löslich bei 18° in 6,74 Thln. Wasser (SCHULER). — $Cr(CN)_3.5NH_3.Co(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 51). — Luteochromkobaltidcyanid $(6NH_3.Cr).Co(CN)_6$. Gelbe Nadeln oder Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 31). — $Cr(CN)_3.Co(CN)_3 + 6NH_3$ (BRAUN, *A.* 125, 183). — $3Co(CN)_2.2Co(CN)_3 + 14H_2O$. *D.* Durch Fällen von Kobaltsulfat mit Kobaltidcyankalium (Z.). — Hellrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren. Giebt an koncentrirte Säuren Wasser ab und färbt sich dann blau. — Die-

selbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kobaltidcyanwasserstoff mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure. Nur hält sie dann blos $12H_2O$ (Z.). — $Co(CN)_3.5NH_3.Co(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 232; CHRISTENSEN; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 89). — $Co(CN)_3.6NH_3.Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 236). Ist wasserfrei (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 35, 447). — $3Ni(CN)_2.2Co(CN)_3 + 12H_2O$ (Z.); — $3Ni(CN)_2.2Co(CN)_3 + 4NH_3 + 7H_2O$ (Z.). — $Co(CN)_3.Rh(5NH_3, H_2O).(CN)_3$. Kleine, blassgelbe Krystalle, kaum löslich in Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 406). — $3Cu(CN)_2.2Co(CN)_3 + 7H_2O$ (Z.); — $3Cu(CN)_2.2Co(CN)_3 + 4NH_3 + 10H_2O$ (Z.); — $3AgCN.Co(CN)_3$ (Z.). — $3AgCN.Co(CN)_3 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Z.).

Cyannickel. Das Nickel bildet nur Doppelverbindungen des Cyanürs $Ni(CN)_2$. Diese Doppelcyanide werden von Säuren, Quecksilberoxyd, sowie von Chlor oder Brom leicht zerlegt (Unterschied und Trennung des Nickels vom Kobalt). Säuren scheiden Nickelcyanür ab; HgO fällt ein Gemenge von $Ni(CN)_2$ und NiO; Chlor oder Brom fällen schwarzes Nickeloxyd.

Nickelcyanür $Ni(CN)_2 + xH_2O$ wird durch Fällen einer Nickellösung mit KCN erhalten. Es ist ein hellapfelgrüner Niederschlag, der nach dem Entwässern braun wird. Beim Erhitzen erglimmt Cyannickel und hinterläfst ein magnetisches Gemenge von Nickel und Kohlenstoffnickel (WÖHLER). Leicht löslich in KCN mit gelber Farbe.

$2NaCN.Ni(CN)_2 + 3H_2O$ (RAMMELSBERG). — $2KCN.Ni(CN)_2 + H_2O$. Morgenrothe, monokline Prismen (RAMMELSBERG, *J.* 1853, 401). Spec. Gew. = 1,875 bei 11°; = 1,871 bei 14.5° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Krystallisirt auch mit $\frac{1}{2}H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $Sr(CN)_2.Ni(CN)_2 + xH_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 273). — $Ba(CN)_2.Ni(CN)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL). Darstellung: WESELSKY, *B.* 2, 590.

Cyanruthenium. Entspricht dem Eisencyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446).

Ruthencyanwasserstoff $4HCN.Ru(CN)_2$. *D.* Beim Behandeln einer Lösung des Kaliumdoppelcyanürs (s. u.) mit Salzsäure und Aether. — Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark sauer. — $4KCN.Ru(CN)_2 + 3H_2O$. Farblose, quadratische Tafeln. Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt in allen Verhältnissen mit diesem Salz zusammen. Leicht löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Salzsäure, Blausäure und giebt nach längerer Zeit einen tief violettblauen Niederschlag. Chlor scheint eine Cyanidverbindung [$3KCN.Ru(CN)_3$?] zu bilden.

Rhodiumcyanid $Rh(CN)_3$. *B.* Beim Kochen des Kaliumdoppelsalzes (s. u.) mit starker Essigsäure (MARTIUS, *A.* 117, 373). (Unterschied und Trennung des Rhodiums vom Iridium). — Carminrothes Pulver, löslich in KCN. — $3KCN.Rh(CN)_3$. *D.* Wie das Iridiumsalz (CLAUS, *J.* 1855, 445). — Monokline Krystalle. Wird von koncentrirter Essigsäure zersetzt. Eine wässerige Lösung des Salzes giebt, mit wenig Essigsäure versetzt, eine vorübergehende, schwach rosenrothe Färbung (Unterschied vom Iridiumsalz). — $Co(CN)_3.Rh(5NH_3.H_2O)(CN)_3$. Kleine, blafsgelbe Krystalle, kaum löslich in Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 406).

Palladiumcyanür $Pd(CN)_2$. Aus den Palladiumsalzen fällt $Hg(CN)_2$ einen blass rosenrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen, unter Entwickelung von HCN, heller färbt (BERZELIUS, *P.* 13, 461). (Unterschied und Trennung des Palladiums vom Platin). Derselbe ist unlöslich in Säuren, löslich in NH_3, KCN und in starker Blausäure. — $Pd(CN)_2.2NH_3$. Nadeln, leicht löslich in NH_3 (FEHLING, *A.* 39, 119).

Palladiumcyanwasserstoff scheint nicht zu existiren. Aus dem Bleipalladiumcyanür wird durch H_2S Schwefelpalladium gefällt; aus dem Baryumdoppelsalz fällt H_2SO_4 Palladiumcyanür und ebenso aus dem Silbersalz, durch HCl, Chlorsilber und Palladiumcyanür (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177).

$2NH_4CN.Pd(CN)_2$ (?). Krystallpulver, löslich in heifsem Wasser (CROFT, *J.* 1867, 332; vgl. RÖSSLER). — $2NaCN.Pd(CN)_2 + 3H_2O$. Farblose, monokline Krystalle. — $2KCN.Pd(CN)_2$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Blättchen und mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 28, 217). Läfst sich am einfachsten darstellen durch Lösen von schwammigem Palladium in Cyankalium (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). Mineralsäuren fällen aus der wässerigen Lösung Palladiumcyanür. H_2S fällt sogleich Schwefelpalladium. (Unterschied des Palladiums vom Platin). Zink scheidet metallisches Palladium aus. — $Mg(CN)_2.Pd(CN)_2 + 4H_2O$. — $Ca(CN)_2.Pd(CN)_2 + 4H_2O$. — $Ba(CN)_2.Pd(CN)_2 + 4H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Wird durch Behandeln des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten, oder aus Cyanpalladium, $BaCO_3$ und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 590). Isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz. — $Hg_2(CN)_2.Pd(CN)_2$. Weifser Niederschlag. — $Pb(CN)_2.Pd(CN)_2$. Weifser Niederschlag. — $Cu(CN)_2.Pd(CN)_2$. Himmelblauer Niederschlag.

Iridiumcyanid. Es sind nur Doppelverbindungen des Cyanids $Ir(CN)_3$ bekannt (CLAUS, *J.* 1855, 445. — MARTIUS, *A.* 117, 369).

Iridiumcyanwasserstoff $3HCN.Ir(CN)_3$. *D.* Aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4 (M.). — Krystallisirt (aus Aether) in wasserfreien Krusten. Schwer löslich in Aether, leicht in

Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei 300° dunkelgrün, unter Entwickelung von HCN. — Starke Säure.

$3KCN.Ir(CN)_3$. *D.* Man schmilzt zehn bis fünfzehn Minuten lang 1 Thl. Iridiumsalmiak mit 1½ Thl. KCN und löst die Schmelze in 2½ Thln. siedenden Wassers (CLAUS). — Farblose, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wasserfrei (WÖHLER, BOOTH, *P.* 31, 161; RAMMELSBERG, *P.* 42, 140). Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird, selbst beim Glühen im Chlor- oder Salzsäurestrome, nur theilweise zerlegt. — $3Ba(CN)_2.2Ir(CN)_3 + 18H_2O$. *D.* Das durch Schmelzen von (rohem) Iridiumsalmiak mit KCN erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, in der filtrirten Lösung das freie Cyankalium durch HCl zerstört und dann mit $CuSO_4$ gefällt. Man wäscht den Niederschlag aus und kocht ihn mit Barytlösung. Aus dem Filtrat krystallisirt zunächst Baryumplatincyanür und dann Baryumiridiumcyanür (Trennung des Pt vom Ir) (MARTIUS). — Große, lange rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr beständig.

Cyanplatin. Platincyanür $Pt(CN)_2$. *B.* Beim Glühen von Quecksilberplatincyanür (DÖBEREINER, *A.* 17, 252; QUADRAT, *A.* 63, 186); beim Erwärmen von Kaliumplatincyanür mit starker Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *Berz. Jahresb.* 27, 193). Beim Fällen einer neutralen Platinchlorürlösung mit $Hg(CN)_2$ (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177). — *D.* Man erhitzt Ammoniumplatincyanür auf 300° (SCHAFARIK, *J.* 1855, 444). — Gelb. Das frisch gefällte Cyanür löst sich in NH_3; das erhitzte Cyanür ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber in KCN.

Platinblausäure $2HCN.Pt(CN)_2$ (bei 100°). *D.* Aus Kupferplatincyanür und H_2S (QUADRAT). — Blauschwarze, krystallwasserhaltige Prismen (Q.). Zerfließlich. Krystallisirt auch mit $5H_2O$ in zinnoberrothen Prismen mit blauem Flächenschiller (WESELSKY, *J.* 1856, 440). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt oberhalb 100° in HCN und Platincyanür.

Optische Eigenschaften der Platindoppelcyanüre: W. KÖNIG, *P.* (N. F.), 19, 491.

$Pt(CN)_2.2NH_3$. *D.* Man fällt eine ammoniakalische Lösung von $PtCl_2$ mit KCN (BUCKTON, *A.* 78, 330). — Gelblichweiße, mikroskopische Krystalle. Zerfällt mit Silberlösung in $2AgCN.Pt(CN)_2$ und $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. — $2NH_4CN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). Krystallisirt mit $2H_2O$ in gelben, mit $1H_2O$ in farblosen Krystallen (SCHAFARIK). — $2(NH_3O.HCN).Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Dunkelorange, prismatische, zerfließliche Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 900). — $NH_4CN.NH_3O.HCN.Pt(CN)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Prismen (SCHOLZ). — $LiCN.NH_3O.HCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$. Purpurrothe Krystalle mit smaragdgrünem Reflex (SCHOLZ). — $2NH_2(CH_3)CN.Pt(CN)_2$ (DEBUS, *A.* 128, 205). — $[NH_3(C_2H_5)(CN)]_2.Pt(CN)_2$. Farblose, tetragonale Krystalle (SCHOLZ). — $[NH(C_2H_5)_2.H(CN)]_2.Pt(CN)_2$. Trikline Krystalle (SCHOLZ). — $[N(C_2H_5)_3.H(CN)]_2.Pt(CN)_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 80° (SCHOLZ). — $2NaCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (SCHAFARIK; QUADRAT, *A.* 70, 302). Farblose Säulen oder Nadeln, o h n e Flächenschimmer (WILM, *Z. a. Ch.* 4, 298). Liefert mit Chlor kein farbiges Additionsprodukt wie das Salz $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ es liefert. — $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (GMELIN's Salz). — *B.* Beim Glühen von Platinschwamm mit KCN (GMELIN, *Gm.* 4, 438). — *D.* Man digerirt Platinchlorid oder besser Platinchlorür mit überschüssigem KCN. Man erwärmt Platinsalmiak mit KCN und etwas Aetzkali (MARTIUS, *A.* 117, 374). Platinschwamm löst sich in siedender Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwickelung (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Blaßgelbe, rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,5241 bei 13°; = 2,4548 bei 16° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Optische Eigenschaften: HAIDINGER, *J.* 1847/48, 195; BÖTTGER, *J.* 1855, 132. — Das r e i n e Salz ist farblos und fluorescirt; enthält es N a t r o n beigemengt, so ist es g r ü n g e l b und fluorescirt nicht. Kaliumplatincyanür ist ein empfindliches Reagenz auf Natron (WILM, *B.* 21, 1440). Verbindet sich direkt mit Haloïden. Verhalten gegen organische Basen: SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 602. — $(KCN.NaCN).Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 375). — R u b i d i u m p l a t i n c y a n ü r krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293).

$Mg(CN)_2.Pt(CN)_2 + 7H_2O$. *D.* Kaliumplatincyanür wird mit $MgSO_4$ zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aetheralkohol aufgenommen (QUADRAT, *A.* 63, 175; 70, 305). — Rothe tetragonale Prismen mit grünem Metallglanze. Wird bei 35° gelb und bei 100° farblos. Verliert erst bei 200—230° alles Wasser. Hält bei 150° noch $2H_2O$ (WERTHER, *J.* 1859, 274). Löslich in 3,4 Thln. Wasser von 16° (Q.); die Lösung ist f a r b l o s. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wärmeleitungsfähigkeit: LANG, *J.* 1868, 58. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 536. Beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol im Exsiccator krystallisirt das Salz in gelben Tafeln mit $5H_2O$ (WERTHER; WESELSKY, *J.* 1856, 442). Das bei 150° getrocknete Salz krystallisirt (aus absolutem Alkohol) in farblosen Nadeln mit $2H_2O$ (WERTHER).

$2NH_4CN.Mg(CN)_2.2Pt(CN)_2 + 6H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHRÖTTER, DITSCHEINER, *J.* 1865, 293). — $2KCN.Mg(CN)_2.2Pt(CN)_2 + 7H_2O$ (HADOW, *J.* 1860, 227; vgl. RICHARD,

BERTRAND, *Bl.* 34, 630). — $Ca(CN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$ (QUADRAT; SCHAFARIK). — $Sr(CN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$ (SCHAFARIK). — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2 + 4H_2O$. *D.* Man vertheilt $BaCO_3$ (3 Thle.) und Platinchlorür (2 Thle.) in (10 Thln.) Wasser, erhitzt nahe zum Sieden und leitet HCN ein (WESELSKY, *J.* 1856, 441). Statt Platinchlorür kann auch $PtCl_4$ angewendet werden (WESELSKY, *J.* 1868, 313). — Citronengelbe, monokline (SCHABUS, *J.* 1850, 360) Prismen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 16° (Q.). Farbenänderung beim Erhitzen: SCHORAS, *B.* 3, 14. — Rubidiumbaryumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293. — $Zn(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Cd(CN)_2.Pt(CN)_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 376). — $Cd(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (MARTIUS). — $Hg(CN)_2.Pt(CN)_2$. Farbloser Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK). — $5[Hg(CN)_2.Pt(CN)_2].Hg_2(NO_3)_2 + 10H_2O$. Blauer Niederschlag (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 484). — $2Yt(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $2La(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $2Sm(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$. Gelbe, blauglänzende Prismen. Spec. Gew. = 2,744 (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). — $2Ce(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 126; LANGE, *J.* 1861, 147; JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $2Er(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND; CLÈVE, *J.* 1880, 305). — $2Tl(CN).Pt(CN)_2$. Farblose, rhombische Krystalle (FRISWELL, *A.* 159, 386). — $[2Tl(CN).Pt(CN)_2] + Tl_2CO_3$. Rothe, metallgrün glänzende Prismen (FRISWELL; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1858; vgl. CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $Th(CN)_4.2Pt(CN)_2 + 16H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 118). — $Pb(CN)_2.Pt(CN)_2 + xH_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 377). — $2Di(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $Co(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Ni(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2 + [Mg(CN)_2.Pd(CN)_2] + 14H_2O$. Orangerothe, äufserst lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung ist farblos. Beim Trocknen färbt sich das Salz erst smaragdgrün, dann weifs und zuletzt (bei 200°) citronengelb. — $Cu(CN)_2.Pt(CN)_2 + xH_2O$. Hellgrüner Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK). — $Cu(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Cu(CN)_2.Pt(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (QUADRAT). — $2AgCN.Pt(CN)_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $2AgCN.Pd(CN)_2$. Weifse Fällung.

Haloïdadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre. Die Platindoppelcyanüre nehmen direkt (zwei Atome) Chlor, Brom oder Jod auf (HADOW, *J.* 1860, 227; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Am glattesten erfolgt die Einwirkung des Jods. Durch Behandeln der Jodüre mit Brom oder Chlor erhält man die entsprechenden Chloride. Aus den Salzen lassen sich die freien Säuren gewinnen, d. h. die Additionsprodukte der Platinblausäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Silberlösung und ebenso beim Behandeln mit Reduktionsmitteln (H_2S, SO_2, Zn . . .) wird den Salzen das angelagerte Haloïd entzogen und also wieder Platindoppelcyanür gebildet.

Salze: HOLST, *Bl.* 22, 347. — $Cl_2Pt(CN)_2.2HCN + 4H_2O$ (H.). — $Br_2.Pt(CN)_2 + 2HCN + xH_2O$. *D.* Aus dem Baryumsalz und H_2SO_4 (B.). — Zerfliefsliche Tafeln; äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst Zink unter Wasserstoffentwickelung. — $2NH_4CN.Pt(CN)_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $2NH_4CN.Pt(CN)_2.Br_2$. — $2LiCN.Pt(CN)_2.Br_2$. — $2NaCN.Pt(CN)_2.Br_2$. — $2KCN.Pt(CN)_2.Cl_2 + 2H_2O$. Grofse, farblose, trikline Krystalle (KNOP, SCHNEDERMANN, *J. pr.* 37, 465). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2KCN.Pt(CN)_2.Br_2$. Gelbe Tafeln. — $2KCN.Pt(CN)_2.J_2$. Blauviolette, tetragonale Krystalle. — $Be(CN)_2.Pt(CN)_2Br_2$. — $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2 + xH_2O$. — $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + xH_2O$. — $Ca(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2$. — $Ca(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 7H_2O$. — $Sr(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 7H_2O$. — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2 + 5H_2O$. Gelbe, sehr leicht lösliche, tetragonale Krystalle. — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2.J_2 + xH_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — $Zn(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 5H_2O$. — $Cd(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + xH_2O$. — $2Al(CN)_3.3Pt(CN)_2.Br_2 + 22H_2O$. — $Pb(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 2H_2O$. — $Mn(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $Co(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 5H_2O$ (?). — $Ni(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + xH_2O$.

Platincyanäthyl s. Propionitril $C_2H_5.CN$.

Platincyanidverbindungen. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür erhielt KNOP (*A.* 43, 112) ein sehr schön krystallisirtes rothes Salz, dem er die Formel $2KCN.Pt(CN)_3 + 2^1/_2H_2O$ gab. Dasselbe ging, durch anhaltendes Behandeln mit Chlor, in das oben beschriebene Additionsprodukt $2KCN.Pt(CN)_2Cl_2$ über (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 64, 300). HADOW (*J.* 1860, 227) wies dann nach, dass die sogenannten Platincyanidsalze Chlor enthalten, und dass ihre Bildung ausgedrückt wird durch die Gleichung: $6[2KCN.Pt(CN)_2] + Cl_2 = 5[2KCN.Pt(CN)_2].2KCN.Pt(CN)_2.Cl_2$. Diese „Cyanide" entstehen auch beim Zusammenbringen von Platindoppelcyanüren mit den Haloïdadditionsprodukten der Cyanüre. Sie sind stark gefärbt, zeigen einen kupferrothen Metallglanz und lösen sich leicht in Wasser, ohne die Lösung zu färben. Bei Gegenwart von Alkalien wirken sie bleichend; aus Jodkalium scheiden sie Jod aus (HADOW). Beim Behandeln mit Alkalien gehen die sogenannten Cyanidverbindungen wieder in Cyanürverbindungen über, durch einfachen Verlust von Chlor. Entstünde $2KCN.Pt(CN)_2$

aus $2KCN.Pt(CN)_3$, so müsste sich Cyan lostrennen und in der Kalilauge KCN und KCNO nachzuweisen sein, was nicht der Fall ist (HADOW). WESELSKY (*J.* 1856, 440) hat analoge „Cyanide" wie KNOP dargestellt, dessen Formeln er adoptirte. WESELSKY stellte die „Cyanide" dar durch Zusammenreiben der Doppelcyanüre mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Die von HADOW angegebene Formel des KNOP'schen Salzes ist $[2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O]_6Cl_2 + 4H_2O$ (WILM. *B.* 19, 959; 21, 1434; 22, 1546). Nach WILM entsteht dieses Salz auch bei der Einwirkung von HCl und H_2O_2 auf Kaliumplatincyanür und überhaupt bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, in Gegenwart von Chlormetallen. Bei 100—120° entweichen $18H_2O$; der Rest $(4H_2O)$ selbst nicht bei 250—270°. Kaltes Ammoniak zerlegt die Chlorverbindung, indem ein Salz $KCN.Pt(CN)_3.NH_3$ (?) entsteht (WILM, *B.* 22, 1543). Beim Erwärmen mit NH_3 bildet sich das Salz $Pt(CN)_4.2NH_3$, welches in gröfserer Menge aus $2KCN.Pt(CN)_2.Cl_2 + NH_3$ entsteht (WILM). Dasselbe bildet ein farbloses, glänzendes Krystallpulver. Das analoge Bromid $[2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O]_6Br_2$ bildet lange, dunkel metallglänzende Nadeln und Säulen (W., *B.* 21, 1441). Es verwittert an der Luft und wird beim Entwässern weifs.

Unterwirft man reines, chlorfreies Kaliumplatincyanür der Einwirkung von H_2O_2, HNO_3 oder der Elektrolyse (in koncentrirter, wässeriger Lösung und unter Anwendung von rauhen, gebrauchten Platinelektroden), so erhält man das Salz $K_4Pt_7(CN)_{16} + 6H_2O = 3[2KCN.Pt(CN)_2] + [KCN.Pt(CN)_3] + 6H_2O$ (WILM, *B.* 21, 1452). Dasselbe bildet braungelbe, nicht kupferglänzende, Nadeln. Aus KJ scheidet es Jod aus.

Osmiumcyanür $Os(CN)_2$ (?). Entspricht dem Platincyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446; MARTIUS, *A.* 117, 361). *B.* Beim Erwärmen der Osmiumdoppelcyanüre mit konc. HCl fällt ein dunkelvioletter Niederschlag $[Os(CN)_2$?] aus, der sehr beständig gegen Säuren ist.

Osmiumcyanwasserstoff $2HCN.Os(CN)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und koncentrirter Salzsäure (M.). — Farblose, hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Säure.

$4KCN.Os(CN)_2 + 3H_2O$. *D.* Man löst 1 Thl. OsO_2 in koncentrirter Kalilauge auf, giebt 1¼ Thl. KCN hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, bis er weifs geworden ist. Das Produkt wird mit möglichst wenig kochendem Wasser ausgezogen (M.). — Feine, gelbe Krystallblättchen. Ist farblos, wenn es kein $4KCN.Fe(CN)_2$ beigemengt enthält (CLAUS, *J.* 1861, 328). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt mit diesem in jedem Verhältniss zusammen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor total zerlegt, ohne eine dem rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung zu liefern. — $2Ba(CN)_2.Os(CN)_2 + 6H_2O$. *D.* Aus dem Eisensalze und Barytwasser (M.). — Röthlichgelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $[2KCN.Ba(CN)_2].Os(CN)_2 + 3H_2O$ (M.). — $2Os(CN_2).Fe(CN)_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 368). — $4Fe(CN)_3.3Os(CN)_2 + xH_2O$. Kaliumosmiumcyanür giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag, der beim Trocknen dunkel-tombakfarben wird.

Cyankupfer. Das dem Kupferoxyd entsprechende Cyanid $Cu(CN)_2$ ist sehr unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in das Cyanür $Cu_2(CN)_2$ über. Auch die Doppelcyanide des Cyanids $Cu(CN)_2$ sind sehr unbeständig; dagegen sind Kupfercyanür $Cu_2(CN)_2$ und dessen Doppelverbindungen sehr beständige Körper.

Kupfercyanür $Cu_2(CN)_2$ entsteht sowohl beim Fällen von Kupferchlorür mit KCN, als auch durch Fällen einer mit SO_2 versetzten Kupferoxydlösung. — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, löslich in KCN und NH_3; die Lösungen sind farblos. Lässt sich in sehr glänzenden, farbenspielenden Krystallen (monokline Prismen: DAUBER, *A.* 74, 206) erhalten, durch Zerlegen von, in Wasser vertheiltem, Bleikupfercyanür mit nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 78, 370). — $Cu_2(CN)_2.NH_4.CN + 3NH_3$. Blättchen, unlöslich in kaltem Wasser (FLEURENT, *B.* 25 [2] 103).

Kupfercyanid. Beim Fällen einer Kupferlösung mit KCN entsteht ein gelber Niederschlag $Cu(CN)_2$ (?), der sofort Cyan abgiebt und in grünes Cyanürcyanid übergeht.

Kupfercyanürcyanide. 1. $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 5H_2O$. Der durch KCN aus Kupferoxydlösung gefällte gelbe Niederschlag wird beim Stehen grün und krystallinisch. Derselbe Körper entsteht durch Fällen von Kaliumkupfercyanür mit Kupferoxydlösung (RAMMELSBERG, *A.* 28, 217). — Grüne Krystallkörner. Verliert bei 100° Wasser und Cyan und wird weifs. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. — Durch Fällen einer verdünnten Kupferlösung mit wenig einer verdünnten Cyankaliumlösung erhielt DUFAU (*A.* 88, 278) einen grünen, krystallinischen Niederschlag von $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + H_2O$. Derselbe Körper wurde erhalten beim Einleiten von HCN in, mit Wasser angerührtes Kupferoxydhydrat. LALLEMAND (*J.* 1864, 300) hält den auf letztere Art dargestellten Niederschlag für Cyanid (?) $Cu(CN)_2$. — 2. $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + H_2O$. Entsteht bei fast vollständiger

Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Koncentration (DUFAU). — Olivengelbes, amorphes Pulver.

$Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$. *B.* Durch Fällen von Kupferoxydlösung mit NH_4CN (DUFAU). — Amorph, grün. Aus der Lösung in schwachem Ammoniak krystallisiren grüne Nadeln: $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 4NH_3$, und aus der Lösung in gesättigtem Ammoniak blaue Nadeln oder Blättchen: $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$. Nach BOUVEAULT (*Bl.* [3] 4, 641) sind die grünen Nadeln $2Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$. — $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 3NH_3$ (MILLS, *Z.* 1862, 545). — $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ (HILKENKAMP, *A.* 97, 218). — $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3$ (HILKENKAMP). — $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 134, 33). — $2Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 2NH_3 + 3H_2O$. Grüne Blätter (FLEURENT, *B.* 25 [2] 498). — $NH_4.CN + 2Cu_2(CN)_2 + 2NH_3 + 3H_2O$. Blaue Nadeln (FLEURENT). — $NH_4CN.Cu_2(CN)_2$ (LALLEMAND, *J.* 1864, 301). — $2NH_4CN.Cu_2(CN)_2$ (DUFAU). — $KCN.Cu_2(CN)_2 + H_2O$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 138, 35). Monokline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren unter Zersetzung. — $2KCN.Cu_2(CN)_2$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 165; und *J.* 1859, 273; LALLEMAND, *J.* 1864, 301). — $6KCN.Cu_2(CN)_2$ (RAMMELSBERG). Farblose Rhomboëder. — $4KCN.3Cu_2(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 478). Aus der Lösung der Kaliumkupfercyanüre wird durch H_2S kein Schwefelkupfer gefällt (Unterschied und Trennung des Cadmiums vom Kupfer). Frisch gefälltes Schwefelkupfer löst sich in Cyankalium. — $Ba(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + H_2O$ (WESELSKY, *B.* 2, 590). — $2Cd(CN)_2.Cu_2(CN)_2$ SCHÜLER, *A.* 87, 48). — $Cd(CN)_2.Cu(CN)_2$ (SCHÜLER). — Beim Eintragen von $CuBr_2$ in eine kochende Lösung von $Hg(CN)_2$ scheidet sich ein lilafarbenes Salz $2Hg(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + HgBr_2$ aus (VARET, *Bl.* [3] 4, 384). Durch weiteres Kochen entsteht daraus das Salz $8Hg(CN)_2 + 4Cu_2(CN)_2 + 3HgBr_2$. — $Cu_2(CN)_2 + HgJ_2$ (V.). — **Ferrocyankupfer** s. S. 1421.

Cyansilber $AgCN$. Blausäure fällt aus Silberlösungen weifses, käsiges Cyansilber, das sich am Lichte nicht verändert (Unterschied von AgCl). Wandelt sich, beim Kochen mit K_2CO_3, in Nadeln um (BLOXAM, *J.* 1884, 475). Spec. Gew. = 3,943 (GIESECKE, *J.* 1860, 17); = 3,988 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 279. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in NH_3 und KCN. Die Lösung des Cyansilbers in Cyankalium wird nicht gefällt durch Alkalien oder Chloride. Beim Erhitzen entweicht nur die Hälfte des Cyans gasförmig, der Rest bleibt als Paracyan zurück (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 485). Zerfällt mit HCl sofort in Blausäure und AgCl; mit H_2S entstehen Blausäure und Ag_2S (vgl. BÉCHAMP, *J.* 1853, 680). Beim Kochen mit NaCl oder $HgCl_2$ entsteht Chlorsilber und NaCN, resp. $Hg(CN)_2$. Geht, beim Erhitzen mit Schwefel, in Rhodansilber über.

$AgCN.NH_3$. Monokline Tafeln. Verliert an der Luft sehr schnell Ammoniak (WEITH, *Z.* 1869, 380). — $N(CH_3)_4.CN + AgCN$. Grofse Säulen. Schmilzt bei 208° unter beginnender Zersetzung. Aus der wässerigen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure AgCN gefällt (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). — NaCN.AgCN. Blätter, löslich in 5 Thln. Wasser von 20° und in 24 Thln. Alkohol (von 85 %) bei 20° (BAUP, *J.* 1858, 234). — KCN.AgCN. Regelmäfsige Oktaëder (RAMMELSBERG, *P.* 38, 376); rhomboëdrisch-hemiëdrische Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 372). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 20° und in 25 Thln. Alkohol (von 85 %) bei 20° (BAUP). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (GLASSFORD, NAPIER, *Berz. Jahresb.* 25, 294). — NaCN.2KCN.3AgCN. Kurze rhomboïdale Prismen, löslich in 4,4 Thln. Wasser von 15° und in 22 Thln. Alkohol von 17° (BAUP). — $Hg(CN)_2.HgSO_4.2AgCN + H_2O$ (GEUTHER, *A.* 106, 242). — $AgNO_3.2AgCN$ (WÖHLER, *P.* 1, 234). — $2AgNO_3.AgCN$ (BLOXAM, *J.* 1883, 472; 1884, 475). — **Ferro- und Ferricyansilber** s. S. 1422 u. 1424.

Cyansilber — Cyansulfine. Siehe S. 356, 358.

Cyangold. Goldcyanür AuCN. *D.* Man erwärmt Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure, verdunstet zur Trockene und wäscht den Rückstand mit Wasser (HIMLY, *A.* 42, 157). — Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCN und NH_3. Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan. Unlöslich in Mineralsäuren; wird von Säuren nicht zersetzt. Wird von H_2S nicht verändert. Löst sich allmählich in Schwefelammonium; aus der Lösung fällen Säuren Schwefelgold.

Doppelcyanüre: HIMLY; LINDBOM, *Bl.* 29, 416. — $NH_4CN.AuCN$ (H.; L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — NaCN.AuCN (L.). — KCN.AuCN. *D.* Man löst Knallgold in KCN (H.). Fein vertheiltes Gold löst sich beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung (L.). — Farblose rhombische Oktaëder. Löslich in 7 Thln. kaltem und $\frac{1}{2}$ Thle. siedendem Wasser (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Säuren fällen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, Cyangold. Erst beim Abdampfen ist die Zerlegung eine vollständige. Auch beim Erwärmen mit $HgCl_2$ fällt AuCN aus. — $Ca(CN)_2.2AuCN + 3H_2O$ (L.). — $Sr(CN)_2.2AuCN + 3H_2O$ (L.). — $Ba(CN)_2.2AuCN + 2H_2O$ (L.). — $Zn(CN)_2.2AuCN$ (L.). — $Cd(CN)_2.2AuCN$ (L.). — $Co(CN)_2.2AuCN$ (L.).

Goldcyanid $Au(CN)_3 + 3H_2O$ (?) oder vielmehr $Au(CN)_3.HCN + 1^1/_2 H_2O$. *D.* Aus dem Kaliumdoppelcyanid mit $2HFl.SiFl_4$ oder aus dem Silberdoppelsalz mit HCl (HIMLI, *A.* 42, 337). — Grofse farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 50°. Entwickelt in der Wärme Wasser und Blausäure.

$NH_4.CN.Au(CN)_3 + H_2O$ (H.). — $KCN.Au(CN)_3 + 1^1/_2 H_2O$. *D.* Man trägt völlig neutrale Goldchloridlösung in KCN ein (H.). — Grofse, farblose Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol. Chlor und Brom wirken nicht ein, aber mit Jod entsteht $KCN.AuCNJ_2$ (LINDBOM, *Bl.* 29, 416). Verliert alles Wasser erst bei 200°; zerfällt bei weiterem Erhitzen in Cyan und KCN.AuCN. Giebt mit Silberlösung einen käsigen, farblosen Niederschlag $[AgCN.Au(CN)_3]$ (?). — $Co(CN)_2.2Au(CN)_3 + 9H_2O$ (LINDBOM).

Additionsprodukte der Goldcyanürdoppelsalze. Kaliumgoldcyanür löst Jod unter Bildung von $KCN.AuCN.J_2$. Chlor und Brom zerlegen das Additionsprodukt unter Bildung der analogen Verbindungen $KCN.AuCN.Cl_2$, — $KCN.AuCN.Br_2$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 213). — Salze: LINDBOM, *Bl.* 29, 416. — $NaCN.AuCN.Br_2 + 2H_2O$. — $KCN.AuCN.Cl_2 + H_2O$. — $KCN.AuCN.Br_2 + 3H_2O$. — $KCN.AuCN.J_2 + H_2O$. — $Ca(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 10H_2O$. — $Ca(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$. — $Sr(CN)_2.2(AuCN.Cl_2) + 8H_2O$. — $Sr(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + xH_2O$. — $Sr(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$. — $Ba(CN)_2.2(AuCN.Cl_2) + 8H_2O$. — $Ba(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 10H_2O$. — $Ba(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$. — $Zn(CN)_2.2(AuCN.Cl_2) + 7H_2O$. — $Zn(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 8H_2O$. — $Cd(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 6H_2O$. — $Co(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 9H_2O$. — $Co(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$.

Substitutionsprodukte der Blausäure (Haloïdverbindungen des Cyans).

Chlorcyan (gasförmiges) CNCl. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf wässerige Blausäure (BERTHOLLET; GAY-LUSSAC) oder auf Cyanquecksilber (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 89; 12, 79). Freies Cyan verbindet sich, selbst im Sonnenlicht, nicht mit Chlor. — *D.* Man sättigt eine gesättigte, wässerige Lösung von Cyanquecksilber, zu der man überschüssiges Cyanquecksilber gefügt hat, mit Chlor, lässt verschlossen und im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt durch Schütteln mit Quecksilber etwa noch vorhandenes Chlor und erwärmt dann die Lösung (WÖHLER, *A.* 73, 220). Bei dieser Operation sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, *B.* 7, 1745). Es erscheint daher gerathener, Chlor in, durch Eis und Kochsalz gekühlte, wässerige Blausäure (von 16%) einzuleiten (GAUTIER, *A.* 141, 122). — Leicht kondensirbares Gas von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Tension des Dampfes: REGNAULT, *J.* 1863, 65 und 67. Erstarrt bei —5 bis —6° (WÜRTZ, *A.* 79, 284) und siedet bei +15,5° (WÜRTZ; SALET, *A.* 136, 144), +12,66° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Dampfdichte = 2,13 (SALET). Bildungswärme des Chlorcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Wandelt sich, bei längerem Aufbewahren, theilweise in Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ um. 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. Chlorcyan; die Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt. 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald und hält dann Kohlensäureester (?) und Carbaminsäureester. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumcyanat. Mit Natriumäthylat entsteht Cyanätholin $CN.OC_2H_5$. Mit NH_3 (in ätherischer Lösung) bildet Chlorcyan Salmiak und Cyanamid. Chlorcyan verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Eine Verbindung 2CNCl.CNH (WÜRTZ, *A.* 79, 281) existirt nicht (NAUMANN; VOGT, *A.* 155, 170). Verhalten von CNCl gegen $NH_3O.HCl$, PH_4J, Harnstoff u. s. w.: TRAUBE, *B.* 18, 462.

$BCl_3.CNCl$. *D.* Durch Einleiten von CNCl in BCl_3 (MARTIUS, *A.* 109, 79). — Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in HCl, CNCl und $B(OH)_3$. Sublimirt nicht unzersetzt. — $TiCl_4.CNCl$. Citronengelbe Krystalle. Sublimirbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von CNCl. Giebt mit Ammoniakgas eine tief-orangerothe Verbindung (WÖHLER, *A.* 73, 220). — $SbCl_5.CNCl$ (?) (KLEIN, *A.* 74, 84). — Verbindung mit Aethylcyanid: s. Propionitril.

Cyanurchlorid $(CNCl)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 84). Aus Cyanursäure und PCl_5 (BEILSTEIN, *A.* 116, 357). Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid (CAHOURS, *A.* 61, 96). — *D.* Man leitet 35 g wasserfreie Blausäure (aus 500 g gelbem Blutlaugensalz) in 325 g trockenes Chloroform und dann, unter Kühlung mit NaCl und Eis, trockenes Chlor, lässt zwölf Stunden stehen, kocht hierauf am Kühler und destillirt die vom ungelösten 2CNH.3HCl abgegossene Chloroformlösung (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 154). Vortheilhafter ist es, erst das Chlor in das Chloroform zu leiten und dann CNH und Cl, wobei das Chlor stets im Ueberschusse zu halten ist (FRIES, *B.* 19, 2056). Man leitet Chlor in Methylrhodanid (JAMES, *Soc.* 51, 269). — Monokline Krystalle (FOCK, *B.* 19, 2063) (aus Aether). Schmelzp.: 145° (GAUTHIER, *A.* 141, 124). Siedep.: 190° (SERULLAS). Spec. Gew. = 1,32 (S.). Dampfdichte = 6,35 (BINEAU, *Berz. Jahresb.* 19, 195). Riecht heftig

nach Mäuseexcrementen. Sehr giftig. Reichlich löslich in $CHCl_3$; unzersetzt löslich in warmem absoluten Aether und in Eisessig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rascher durch Alkalien, dabei in HCl und Cyanursäure zerfallend. Mit NH_3 entsteht erst Chlorcyanamid und dann Melamin. Ebenso erhält man mit Methylamin erst das Chlorid $(CN)_3(NH.CH_3)_2.Cl$ und dann Trimethylmelamin. Löst sich in KHS unter Bildung von Trithiocyanursäure. Löst sich leicht und unzersetzt in Aether. Alkohole setzen sich mit Cyanurchlorid um in Cyanursäure und Alkylchloride; ebenso erhält man mit Phenol Chlorbenzol. Cyanurchlorid wirkt auf wasserfreies Natriumacetat bei 100° nach der Gleichung $C_3N_3Cl_3 + 3Na.C_2H_3O_2 = 3C_2H_3OCl + (CNONa)_3$ (SENIER, *B.* 19, 310). Ebenso wirkt Cyanurchlorid auf Natriumbenzoat und Natriumformiat (S.). $C_3N_3Cl_3 + 3Na.CHO_2 = (CNO.Na)_3 + 3CHO.Cl$ $(= 3CO + 3HCl)$. Auf Silberacetat wirkt Cyanurchlorid nicht ein.

Bromcyan CNBr. *B.* Wie bei Chlorcyan (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 94; LANGLOIS, *A. Spl.* 1, 384). — *D.* Man trägt KCN in Brom ein (SCHOLL, *Privatmitth.*). — Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 61,3° bei 750 mm (MULDER, *R.* 4, 151). Liefert mit Alkohol: Urethan, NH_4Br, CO_2 u. a. Körper (MULDER, *R.* 5, 65). Verhalten des Bromcyans in der Hitze: MULDER, *R.* 5, 85. Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 80.

Cyanurbromid $(CNBr)_3$. *B.* Aus wasserfreier Blausäure und Brom (PONOMAREW, *B.* 18, 3261; vgl. SERULLAS, *P.* 14, 446). Beim Erhitzen von Bromcyan für sich oder mit absolutem Aether auf 130—140° (EGHIS, *B.* 2, 149). Völlig reines Bromcyan polymerisirt sich nicht, versetzt man aber eine ätherische Lösung von CNBr mit Brom, oder besser, leitet man in eine solche Bromwasserstoffgas, so fällt Cyanurbromid aus (PONOMAREW). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. trockenes, rothes Blutlaugensalz mit 6 Thln. Brom fünf bis sechs Stunden lang auf 220° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2894). Mit (1 Thl.) entwässertem, gelbem Blutlaugensalz und (10 Thln.) Brom wird (bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf 200—220°) weniger Cyanurbromid erhalten (M., W.). — Amorphes, weißes Pulver. Schmilzt über 300°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, in HBr und Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140° entstehen Acetylbromid und Cyanursäure. Sehr giftig.

Jodcyan CNJ. *V.* Kommt zuweilen im käuflichen Jod vor (SCANLAN u. A., *J.* 1847/48, 380; 1849, 251; 1871, 224). — *D.* Man übergießt 1 Thl. fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in Aether (LINNEMANN, *A.* 120, 36; vgl. SEUBERT, POLLARD, *B.* 23, 1063). — Lange, farblose Nadeln Krystallisirt (aus Aether oder absolutem Alkohol) in kleinen vierseitigen Tafeln (HERZOG, *J.* 1850, 354). Schmelzp.: 146,5° (S., P.). Riecht stechend. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Diese Lösungen werden durch Silberlösung nicht gefällt (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 2, 75; SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 5, 66). Bildungswärme des Jodcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Setzt sich, mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl, um in C_2H_5J und $Zn(CN)_2$ (CALMELS, *Bl.* 43, 82). Mit Aluminiumäthyl entstehen AlJ_3 und Aethylcyanid. Liefert mit Zink $Zn(CN)_2$ und dann ZnJ_2 (CALMELS). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von KCN, KJ und KJO_3. Mit wässerigem Schwefelwasserstoff tritt Umsetzung in Schwefel, HJ und HCN ein. Löst sich in Alkalisulfiten unter Bildung von HCN und HJ (STRECKER, *A.* 148, 95). $K_2SO_3 + CNJ + H_2O = HJ + CNH + K_2SO_4$. Wird von HJ, schon in der Kälte, zerlegt (E. MEYER, *J. pr.* [2] 36, 298). $CNJ + HJ = CNH + J_2$. Bei Gegenwart von überschüssiger Blausäure ist aber die entgegengesetzte Reaktion möglich: $CNH + J_2 = CNJ + HJ$. Durch wenig H_2S, SO_2 u. s. w. wird aus Jodcyan Jod abgeschieden. $CNJ + SO_2 + 2H_2O = CNH + HJ + H_2SO_4$ und $CNJ + HJ = CNH + J_2$. Verhalten von CNJ gegen $Na_2S_2O_3$ (quantitative Bestimmung von CNJ in Jod): MEINEKE, *Z. a. Ch.* 2, 157, 168. Sehr giftig.

$KJ.4CNJ + 4H_2O$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Jod in eine Lösung von (1 Mol. = 1 Thl.) KCN in (2 Thln.) Wasser scheiden sich lange, farblose, primatische Nadeln ab (LANGLOIS, *A. ch.* [3] 60, 220). Dieselben sind sehr unbeständig und geben an Wasser — KJ, an Aether — CNJ ab. Schmelzp.: 90°. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bilden sich dickere Krystalle: $KJ.4CNJ + 4H_2O$. Diese Krystalle entwickeln bei 95° Jodcyan und schmelzen dann bei 120—130°.

Cyanurjodid $(CNJ)_3$. *B.* Aus Cyanurchlorid und Jodwasserstoffsäure (von 57%), in der Kälte (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 157). — Dunkelbraunes, unlösliches Pulver. Zerfällt oberhalb 200° glatt in Paracyan und Jod. Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt; bei 125° entstehen HJ und Cyanursäure.

Cyanurchlorodijodid $(CN)_3ClJ_2$. *B.* Entsteht, neben Cyanurjodid, aus Cyanurchlorid und HJ (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 160). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in weißen

Krystallen, dabei theilweise sich zersetzend. Wird von Wasser bei 125° in Cyanursäure, HCl und HJ zerlegt.

Cyanamid $CN.NH_2 = C(NH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Ammoniaklösung (Cloëz, Cannizzaro, *A.* 78, 229). $CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl$. Beim Ueberleiten von CO_2 über erhitztes Natriumamid (Beilstein, Geuther, *A.* 108, 93). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: 1. $NaNH_2 + CO_2 = NH_2.CO.ONa$. — 2. $NH_2.CO_2Na = NCONa + H_2O$. 3. $NCONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$ (Drechsel, *J. pr.* [2] 16, 203). Beim Erwärmen von Harnstoff (oder auch kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak) mit Natrium (Fenton, *Soc.* 41, 262). $CO(NH_2)_2 + Na = CN.NH_2 + H + NaOH$. Beim Glühen von Harnstoff mit wasserfreiem Kalk (Emich, *M.* 10, 332). $3CH_4N_2O + 3CaO = CaCN_2 + 2CaCO_3 + 4NH_3$. Beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit HgO (Volhard, *J. pr.* [2] 9, 25; vgl. Baumann, *B.* 6, 1371). $CS(NH_2)_2 + H_2S = CN_2H_2$. Wie Quecksilberoxyd wirken auch $HgCl_2$, PbO_2, Bleiessig und unterchlorige Säure auf Thioharnstoff ein (Mulder, Smit, *B.* 7, 1636). Beim Kochen von Nitrosoguanidin mit Wasser (Thiele, *A.* 273, 136). $CH_4(NO)N_3 = CH_2N_2 + N_2 + H_2O$. — *D.* Man trägt portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd (erhalten durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlages mit überschüssigem Natron und sorgfältiges Auskochen desselben mit Wasser) in eine kaltbereitete, nicht ganz gesättigte, wässerige Lösung von Thioharnstoff ein. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd ist zu vermeiden, weil sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht (Engel, *Bl.* 24, 273). Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt (Abwesenheit von Thioharnstoff) wird filtrirt, das Filtrat möglichst rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Vakuum über H_2SO_4 eingetrocknet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf; Dicyandiamin bleibt hierbei ungelöst (Volhard; Drechsel, *J. pr.* [2] 11, 298). Prätorius, (*J. pr.* [2] 21, 131) findet es vortheilhafter, das Cyanamid durch Entschwefeln des Thioharnstoffes mit HgO in absolut-alkoholischer Lösung darzustellen nach Baumann (*B.* 6, 1376). Ausbeute 36—38% von Thioharnstoff. Reiner Thioharnstoff wird durch HgO nur unvollständig entschwefelt, ist demselben aber eine kleine Menge Ammoniumrhodanid beigemengt, so erfolgt die Entschwefelung vollständig (Traube, *B.* 18, 461). — Die bei der Darstellung von Thioharnstoff erhaltenen Rückstände werden erhitzt, bis schwefelfreies Melam zurückbleibt. Gleiche Theile dieses Melams und gebrannter Kalk (CaO) werden innig gemischt und zum hellen Rothglühen erhitzt. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, die wässerige Lösung mit CO_2 gesättigt, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren rasch auf dem Wasserbade eingedampft (Drechsel, *J. pr.* [2] 21, 79). Man glüht ein inniges Gemenge von 1 Thl. Harnstoff und 4 Thln. wasserfreiem CaO (Emich, *M.* 10, 332), löst das Produkt in Wasser, fällt die Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch H_2S.

Verhalten des Cyanamids: Drechsel, *J. pr.* [2] 11, 301; Prätorius, *J. pr.* [2] 21, 129.

Farblose Krystalle. Schmelzp.: 40°. Mit Wasserdämpfen flüchtig (Pellizzari, *G.* 21, 332). Bleibt, beim Verdunsten der Lösungen, flüssig zurück, erstarrt aber beim Berühren mit einem spitzen Körper. Zerfliefslich; in Wasser äufserst leicht löslich; sehr leicht in Alkohol und Aether; wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid, unter heftiger Reaktion, zunächst in das polymere Dicyandiamid über, welches aber hierbei zum Theil gleich weiter in NH_3 und Melam zerfällt (Drechsel, *J. pr.* [2] 13, 331). Cyanamid geht auch bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über; die Umwandlung erfolgt augenblicklich, wenn man eine mit NH_3 versetzte, ammoniakalische Cyanamidlösung abdampft. Durch Erwärmen von Cyanamid mit Phenol und absolutem Alkohol wird ebenfalls Dicyandiamid erhalten. Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus. Cyanamid erhitzt sich mit 50procentiger Schwefelsäure und geht dabei gröfstentheils in Harnstoff über; zugleich entstehen Ammelid und Ammoniak. Aehnlich wirkt Phosphorsäure (Baumann, *B.* 6, 1373). Beim Erwärmen mit Alkohol und Salicylsäure wird auch Harnstoff gebildet und daneben Salicylsäureester. Ebenso, nur langsamer, wirkt Milchsäure. Koncentrirte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und CO. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 180° entsteht viel Kaliumcyanat (Emich, *M.* 10, 333). — Mit Haloïdsäuren verbindet sich Cyanamid direkt. Cyanamid verbindet sich mit freiem Schwefelwasserstoff langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium zu Thioharnstoff. Thioharnstoff wird auch gebildet beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und Alkohol. Cyanamid liefert, bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, Ammoniak und Methylamin. $CN.NH_2 + H_2 = CNH + NH_3$ und $CNH + H_4 = CH_3.NH_2$. Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitritlösung tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen CO_2, Stickstoff und Dicyandiamid. $4CN.NH_2 + 4KNO_2 = 2K_2CO_3 + 8N + (CN.NH_2)_2$

$+ 2H_2O$. Mit Silbernitrit erhält man AgCN und Cyanamidsilber. $3CN.NH_2 + 4AgNO_2 = CN.NAg_2 + AgCN + AgNO_3 + CO_2 + 6N + 3H_2O$.

Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden, ebenso durch Alkohol- und Säureradikale. Natriumcyanamid absorbirt, in wässeriger Lösung, CO_2 und bildet cyanamidkohlensaures Salz. Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester entsteht Cyanamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. Mit Chloressigester entsteht, unter diesen Umständen, Melidoessigsäureester $[N_3H_5(CN)_3].CH_2.CO_2.C_2H_5$. Cyanamid verbindet sich mit den Aminosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ direkt, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak; aus Cyanamid und Methylglycin $CH_3NH.CH_2.CO_2H$ resultirt Kreatin. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Oxaläther entsteht ein Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$ genannter Körper. Cyanamid vereinigt sich, in höherer Temperatur, mit Salmiak zu salzsaurem Guanidin; mit salzsaurem Hydroxylamin zu salzsaurem Oxyguanidin. Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsaures Guanidin. Cyanamid verbindet sich direkt mit Cyan zu einem gelblichen, amorphen Pulver (HOFMANN, *J.* 1861, 530). Mit Kaliumcyanat entsteht amidodicyansaures Kalium $K.C_2H_2N_3O$. Natriumcyanamid verbindet sich mit Alkylcarbonimiden und Senfölen zu Derivaten der Amidodicyansäure. $CN.NH.Na + C_2H_5.N.CO = CN.NNa.CO.NH.C_2H_5$. In den analogen Thioderivaten z. B. $CN.NNa.CS.NH.C_2H_5$ kann das Natrium (vermittelst Alkyljodiden) gegen Alkyle ausgewechselt werden. Mit Alloxantin verbindet sich Cyanamid zu Isoharnsäure. Cyanamid vereinigt sich mit Guanidin zu Diguanid $C_2H_7N_5$. Cyanamid verbindet sich direkt mit Chloral; ebenso mit Aldehyd, aber unter Wasseraustritt.

Metallsalze des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 307. Die Cyanate der Erden und vieler anderen Metalle zerfallen, beim Schmelzen, in Cyanamidsalze und CO_2 (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 205). $Ca(CNO)_2 = CO_2 + CaN.CN$. Beim Glühen von (reinem) Cyanbaryum im Stickstoffstrome entsteht etwas Cyanamidbaryum. $Ba(CN)_2 + N = BaN.CN + CN$. Auch beim Glühen von Cyankalium mit Aetznatron ($2KCN + 4NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + Na_2O + H_4$) oder von Kaliumcyanat mit Aetznatron ($2KCNO + 2NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + H_2O$) entstehen etwas Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 83). Beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat entsteht Dinatriumcyanamid (DRECHSEL). $CNONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$. Durch wässerige Alkalien oder Erden kann nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten werden; die Dimetallsalze können nur auf trocknem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser sofort die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden aber vorzugsweise beide Wasserstoffatome im Cyanamid vertreten.

CN.NHNa. *D.* Durch Eingiefsen einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. — Feines Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit und CO_2 an. Zerfällt beim Schmelzen in Cyannatrium, NH_3 und Stickstoff. — $Na_2.CN_2$. *B.* Aus Natriumamid und Natriumcyanat (s. oben); beim Schmelzen von Natriumcyanamid mit Natriumamid. $Na.NHCN + Na.NH_2 = Na_2.CN_2 + NH_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 90). Giebt, beim Schmelzen mit Kohle, Cyannatrium. $Na_2.CN_2 + C = 2NaCN$. — $NaK.CN_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 81). $KCN + Na + N = NaK.CN_2$. — $Ca.CN_2$. *B.* Durch Schmelzen von Calciumcyanat (D.); durch Glühen von Melam mit Aetzkalk (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 425). — Sehr beständig in der Hitze, zerfällt aber mit Wasser sofort in das einbasische Salz. $2Ca(CN_2) + 2H_2O = Ca(CN.NH)_2 + Ca(OH)_2$. Das Salz $Ca(CN.NH)_2$ entsteht auch durch Auflösen von Kalkmilch in Cyanamid. — Bei längerem Stehen einer koncentrirten wässerigen Lösung von Calciumcyanamid scheiden sich glänzende Nadeln des Salzes $CN.N(Ca.OH)_2 + 6H_2O$ aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (MEYER). — $Hg.CN_2$. Weifser Niederschlag (erhalten aus Cyanamid, $HgCl_2$ und Kalilauge) (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Löslich in verdünnter Salzsäure.

$Pb.CN_2$. Cyanamid erzeugt in einer mit NH_3 versetzten Bleizuckerlösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $Cu.CN_2$. Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL). — $Ag_2.CN_2$. Amorpher, hochgelber Niederschlag. Leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verdünntem Ammoniak. Verpufft beim Erhitzen (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99). Löst sich beim Kochen mit Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen, gelben Nadeln; dabei entsteht zugleich Dicyandiamid.

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 315; MULDER, *B.* 7, 1634. — $CN.NH_2.2HCl$. *D.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in absolutem Aether. — Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird nicht durch Wasser zersetzt. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$ oder $AuCl_3$. — Die alko-

holische Lösung der Verbindung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystallisirt die Verbindung $CN.NH_2.HgCl_2 + 3H_2O$. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (DRECHSEL). — $CN.NH_2.2HBr$ (D.).

Alkylderivate des Cyanamids. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Methyl-, Aethylamin u. s. w. entstehen Methyl-, Aethylcyanamid u. s. w. (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 95). Beim Entschwefeln von alkylirten Thioharnstoffen mit $Pb(OH)_2$, HgO (HOFMANN, *B.* 3, 264). $CH_3.NH.CS.NH_2 - H_2S = (CH_3)NH.CN$. Die alkylirten Cyanamide sind neutrale, syrupartige Körper, die sich nicht mit HCl und $PtCl_4$ verbinden. Bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung gehen sie, durch Verdreifachung des Moleküls, in alkylirte Melamine über (vgl. BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Methylcyanamid $CN.NH(CH_3)$ geht, in wässeriger Lösung, rasch in Trimethylmelamin über. In trockner Luft hält es sich einige Monate unverändert (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Diäthylcyanamid $C_5H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)_2$. Aethylcyanamid zerfällt beim Destilliren in Diäthylcyanamid und eine krystallisirte Base $C_4H_8N_4$ (Aethyldicyandiamid?) (CLOËZ, CANNIZZARO). Diäthylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und Aethyljodid (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 428). — Flüssig. Siedep.: 186° (S., F.); 190° (CL., C.). Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in CO_2, NH_3 und Diäthylamin.

Dipropylcyanamid $C_7H_{14}N_2 = CN.N(C_3H_7)_2$. Siedep.: 220°; 140° bei 18 mm; spec. Gew. = 0,88 bei 0° (BERG, *B.* 26 [2] 188). Siedep.: 107° bei 21 mm (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 239).

Dipropylcarbodiimid $C_7H_{14}N_2 = C(:N.C_3H_7)_2$. *B.* Durch Kochen von ab-Dipropylthioharnstoff mit gelbem HgO (und Benzol) (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 239). — Bleibt bei —50° flüssig. Siedep.: 171°; 80° bei 28 mm; spec. Gew. = 0,86 bei 0°.

Diisobutylcyanamid $C_9H_{18}N_2 = CN.N[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Diisobutylchloramin $(C_4H_9)_2.NCl$ und KCN (BERG, *Bl.* [3] 7, 548). — Erstarrt bei —23° krystallinisch. Siedet im Vakuum bei 116—117°. Wird von HCl bei 130° in CO_2, NH_3 und Diisobutylamin zerlegt.

Diisoamylcyanamid $C_{11}H_{22}N_2 = CN.N[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus $(C_5H_{11})_2.NCl$ und KCN (BERG, *Bl.* [3] 7, 547). — Wird bei —50° fest. Siedep.: 144° bei 20 mm.

Allylcyanamid (Sinamin) $C_4H_6N_2 = CN.NH.CH_2.CH:CH_2$ [oder $= (CN.NH.C_3H_5)_3$?]. *B.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat im Wasserbade (WILL, *A.* 52, 15; vgl. ROBIQUET, BUSSY, *J. pr.* 19, 234). Das Produkt der Reaktion ist ein dicker Syrup, aus welchem sich, bei mehrmonatlichem Stehen, Krystalle ausscheiden. — *D.* Man schüttelt eine wässerige Lösung von Allylthioharnstoff mit HgO, bis die Flüssigkeit eine ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt (ANDREASCH, *M.* 2, 780). — Krystallisirt mit ½ Mol. Wasser $(2C_4H_6N_2 + H_2O)$ in monoklinen, vierseitigen Säulen. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers. Reagirt stark alkalisch. Fällt Metalloxyde, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisirenden Salze; mit anderen Säuren konnten keine festen Salze erhalten werden. — $C_4H_6N_2.HgCl_2$. Niederschlag. — $2C_4H_6N_2.PtCl_4$. Gelblich weifser, flockiger Niederschlag.

Aethylallylcyanamid $C_6H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)(C_3H_5)$ oder $(CN.NC_2H_5, C_3H_5)_3$ (?). *B.* Beim Erwärmen von ab-Aethylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat und Kalilauge (HINTERBERGER, *A.* 83, 348). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Schmeckt sehr bitter. — $2C_6H_{10}N_2.3HgCl_2$. Weifser, flockiger Niederschlag. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Säurederivate des Cyanamids: MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 1. Elektrisches Leitungsvermögen (Affinitätsgröfse) der Derivate des Cyanamids: BADER, *Ph. Ch.* 6, 304. **Aethylsulfoncyaminsäure** $C_3H_6N_2SO_2 = C_2H_5.SO_2.NH.CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von (6 g) Aethylsulfonsäurechlorid in ein Gemisch aus (6 g) Natriumcyanamid, Aceton und absol. Alkohol (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] 41, 115). — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na.C_3H_5N_2SO_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 88°. — Ag.Ā. Lange Säulen. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Acetylcyanamid $C_3H_4N_2O = CN.NH(C_2H_3O)$. *B.* Acetylchlorid wirkt äufserst heftig auf Cyanamid ein; lässt man beide Körper in ätherischer Auflösung auf einander wirken, so erhält man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 344). Aus Natriumcyanamid und Essigsäureanhydrid entsteht Natriumacetylcyanamid. Man fällt das Gemenge beider Körper mit Silberlösung und zerlegt das Silberacetcyanamid mit H_2S (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 7). — Stark saurer Syrup,

leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aether, unlöslich in Benzol. Wandelt, sich beim Erhitzen, explosionsartig in eine feste Masse um.

Salze: MERTENS. — $Na(C_2H_3O).N.CN$. Wird aus dem Silbersalz und NaCl rein erhalten. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterlässt Natriumcyanat. — $Ag(C_2H_3O)N.CN$. *D.* Man übergiefst 73 g vollkommen trocknes Natriumcyanamid mit 700 ccm absolutem Aether, erhitzt zum Kochen und setzt allmählich 58 g, mit dem gleichen Volum Aether verdünntes, Essigsäureanhydrid hinzu. Man digerirt drei bis vier Stunden lang, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn anhaltend (um freies Cyanamid zu entfernen) mit Aether, löst ihn dann in Wasser und fällt mit $AgNO_3$. Den Silberniederschlag befreit man vom beigemengten Silbercyanamid durch wiederholtes Lösen in NH_3 und Neutralisiren der Lösung mit HNO_3. — Weifser, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 und (unter Zersetzung) in Salpetersäure. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diacetylcyanamid $C_5H_6N_2O_2 = CN.N(C_2H_3O)_2$. *D.* Silberacetcyanamid wird mit absolutem Aether übergossen und mit salzsäurefreiem Acetylchlorid digerirt. Aus Kupfercyanamid und Acetylchlorid wird nur Acetylharnstoff erhalten (MERTENS). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Zersetzt sich bei 65°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Butyrylcyanamid $C_5H_8N_2O = CN.NH(C_4H_7O)$. *D.* Man stellt aus Natriumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Aether Natriumbutyrcyanamid dar und fällt mit Silberlösung. — $Na.C_5H_7N_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag.C_5H_7N_2O$. Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich in NH_3 und HNO_3.

Isovalerylcyanamid $C_6H_{10}N_2O = CN.NH(C_5H_9O)$. *D.* Wie bei Acetylcyanamid. — Stark saurer Syrup, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird beim Erhitzen unter explosionsartigem Geräusch fest. — $Ag.C_6H_9N_2O$. Weifser, undeutlich krystallinischer Körper.

Cyanamidokohlensäure $C_2H_2N_2O_2 = CN.NH.CO_2H$. Die Alkali- und Erdsalze des Cyanamids absorbiren direkt CO_2 (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 419). $2CN.NHNa + CO_2 = CN.NNa.CO_2Na + CN.NH_2$. Die freie Cyanamidokohlensäure existirt nicht; sie wird schon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens sofort in CO_2 und Cyanamid.

Es sind nur zweibasische Salze $Mé_2.C_2N_2O_2$ bekannt. Salze der schweren Metalle scheinen nicht zu existiren. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Cyanamidsilber: $K_2.C_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = CN.NAg_2 + 2KNO_3 + CO_2$. Mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung geht. — $Na_2.C_2N_2O_2$. *D.* Man leitet CO_2 in eine siedende, alkoholische Lösung von Natriumcyanamid. — Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen fällbar. Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. Es gelingt nicht, ein Mononatriumsalz $CN.NH.CO_2Na$ darzustellen. — $K_2.C_2N_2O_2$. Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_2N_2O_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 40 bis 50° sehr schnell in Cyanamid und $CaCO_3$. 1 Thl. löst sich in 73 Thln. siebenprocentigen Ammoniaks bei 18°. Verliert bei 130° nur $4H_2O$. — $Sr.C_2N_2O_2 + 2^1/_4$ (?) H_2O. Körniges Pulver, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ba.C_2N_2O_2 + 1^1/_2 H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_4H_6N_2O_2 = CN.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid darstellen (MEYER). Cyanamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Kaliumcyanamidokohlensäureester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 146). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KOH = CN.NK(CO_2.C_2H_5) + K_2CO_3 + C_2H_5(OH) + H_2O$. Aus dem Kalisalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester abgeschieden. — Stark saurer Syrup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in CO_2, Alkohol und Cyanamid. Polymerisirt sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne und sehr heftig beim Destilliren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen.

Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters, so scheidet sich die Verbindung $C_4H_6N_2O_2.2HCl$ aus. Dieselbe bildet ein zerfliefsliches Krystallpulver, löst sich äufserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäureester über. $CN.NH(CO_2.C_2H_5).2HCl + H_2O = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

$Na.C_4H_5N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanamidodikohlensäureester mit Natriumäthylat auf 150° (BAESSLER). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa = CN.NNa(CO_2.C_2H_5) + C_2H_6O$.

$CO_2Na + (C_2H_5)_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Aethylcarbonimid. — $K.C_4H_5N_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199°. — $OH.Cu.C_4H_5N_2O_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Fällen des Natriumsalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in NH_3. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser, käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_6H_{10}N_2O_2 = CN.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid bei 150° (BAESSLER). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 213°. Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr beständig.

Cyanamidodikohlensäureäthylester $C_7H_{10}N_2O_4 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 134). Hierbei entsteht zunächst Cyanamidokohlensäureester. $CN.NHNa + ClCO_2.C_2H_5 = CN.NH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Dieser Ester wirkt auf trockenes Natriumcyanamid heftig ein: $CN.NH.CO_2.C_2H_5 + CN.NHNa = CN.NNaCO_2.C_2H_5 + CN.NH_2$. Auf Natriumcyanamidokohlensäureester wirkt nun der Chlorameisenester langsam ein: $CN.N.NaCO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — *D.* Man übergiefst 150 g völlig trockenes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Aether und giebt allmählich 254 g Chlorameisenester hinzu. Ist die lebhafte Einwirkung vorüber, so digerirt man das Gemenge (acht bis zwölf Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist. Dann wird filtrirt, der Rückstand anhaltend mit Aether ausgezogen, die ätherischen Flüssigkeiten abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser von 35—40° ausgeschüttelt. Man bringt nun den Ester durch Eis zum Erstarren, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisirt ihn aus Aether um. — Lange seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 32,8°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in CS_2. Zerfällt beim Destilliren in CO_2, $C_2H_5.N.CO$ und Cyanuräther. Entwickelt mit Wasser, schon bei 50°, Kohlensäure. Erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Saltung in CO_2, Alkohol und Cyanamidokohlensäureester ein. $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + CO_2 + C_2H_6O$; der Ester zersetzt sich dann weiter in CO_2, Alkohol und Cyanamid. Von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyanamidokohlensäureesters übergeführt. Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch in Cyanamidokohlensäureester und Urethan (?).

Laktocyanamid $C_4H_6N_2O_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.CN$. *B.* Man versetzt eine koncentrirte alkoholische Lösung von (16 g) Kaliumcyanamid mit (29 g) Laktid $C_3H_4O_2$, digerirt bei 100°, sättigt die Lösung mit CO_2 und verdampft das (mehrmals mit Wasser geschüttelte) Filtrat vom K_2CO_3 bei 100° (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 31). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in NH_3, löslich in HNO_3.

Succincyaminsäure $C_5H_6N_2O_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NH.CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumcyanamid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 193). $C_4H_4O_3 + CN.NHK = K.C_5H_5N_2O_3$. Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des, in absolutem Aether vertheilten, Silbersalzes mit H_2S. — Lancettförmige Blätter. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, äufserst leicht in Wasser. Zersetzt sich in wässeriger Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid und Bernsteinsäure. Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol.

$Na_2.C_5H_4N_2O_3 + 5H_2O$. Schwertförmige Blätter. — $K_2.C_5H_4N_2O_3 + H_2O$. *D.* Man vermischt die wässerigen Lösungen von 8 Thln. KOH und 3 Thln. Cyanamid und giebt, unter Kühlung, allmählich 7,2 Thle. Bernsteinsäureanhydrid hinzu. Die Lösung wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt und das nach einigen Tagen abgeschiedene Salz abfiltrirt. — Rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_4N_2O_3 + 4H_2O$. Lange, lancettförmige Blätter. — $Ba.C_5H_4N_2O_3 + 2H_2O$. *D.* Man trägt 50 g Bernsteinsäureanhydrid in eine wässerige Lösung von 21 g Cyanamid ein, giefst koncentrirtes Barytwasser bis zur alkalischen Lösung hinzu, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten. Aus dem Filtrat wird, durch Alkohol, succincyaminsaures Salz gefällt. — Rhombische Blättchen. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Baryumsuccinat. — $Ag.C_5H_5N_2O_3$. Wird durch Fällen der freien Säuren mit Silbernitrat in kleinen rhombischen Prismen erhalten. — $Ag_2.C_5H_4N_2O_3$. Flockiger, weifser Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Leicht löslich in Ammoniak.

Succincyanimid $C_5H_4N_2O_2 = C_4H_4O_2.N.CN$. *B.* Beim Erwärmen von Succinylchlorid mit einer Lösung von Cyanamid in absolutem Aether (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 207).

Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Dünne Blätter. Schmilzt bei 138° unter Bräunung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in heifsem Aceton. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Succincyaminsäure über; beim Erhitzen mit Alkohol wird Succincyaminsäureester gebildet. Verbindet sich, beim Schmelzen mit Cyanamid, zu Succincyamid.

Succincyamid $C_6H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_2H_4(CO.NH.CN)_2 + 2H_2O$. *B.* Die Natriumverbindung des Succincyamids entsteht, neben Succincyaminsäure, beim Erwärmen von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumäthylat. ($C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 2CN.NHNa = C_4H_4O_2(N.CNNa)_2 + 2C_2H_5.OH$) und beim Behandeln von, in absolutem Aether suspendirtem, Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 214). Das freie Succincyamid gewinnt man durch Zerlegen des, in Alkohol suspendirten, Silbersalzes mit H_2S. — Monokline Krystalle, die rasch das Krystallwasser verlieren und dann bei 104 bis 105° schmelzen. Das wasserfreie Succincyamid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Bernsteinsäure und Cyanamid. Polymerisirt sich beim Kochen mit Alkohol (?).

$Ag_2.C_6H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Das rohe Succincyamidnatrium wird in Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Dadurch bleibt Succincyamidsilber ungelöst, während succincyaminsaures Salz in Lösung geht. — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Cyanamid und Aldehyde. **Aldehydcyanamid (Triäthylidenmelamin)** $C_9H_{14}N_6O = (CH_3.CH)_4N_3(CN)_3.H_2O$. Aldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 24 Stunden in einen harzigen Körper, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol löst (KNOP, *A.* 131, 253). Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch Anilin, $CHCl_3$ oder C_6H_6 blätterig gefällt. In CS_2 ist der Körper unlöslich, besitzt aber denselben Brechungscoëfficienten wie CS_2 und kann daher nicht darin wahrgenommen werden.

Cyanamidchloral $(C_2HCl_3O + CN.NH_2)_X$. Cyanamid vereinigt sich heftig mit Chloral (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 426). — Scheidet sich aus den Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung.

Dicyanamid $C_2HN_3 = NH(CN)_2$. Nicht im freien Zustande bekannt. Erhitzt man Cyanamid mit Bromcyan auf 100° und löst das Produkt in Wasser, so resultirt Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 249).

Kaliumsalz $K.C_2N_3$ (?). Beim Behandeln von Paracyan mit Kalilauge: beim Einleiten von Cyanchlorid in koncentrirte Kalilauge; beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium (BANNOW, *B.* 4, 254). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. KCN mit 2 Thln. $Hg(CN)_2$ allmählich bis zur deutlichen Rothglut, zieht die Schmelze mit Alkohol (von 90%) aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen im Wasser und Fällen mit Alkohol (BANNOW, *B.* 13, 2201). — Lange, dünne Nadeln. Giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen, lichtbeständigen Niederschlag $Ag.C_2N_3$, der sich etwas in kochendem Wasser löst und sich beim Erhitzen aufbläht wie Quecksilberrhodanid.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = NH:C(NH_2).NH.CN = \begin{matrix} N.C.NH_2 \\ NH_2.\ddot{C}.\ddot{N} \end{matrix} = NH:C\langle{NH \atop NH}\rangle C:NH$ (?). *B.* Cyanamid geht, bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99; 123, 241), namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, *A.* 122, 22), in Dicyandiamid über. Ebenso wirken verdünnte, feste Alkalien in der Wärme oder koncentrirte Alkalien in der Kälte (BAUMANN, *B.* 6, 1373). — Trimetrische (NEUFVILLE, *B.* 24, 902) Blättchen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 205°. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether (Unterschied und Trennung von Cyanamid). Geht, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O$ über. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160—170°, in CO_2, NH_3 und Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$. Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Ammoniumcarbonatlösung auf 120°. Verbindet sich mit NH_4Cl bei 105° zu salzsaurem Diguanid $C_2H_7N_5.HCl$. Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Salmiaklösung auf 150° entsteht salzsaures Guanidin (RATHKE, *B.* 18, 3107). $C_2H_4N_4 + 2H_2O = CH_5N_3 + CO_2 + NH_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in NH_3 und Dicyanamidosäure $C_2H_3N_3O$. Mit Zn + HCl liefert Dicyandiamid: NH_3 und Methylamin. Nimmt direkt kein Brom auf (MULDER, *R.* 1, 200). Verbindet sich mit Piperidin zu Piperylbiguanid $C_7H_{15}N_5$. Dicyandiamid verbindet sich langsam mit H_2S zu Guanylthioharnstoff. Wendet man Schwefelammonium an, so entstehen daneben $NH_4.SCN$ und Thioharnstoff.

Verbindet sich mit Rhodanwasserstoff zu Thioammelin. Beim Erhitzen mit CS_2 und etwas Weingeist auf 150° entstehen: CO_2, H_2S, Guanidinrhodanid, Thioammelin und eine kleine Menge einer Säure, deren Baryumsalz $Ba(C_3H_3N_4SO)_2 + H_2O$ äufserst schwer lösliche, lange Nadeln bildet (RATHKE, *B.* 20, 1064). Beim Erhitzen mit Harnstoff oder mit Cyanursäure wird Ammelin $C_3H_5N_5O$ gebildet. Beim Erhitzen mit Guanidincarbonat auf 160° entstehen Melamin $C_3H_6N_6$, CO_2 und NH_3. Mit Urethan oder KCNO entsteht bei 200° Ammelin.

$Na.C_2H_3N_4$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Dicyandiamid in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol (BAMBERGER, *B.* 16, 1461). — Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von feuchter Kohlensäure zersetzt. — $C_2H_4N_4.AgNO_3$. Dicyandiamid scheidet, beim Versetzen mit $AgNO_3$, glänzende Nadeln dieser Verbindung aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, sehr wenig löslich in Salpetersäure (HAAG). — Versetzt man die wässerige Lösung mit etwas NH_3, so wird die Silberverbindung $Ag.C_2H_3N_4$ als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Ammoniak löst.

Aethyldicyandiamid $C_4H_8N_4 = C_2H_3(C_2H_5)N_4$ (?). *B.* Bei der Destillation von Aethylcyanamid (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 96). — Fest; destillirt unzersetzt über 300°.

Dicyandiamidin (Guanylharnstoff, Biuretamidin) $C_2H_6N_4O = NH:C(NH_2).NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, *A.* 122, 25). $(CN.NH_2)_2.H_2SO_4 + H_2O = C_2H_6N_4O.H_2SO_4$. Entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) auf Cyanamid, insofern dieses zunächst in Dicyandiamid übergeht (BAUMANN, *B.* 6, 1374). Bei Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz (BAUMANN, *B.* 7, 446). $CO(NH_2)_2 + CH_5N_3 = C_2H_6N_4O + NH_3$. Beim Erhitzen von trockenem salzsaurem Guanidin mit Kaliumcyanat auf 180° oder besser durch Erhitzen von Urethan mit Guanidincarbonat auf 145—150° (BAMBERGER, *B.* 20, 69). Beim Erhitzen von amidodicyansaurem Silber mit Salmiak und Wasser auf 130—140° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 88). Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 150—160° (SM., FR.). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Guanidincarbonat mit 2—2½ Thln. Harnstoff auf 150—160°, löst das Produkt in Wasser und fällt, durch Kupfervitriol und Natronlauge, das Kupfersalz der Base. Das Kupfersalz zerlegt man durch H_2S (BAUMANN, *B.* 7, 1766). — Krystalle; stark kaustisch. Zieht begierig CO_2 an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BAUMANN, *B.* 7, 1771). Wird von dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydirt. Zerfällt, beim Digeriren mit Barytwasser, in CO_2, NH_3 und Harnstoff (B.). Liefert, beim Erhitzen mit H_2S, Guanylthioharnstoff.

Salze: HAAG. — $Cu(C_2H_5N_4O)_2$. Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrothe Nädelchen der Kupferverbindung aus (charakteristische Reaktion auf Dicyandiamidin). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_2H_6N_4O.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_2H_6N_4O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbrothe Krystalle. — $C_2H_6N_4O.HNO_3$. — $(C_2H_6N_4O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — Das neutrale Carbonat konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zerfällt es in CO_2, NH_3 und Guanidincarbonat (BAUMANN, *B.* 7, 1768). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt stark alkalisch. Das Dicarbonat $C_2H_6N_4O.H_2CO_3$ wird erhalten durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes (B.). — Krystallpulver: 1 Thl. löst sich in 150 Thln. Wasser von 18°. Fängt schon unter 50° an, sich zu zersetzen. — Oxalat $(C_2H_6N_4O)_2.C_2H_2O_4$.

Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) $C_2H_6N_4S = NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Dicyandiamid mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser auf 60—70° (BAMBERGER, *B.* 16, 1460). $C_2H_4N_4 + H_2S = C_2H_6N_4S$. Beim Erhitzen von Guanylharnstoff mit wässerigem Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen von $CSCl_2$ mit Thioharnstoff auf 100—110°. $2CS(NH_2)_2 + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + H_2S + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + CS_2 + 2HCl$. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Erhitzen von (3 Mol.) Thioharnstoff mit (1 Mol.) PCl_5 auf 100° (RATHKE, *B.* 11, 962). — Die freie Base wird aus dem Oxalat mit Baryt erhalten. Sie bildet kleine, monokline Krystalle (aus Wasser). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Geht, beim Erhitzen über 100°, in das isomere Rhodanwasserstoffguanidin über. $NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCNS$. Die wässerige Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber. Thiodicyandiamidin zerfällt bei dieser charakteristischen Reaktion (namentlich unter Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung) quantitativ in H_2S und Dicyandiamid. — $C_2H_6N_4S.HCl$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer. Giebt

mit $PtCl_4$ einen amorphen Niederschlag. — Oxalat $(C_2H_6N_4S)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer.

Amidodicyansäure (Carbamincyamid) $C_2H_3N_3O = NH_2.CO.NH.CN =$ $CO\langle{NH \atop NH}\rangle C:NH$. *B.* Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser: $C_2H_4N_4 + H_2O = C_2H_3N_3O + NH_3$; durch Stehenlassen einer Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid: $KCNO + CN.NH_2 = K.C_2H_2N_3O$ (F. HALLWACHS, *A.* 153, 295). — *D.* Man löst 1 Thl. Cyanamid und 2 Thle. Kaliumcyanat in Wasser, lässt 24 Stunden stehen, dann zerstört man, durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, das freie Cyanat und fällt mit $AgNO_3$ amidodicyansaures Silber. — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie zerlegt Carbonate. Fängt schon bei 100° an, sich zu zersetzen. Beim Erwärmen mit wässeriger Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 60—70° geht sie in Biuret über (BAUMANN, *B.* 8, 709). $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$. Liefert, beim Kochen mit $(NH_4)_2S$, Thiobiuret $C_2H_5N_3SO$. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Salmiaklösung auf 140° entsteht Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O$. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit alkoholischer Kalilauge erfolgt Spaltung in Cyansäure und Cyanamid (EMICH, *M.* 10, 343).

$Na.C_2H_2N_3O$. — $K.C_2H_2N_3O$. Rinden. — $Ba(C_2H_2N_3O)_2 + 3H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heifsem absoluten Alkohol. — $Cu(C_2H_2N_3O)_2 + 4H_2O$. Grofse, himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung scheidet beim Kochen ein dunkelgrünes Pulver $Cu.C_2HN_3O + 2H_2O$ aus, das sich nicht in Wasser und nur schwer in kalter Essigsäure löst. (Charakteristische Reaktion). — $Ag.C_2H_2N_3O$. Farbloses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in NH_3. Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen Nadeln aus.

Aethylcarbamincyamid $C_4H_7N_3O = NH(C_2H_5).CO.NH.CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Aethylcarbonimid (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). — Das Natriumsalz ist in Alkohol wenig löslich. Säuren fällen daraus das Aethylcarbamincyamid, das beim Erwärmen mit Wasser, unter Abspaltung von Cyanamid, zerfällt. — $Cu(C_4H_6N_3O)_2 + 5H_2O$. Grünes Krystallpulver (HECHT, *B.* 25, 820). — $Ag.C_4H_6N_3O$.

Allylcarbamincyamid $C_5H_7N_3O = NH(CH_2.CH:CH_2).CO.NH.CN$. — $Na.C_5H_6N_3O$. *D.* Wie beim Natriumsalze des Aethylcarbamincyamids (HECHT, *B.* 25, 821). — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 246°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $C_5H_6N_3O.Cu.OH$. Grüner Niederschlag.

Thiocarbamincyamid $C_2H_3N_3S = NH_2.CS.NH.CN$. Die Natriumverbindungen der Alkylderivate des Thiocarbamincyamids fallen aus beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Senfölen (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). — Die Natriumverbindungen krystallisiren und geben mit $CuSO_4$ weifse, flockige Niederschläge. Die alkylirten Thiocarbamincyamide liefern, beim Kochen mit $(NH_4)_2S$, alkylirte Dithiobiurete. WUNDERLICH stellte die folgenden Verbindungen dar: $NH(CH_3).CS.NNa.CN$ — liefert mit C_2H_5J den bei 106° schmelzenden **Ester** $NH(CH_3).CS.N(C_2H_5).CN$; — $NH(C_2H_5).CS.NNa.CN$ — liefert mit CH_3J den bei 162° schmelzenden **Ester** $NH(C_2H_5).CS.N(CH_3).CN$; — $NH(C_3H_5).CS.NNa.CN$ — liefert mit CH_3J den bei 110° schmelzenden **Ester** $NH(C_3H_5).CS.N(CH_3).CN$.

Methylthiocarbaminmethylcyamid $C_4H_7N_3S = NH(CH_3).CS.N(CH_3).CN$. *B.* Man vermischt vorsichtig gleiche Moleküle Methylsenföl und Natriumcyanamid (in alkoholischer Lösung) und verdampft das Gemisch mit 1 Mol. CH_3J zur Trockne (HECHT, *B.* 23, 1658). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 194—195°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethylthiocarbaminäthylcyamid $C_6H_{11}N_3S = NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5).CN$. *B.* Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Aethyljodid, in alkoholischer Lösung (HECHT, *B.* 23, 1660). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,2°.

Propylthiocarbaminmethylcyamid $C_6H_{11}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(CH_3)CN$. *B.* Aus Propylthiocarbaminnatriumcyamid und Methyljodid (HECHT, *B.* 23, 1662). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 115°.

Methylthiocarbaminpropylcyamid $C_6H_{11}N_3S = NH(CH_3).CS.N(C_3H_7).CN$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylthiocarbaminnatriumcyamid (dargestellt aus Methylsenföl und Natriumcyanamid) und C_3H_7J (HECHT, *B.* 23, 1659). — Grofse, glänzende Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroïn, ziemlich schwer in Aether und CS_2, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, äufserst leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Aethylthiocarbaminpropylcyamid $C_7H_{13}N_3S = NH(C_2H_5)CS.N(C_3H_7).CN$. *B.* Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Propyljodid (HECHT, *B.* 23, 1660). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 74,7°.

Propylthiocarbaminäthylcyamid $C_7H_{13}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(C_2H_5).CN$. *B.* Aus Propylthiocarbaminnatriumcyamid und Aethyljodid (HECHT, *B.* 23, 1662). — Undeutliche Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 56°.

Propylthiocarbaminpropylcyamid $C_8H_{15}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(C_3H_7).CN$. Krystallpulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus Wasser). Schmelzp.: 56° (HECHT, *B.* 23, 1662).

Methylthiocarbaminallylcyamid $C_6H_9N_3S = NH(CH_3).CS.N(C_3H_5).CN$. *B.* Aus Methylthiocarbaminnatriumcyamid und Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1659). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77,5°.

Aethylthiocarbaminallylcyamid $C_7H_{11}N_3S = NH(C_2H_5).CS.N(C_3H_5).CN$. *B.* Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1661). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 81,2°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton.

Allylthiocarbaminäthylcyamid $C_7H_{11}N_3S = NH(C_3H_5).CS.N(C_2H_5).CN$. *B.* Aus Allylthiocarbaminnatriumcyamid mit Aethyljodid (HECHT, *B.* 23, 1663). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63,2°.

Propylthiocarbaminallylcyamid $C_8H_{13}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(C_3H_5).CN$. *B.* Aus Propylthiocarbaminnatriumcyamid und Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1662). — Krystallmasse (aus Wasser). Schmelzp.: 50,5°.

Allylthiocarbaminpropylcyamid $C_8H_{13}N_3S = NH(C_3H_5).CS.N(C_3H_7).CN$. *B.* Aus Allylthiocarbaminnatriumcyamid und Propyljodid (HECHT, *B.* 23, 1663). — Feine, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 57,3°.

Allylthiocarbaminallylcyamid $C_8H_{11}N_3S = NH(C_3H_5).CS.N(C_3H_5).CN$. *B.* Aus Allylthiocarbaminnatriumcyamid mit Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1663). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52,4°.

Melamin (Cyanuramid, Triguanid, Triurettriamidin) $C_3H_6N_6 = (CN.NH_2)_3 = NH:C\left\langle\begin{matrix}N:C(NH_2)\\N:C(NH_2)\end{matrix}\right\rangle NH = NH:C\left\langle\begin{matrix}NH.C(NH)\\NH\,C(NH)\end{matrix}\right\rangle NH$ (?). Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 10, 18; 53, 342; vgl. VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29) entsteht Rhodanwasserstoffmelamin (CLAUS, *B.* 19, 1915). Entsteht nicht aus Melam durch KOH oder H_2SO_4, sondern ist im rohen Melam bereits enthalten. Beim Erhitzen von Melam mit NH_3 (von 30%) auf 150° entstehen Melamin und Ammelin (RATHKE, *B.* 23, 1675). Beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit koncentrirtem Ammoniak auf 160° entsteht Rhodanmelamin (PONOMAREW, *Ж.* 8, 215). Dasselbe Salz erhält man bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 260° (CLAUS, *B.* 9, 1915). Cyanamid wandelt sich beim Erhitzen in Dicyandiamid um. Erhitzt man Letzteres stärker, so entwickelt es NH_3 und bildet Melam und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Die alkylirten Cyanamide wandeln sich dagegen vorzugsweise leicht in die dreifachen Kondensationsprodukte (alkylirte Melamine) um (HOFMANN, *B.* 3, 266). Beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit gleich viel Phenol und etwas Wasser zuerst auf 100° und dann auf 160° (im offenen Kolben) entsteht Melamin (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 235). Entsteht, neben Melam, beim Erhitzen von Guanidincarbonat für sich auf 180—190° oder mit Dicyandiamid auf 160° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 91). I. $3CH_5N_3 = C_3H_6N_6 + 3NH_3$. — II. $CH_5N_3 + C_2H_4N_4 = C_3H_6N_6 + NH_3$. Cyanmelamidin (S. 1164) zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in HCN und Melamin (BYK, *J. pr.* [2] 20, 346). $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$. Beim Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 180° (HOFMANN, *B.* 18, 2759). Aus Cyanurchlorid und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 100° (Darstellung von Melamin) (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 498; HOFMANN, *B.* 18, 2765). — *D.* Man kocht 6—7 Stunden lang 20 g rohes Melam mit 100 g KOH und 1 l Wasser, filtrirt vom unzersetzten Melam ab und verdampft das Filtrat (CLAUS, *A.* 179, 121). — Man erwärmt eine halbe Stunde lang 1 Thl. Melam mit 6 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. Den Niederschlag kocht man mit Wasser; dann krystallisirt, beim Erkalten der abfiltrirten Lösung, Melaminsulfat (JÄGER, *B.* 9, 1554). — Monokline Prismen (WEIBULL, *J. pr.* [2] 33, 292). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem, koncentrirtem Glycerin. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt Mellon. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure, in NH_3 und Ammelid. Verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, erst in Ammelin, dann in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (KNAPP, *A.* 21, 256). Bildet beim Schmelzen

mit Aetzkali Kaliumcyanat und Mellonkalium. Aethylbromid wirkt bei 105° nicht auf Melamin ein; erhitzt man Melamin mit Aethylbromid (oder Aethyljodid) und Wasser auf 105°, so bildet sich Bromwasserstoffmelamin und Alkohol. — Kräftige, einsäurige Base: fällt CuO, ZnO, MnO u. s. w. aus ihren Salzen.

Salze: LIEBIG, *A.* 10, 21. — $C_3H_6N_6.HCl$ (LIEBIG, *A.* 26, 187). Nadeln. Hält $^1/_2H_2O$; unlöslich in Alkohol (BYK, *J. pr.* [2] 20, 345). — $(C_3H_6N_6.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. *D.* Man rührt Melamin mit koncentrirter Salzsäure zum Brei an und löst diesen in sehr starker Platinchloridlösung (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 293; HOFMANN, *B.* 18, 2760). — Dicke, sechsseitige Prismen (aus heifser, koncentrirter Platinchloridlösung). — $C_3H_6N_6.2HCl.PtCl_4$ (?). Dünne, feine Nadeln (HOFMANN). — $(C_3H_6N_6)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 332). Feine, kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (JÄGER, *B.* 9, 1555) und, nach dem Trocknen bei 130—140°, $^1/_2H_2O$ (BYK). — $C_3H_6N_6.H_2SO_4$. Kurze, rhombische Prismen; geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 237). — Oxalat $(C_3H_6N_6)_2.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Wasser.

Rhodanwasserstoffmelamin $C_3H_6N_6.CNSH$. Entsteht bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 250°, bis die Masse fest wird (CLAUS, *B.* 9, 1915). Dasselbe Salz bildet sich beim Erhitzen von 4 g Pseudoschwefelcyan mit 45 ccm starkem Ammoniak auf 160° (PONOMAREW, *Ж.* 8, 215). — Prismatische Krystalle. Löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Melaminsilbernitrat $C_3H_6N_6.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (LIEBIG). Löslich in kochendem Wasser und in NH_3 (BYK, *J. pr.* [2] 20, 343). Kocht man den Niederschlag mit überschüssiger, koncentrirter Silberlösung, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung $C_3H_6N_6.2AgNO_3$ in Nadeln (ZIMMERMANN, *B.* 9, 289). Dieses Disilbernitrat wandelt sich, beim Uebergiefsen mit NH_3, in ein amorphes Pulver $C_3H_4Ag_2N_6$ um (ZIMMERMANN).

Alkylderivate des Melamins. Vom Melamin leiten sich zwei Reihen isomerer Alkylderivate ab. Die eine Reihe — jene der normalen Derivate — entsteht beim Erhitzen von Trithiocyanursäureestern oder von Cyanurchlorid mit Basen. $(CN.SCH_3)_3 + 3NH_2.C_2H_5 = (CN.NH.CH_3)_3 + 3C_2H_5.SH$. Es sind krystallisirte Körper, die sich mit Säuren verbinden und, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Cyanursäure und Basen zerfallen. $(CN.NH.C_2H_5)_3 + 3H_2O = (CN.OH)_3 + 3NH_2.C_2H_5$. Dass diesen Derivaten nicht etwa die Formel $(NH:C:N.C_2H_5)_3$ zukommt, folgt daraus, dass auch sekundäre Basen, in gleicher Weise, auf Cyanurchlorid oder Thiocyanursäureester einwirken. $(CN.Cl)_3 + 3NH(C_2H_5)_2 = [CN.N(C_2H_5)_2]_3 + 3HCl$. Von Salzsäure wird dieses Hexaäthylmelamin in Cyanursäure und Diäthylamin zerlegt. $[CN.N(C_2H_5)_2]_3 + 3H_2O = (CN.OH)_3 + 3NH(C_2H_5)_2$. Wollte man dem Hexaäthylmelamin die Formel $[N(C_2H_5).C.N(C_2H_5)]_3$ geben, so müsste dasselbe, bei der Spaltung durch Wasser, in Cyanursäure und Aethylamin zerfallen, was nicht der Fall ist. $[N(C_2H_5).CN(C_2H_5)]_3 + 6H_2O = (CN.OH)_3 + 3NH_2.C_2H_5 + 3C_2H_5.OH$.

Die andere Reihe — jene der Isoderivate — entsteht durch Abdampfen der Lösungen von alkylirtem Cyanamid. $3CN.NH(CH_3) = [CN(CH_3)NH]_3$. Auch diese Derivate krystallisiren, zerfallen aber, beim Behandeln mit Säure, in NH_3 und Cyanursäureester. $[CN(CH_3).NH]_3 + 3H_2O = (CNO.CH_3)_3 + 3NH_3$.

Dimethylmelamin $C_5H_{10}N_6 = (CN)_3(NH.CH_3)_2.NH_2$. *B.* Aus Dimethylammelinchlorid und wässerigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *B.* 18, 2768). — Krystallinisch. Löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren.

Trimethylmelamin $C_6H_{12}N_6 = [CN.NH(CH_3)]_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit wässeriger Methylaminlösung (von 33%) auf 180° (HOFMANN, *B.* 18, 2763). Bei mehrstündigem Erhitzen des Chlorids $(CN)_3(NH.CH_3)_2Cl$ mit einer Lösung von Methylamin in Holzgeist auf 100° (KLASON, *B.* 18 [2] 498; HOFMANN, *B.* 18, 2767). — *D.* Man leitet Methylamin in eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid und erhitzt das gefällte Chlorcyanurdimethyldiamin mit Methylamin (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 293). — Schmelzp.: 115° (KL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Natronlauge weniger als in Wasser. Verändert sich nicht bei 200°. Wird von Salzsäure bei 100° nicht verändert; bei 150° erfolgt Spaltung in Methylamin und Cyanursäure. — $(C_6H_{12}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen. — $C_6H_{12}N_6.2HCl.PtCl_4$. Lange Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als das vorhergehende Platinsalz.

Isotrimethylmelamin $C_6H_{12}N_6 + 3H_2O = (CN.CH_3)_3(NH)_3 + 3H_2O$ (?). *B.* Methylcyanamid geht, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, rasch in Isotrimethylmelamin über (HOFMANN, *B.* 3, 264; 18, 2784). — Nadeln. Schmelzp.: 179°. Sublimirt schon wenig oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt alkalisch. Salzsäure erzeugt zunächst Dimethylmelanurensäure und dann NH_3 und

Cyanursäuretrimethylester (Schmelzp.: 177°). — $C_6H_{12}N_6.2HCl.PtCl_4$. Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (H.). Hält $3H_2O$, die bei 100° entweichen (BAUMANN, *B.* 6, 1372). — $C_6H_{12}N_6.2HCl.AuCl_3$. Nadeln (H.).

Hexamethylmelamin $C_9H_{18}N_6 = [CN.N(CH_3)_2]_3$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von je 5 g salzsaurem Dimethylamin und Cyanurchlorid (HOFMANN, *B.* 18, 2773). Sowie die Entwickelung von HCl aufhört, löst man das Produkt in siedendem Wasser, fällt die filtrirte Lösung mit Natron und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Entsteht auch beim Schmelzen von Cyanurchlorid mit salzsaurem Trimethylamin (HOFMANN). $(CN.Cl)_3 + 3N(CH_3)_3 = C_9H_{18}N_6 + 3CH_3Cl$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171 bis 172°. Wird von HCl bei 200° zerlegt in Dimethylamin und Cyanursäure. Verbindet sich mit Säuren. — $(C_9H_{18}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, dünne Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Triäthylmelamin $C_9H_{18}N_6 = [CN.NH(C_2H_5)]_3$. *B.* Aus Trithiocyanursäuretrimethylester oder besser aus Cyanurchlorid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2775; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 294). — Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in siedendem Wasser. Löslich in Benzol. — $(C_9H_{18}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, lange, feine Nadeln. — $C_9H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4$ (KL.). — $2C_9H_{18}N_6 + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Triäthylmelamin in verdünntem Alkohol mit $AgNO_3$. Krystallisirt (aus heifsem Wasser) in feinen Nadeln.

Isotriäthylmelamin $(CN.C_2H_5)_3(NH)_3 + 4H_2O$. *B.* Bei mehrmaligem Eindampfen einer wässerigen Lösung von Aethylcyanamid auf dem Wasserbade (HOFMANN, *B.* 2, 602). — *D.* Man trägt HgO in die Lösung von Aethylthioharnstoff in absolutem Alkohol ein und verdunstet die filtrirte Lösung (HOFMANN, *B.* 18, 2788). — Krystallisirt, aus Wasser, mit $4H_2O$ in Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, beim Aufkochen mit Salzsäure, in Triäthylammelin $C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$ über und zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, in NH_3 und Cyanurester $(CN)_3(OC_2H_5)_3$ (Schmelzp.: 95°) (HOFMANN, *B.* 3, 266). — $C_9H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{18}N_6.2HCl.2AuCl_3$ (bei 100°). Rhombische Krystalle.

Hexaäthylmelamin $C_{15}H_{30}N_6 = [CN.N(C_2H_5)_2]_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Diäthylamin auf stark abgekühltes Cyanurchlorid (HOFMANN, *B.* 18, 2778). — Flüssig. Löslich in Alkohol und Salzsäure. Wird von Salzsäure, bei 150°, zerlegt in Diäthylamin und Cyanursäure. — $(C_{15}H_{30}N_6.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Derbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{30}N_6.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Isotriisoamylmelamin $C_{18}H_{36}N_6 = (CN.NH.C_5H_{11})_3$. Zäher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser (HOFMANN, *B.* 3, 264). — $C_{18}H_{36}N_6.2HCl.PtCl_4$.

Triäthylidenmelamin $C_3N_6(C_2H_4)_3$. *B.* Aus Aldehyd und Cyanamid s. S. 1440.

Formomelamin (?) $C_4H_6N_6O = C_3H_5(CHO)N_6$. *B.* Beim Erhitzen von Oxaläther mit Cyanamid auf 110—120° (MULDER, *B.* 7, 1631). — Schwach gelb gefärbt. Unlöslich in Wasser.

Melidoessigsäure $C_5H_8N_6O_2 = (CN)_3N_3H_5.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Cyanamid mit Chloressigsäureester und Natriumäthylat (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 332). $2CN.NH_2 + CN.NHNa + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na = (CN)_3.N_3H_5.CH_2.CO_2Na + NaCl + C_2H_5O.C_2H_5$. — *D.* Die Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 10 g Cyanamid in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt und dann mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt. Man giefst die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und giebt zu Letzterem eine Mischung von 15 g Chloressigester und 5 g Cyanamid in 10 ccm Alkohol. Das Gemenge wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann in Wasser und etwas Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und vermischt die Lösung mit dem gleichen Volum koncentrirter Salzsäure. Hierdurch wird salzsaure Melidoessigsäure gefällt. — Melidoessigsäure wird aus der salzsauren Lösung, in der Kälte durch NH_3, als amorpher Niederschlag gefällt; bei Siedehitze ist die Fällung krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich löslich in kochendem und daraus in Blättchen oder Täfelchen, bei sehr langsamem Erkalten, in Nadeln krystallisirend. Leicht löslich in festen Alkalien, Barytwasser und Mineralsäuren, nicht löslich in NH_3 und Essigsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in NH_3 und Ammelidoessigsäure $C_5H_6N_4O_4$. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° entsteht Cyanuroessigsäure $C_5H_5N_3O_6$. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen.

Das Kalisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in koncentrirter Kalilauge. Zieht äufserst rasch Kohlensäure an. —

$C_5H_8N_6O_2.HCl$ Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $C_5H_8N_6O_2.HNO_3 + H_2O$. Rautenförmige Täfelchen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_5H_8N_6O_2.AgNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $(C_5H_8N_6O_2)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Grofse, dicke, prismatische Krystalle.

Ammelidoessigsäure $C_5H_6N_4O_4 = (OH)_2(CN)_3(NH).CH_2.CO_2H$. *B.* Man kocht je 1 g Melidoessigsäure mit 30 ccm gesättigter Aetzbarytlösung und 4 g krystallisirtem Barythydrat (KRÜGER, *J. pr.* [2] 42, 476). $C_5H_8N_6O_2 + 2H_2O = C_5H_6N_4O_4 + 2NH_3$. Man entfernt den Baryt durch H_2SO_4. — Täfelchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $NH_4.C_5H_5N_4O_4 + 2H_2O$. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Täfelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Täfelchen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlösliche Kryställchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellblaue Täfelchen. Unlöslich in kaltem Wasser.

Cyanuroessigsäure $C_5H_5N_3O_5 + H_2O = (OH)_2(CN)_3(O).CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Melidoessigsäure mit konc. HCl auf 180° (KRÜGER, *J. pr.* [2] 42, 487). $C_5H_8N_6O_2 + 3H_2O = C_5H_5N_3O_5 + 3NH_3$. Man löst die ausgeschiedene Säure in absolutem Alkohol, verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um. Entsteht auch bei mehrstündigem Kochen von 3 g Chloressigsäure mit 4 g Cyanursäure, 5,1 g NaOH und etwas Wasser (KR.). — Prismen und Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwachblaue Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Flockiger Niederschlag, der durch Kochen krystallinisch wird.

Aethylester $C_7H_9N_3O_5 = C_5H_4N_3O_5.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 208° (KRÜGER). Liefert ein Silbersalz.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$ s. S. 1164.

Melam $C_6H_9N_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 10, 10). $16NH_4.SCN = 2C_6H_9N_{11} + 5(NH_4)_2S + 4CS_2 + 3H_2S$. Man erhält um so mehr Melam, je rascher und je höher das Rhodanammonium erhitzt wird. Man erhitzt dasselbe in einer Retorte (im Metallbade) auf 300°, solange noch Dämpfe entweichen (CLAUS, *A.* 179, 118). Das Rohprodukt enthält Melamrhodanid und Melem. Man kocht es mit Wasser aus und behandelt es dann mit verdünnter, kalter Kalilauge. Das Ungelöste kocht man mit grofsen Mengen sehr verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit überschüssigem Kali (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 286). — Körniges Pulver, unlöslich in Wasser. Etwas löslich in Säuren. Indifferent. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Löst sich in kochender, mäfsig starker Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (Reinigen des Melams.) Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren, in NH_3 und Ammelin; mit NH_3 entstehen bei 150°, Ammelin und Melamin. Beim Schmelzen mit Kali liefert Melam Kaliumcyanat. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure werden NH_3 und Ammelin gebildet. Beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Cyanursäure.

Melem $C_6H_6N_{10} = NH_2.(CN)_3(NH)_2(CN)_3.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von $NH_4.SCN$ auf 260° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 287). — *D.* Man digerirt das rohe Melam (s. d.) (1 Thl.) mit 4 Thln. KOH und 80 Thln. H_2O 24 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei Melem fast unangegriffen bleibt, Melam aber in Ammelin übergeht (KLASON). — Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und Ammelid.

Ammelin (Triuretdiamidin) (vgl. Diamidocyanursäure) $C_3H_5N_5O = (CN)_3(NH_2)_2.OH = NH:C\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.C(NH)\end{matrix}\right\rangle NH$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Melam mit koncentrirter Kalilauge oder mit Salzsäure (LIEBIG, *A.* 10, 24; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 286). $C_6H_9N_{11} + 2H_2O = 2C_3H_5N_5O + NH_3$. Beim Kochen von Chlorcyanurdiamid mit Alkalien; beim Behandeln von Thioammelin mit $KMnO_4$; beim Kochen von Diamidocyanurester oder von Diamidothiocyanurester mit HCl (KLASON). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Harnstoff oder mit Cyanursäure (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 9, 701) oder mit Urethan oder KCON (BAMBERGER, *B.* 23, 1858; SM., FR., *M.* 11, 42). $C_2H_4N_4 + CH_4N_2O = C_3H_5N_5O + NH_3$. Beim Erhitzen von Diguanidinsulfat mit Harnstoff auf 150—160° oder mit Urethan auf 190° (SM., FR., *M.* 10, 95; 11, 45). $C_2H_7N_5 + CH_4N_2O = C_3H_5N_5O + 2NH_3$. — Mikroskopische, baumförmig verwachsene Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 23° in 4677 Thln. und bei 100° in 1260 Thln. Wasser (SM., FR.). Unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Löst sich in warmer Sodalösung, fällt aber, beim Abkühlen, fast völlig wieder aus (Unterschied und Trennung von Melanurensäure). Löslich in NH_3. Löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Ammoniaksalze fällbar. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Spaltet sich, beim

Lösen in warmem Vitriolöl, in NH_3 und Melanurensäure. Geht, bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, in NH_3 und Ammelid und zuletzt in Cyanursäure über (KNAPP, *A.* 21, 255). Verbindet sich mit Mineralsäuren; die Salze werden aber durch Wasser theilweise zersetzt, unter Abscheidung von Ammelin. — $C_3H_5N_5O.HCl$. Kleine Prismen; sehr schwer löslich in Wasser (KL.). — $(C_3H_5N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln (RATHKE, *B.* 20, 1063). — $C_3H_5N_5O.HNO_3$. Lange, quadratische Säulen (L.); Nadeln (BYK, *J. pr.* [2] 20, 347). — $C_3H_5N_5O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Die Lösung des Ammelins in koncentrirtem Ammoniak giebt mit $AgNO_3$ einen pulverigen Niederschlag $C_3H_5N_5O.Ag.OH$ (LAURENT, GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 27, 72; BYK). Leicht löslich in Ammoniak). — $2C_3H_5N_5O + H_2SO_4 + H_2O$. Pulver (SMOLKA, FRIEDREICH). — $2C_3H_5N_5O + H_2CrO_4 + 2H_2O$. Gelbes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SM., FR.). — Oxalat $2C_3H_5N_5O + C_2H_2O_4$. Niederschlag (SM., FR.).

Dimethylammelin $C_5H_9N_5O = (CN)_3(NH.CH_3)_2.OH$ (vgl. Dimethylamidocyanursäure). B. Beim Abdampfen von Dimethylammelinchlorid mit verdünnten Säuren oder beim Erhitzen desselben mit Wasser auf 200° (HOFMANN, *B.* 18, 2770). Man fällt die Lösung mit NH_3. — Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Natron. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $(C_5H_9N_5O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, schwer lösliche Nadeln.

Aethylammelin (Diamidocyanursäureäthylester) $C_5H_9N_5O = C_3H_4N_5O(C_2H_5)$. *B.* Entsteht bei etwas längerer Einwirkung von NH_3 auf Cyanätholin (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275). — Krystalle. Schmelzp.: 190—200°. In Alkohol weit schwerer löslich als Amidocyanursäurediäthylester. Giebt mit $AgNO_3$ eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Diäthylammelin $C_7H_{13}N_5O = C_3H_3N_5O(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyanurchlorid und Aethylamin und Behandeln des Produktes mit HCl (HOFMANN, *B.* 18, 2776). — $(C_7H_{13}N_5O.HCl)_2.PtCl_4$.

Triäthylammelin $C_9H_{17}N_5O = C_3H_2N_5O(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Aufkochen von Triäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 2, 604). — Syrup. — $(C_9H_{17}N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Diamidocyanursäure $C_3H_5N_5O = (NH_2)_2(CN)_3.OH$. *B.* Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit wässerigem Ammoniak auf 120° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 86). $(CCl_3.CN)_3 + 2NH_3 + H_2O = C_3H_5N_5O + 3CHCl_3$. Versetzt man die Lösung von Diamidoperchlormethylkyanidin (aus polymerem Trichloracetonitril und NH_3 bereitet) in HCl mit NH_3, so entsteht ebenfalls Diamidocyanursäure (WEDDIGE). $(CN)_3(NH_2)_2.CCl_3 + H_2O = C_3H_5N_5O + CHCl_3$. — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Löst sich in Natronlauge und in Säuren. Verhält sich ganz wie Ammelin und unterscheidet sich von diesem nur durch seine krystallinische Struktur. — $(C_3H_5N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Prismen.

Aethylester $C_5H_9N_5O = (NH_2)_2.C_3N_3.O.C_2H_5$. *B.* Aus Amidocyanursäurediäthylester und konc. NH_3 (HOFMANN, *B.* 19, 2080). — Krystalle. Schmelzp. 190—200°. — $(C_5H_9N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Dimethylamidocyanursäure $C_5H_9N_5O = (CN)_3(NH.CH_3)_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit wässerigem Methylamin auf 120° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 89). $(CN.CCl_3)_3 + 2NH_2.CH_3 + H_2O = C_5H_9N_5O + 3CHCl_3$.

Identisch mit Dimethylammelin (?) (s. o.).

Chlorid (Chlorocyanamid, Chlorcyanurdiamid) $C_3H_4ClN_5 = (CN)_3(NH_2)_2Cl$. *B.* Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (LIEBIG, *A.* 10, 43; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 90; 20, 98). $C_3N_3Cl_3 + 4NH_3 = C_3H_4ClN_5 + 2NH_4Cl$. — Pulver, wenig löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in HCl, NH_4Cl und Mellon. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge, dabei in HCl und Ammelin $C_3H_5N_5O$ zerfallend. Wird von NH_3, bei 100°, in Melamin umgewandelt. Mit KHS entsteht Thioammelin.

Chlorid $C_5H_8N_5Cl = (CN)_3(NH.CH_3)_2Cl$. *B.* Beim Uebergiefsen von Cyanurchlorid mit einer Lösung von Methylamin in Holzgeist (HOFMANN, *B.* 18, 2766; vgl. CLAËSSON, *B.* 18 [2] 498). — Nadeln. Schmilzt bei 241° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löst sich nicht ganz unzersetzt in siedendem Eisessig. Liefert mit Ammoniak Dimethylmelamin und mit Methylamin bei 100° Trimethylmelamin. Zerfällt, beim Abdampfen mit HCl oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in HCl und Dimethylammelin. Mit Natriummethylat entsteht Dimethylammelinmethyläther.

Chlorid $C_5H_7ClN_4O = (CN)_3(NH.CH_3)(OCH_3).Cl$. *B.* Entsteht, neben dem Chlorid $C_5H_8N_5Cl$, aus Cyanurchlorid und Methylamin, gelöst in Holzgeist (HOFMANN, *B.* 18, 2771). $(CNCl)_3 + NH_2.CH_3 + CH_3.OH = C_5H_7ClN_4O + 2HCl$. Man verdampft das Filtrat vom

Chlorid $C_5H_8N_5Cl$, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 155°. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren. Zersetzt sich beim Aufkochen mit Salzsäure.

Thioammelin (**Diaminothiocyanursäure**) $C_3H_5N_5S = SH.C\langle{N.C(NH_2) \atop NH.C(NH)}\rangle N = (CN)_3(NH_2)_2.SH$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von je 6—7 g Pseudoschwefelcyan mit 40 ccm koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (Ponomarew, *Ж.* 8, 217). $C_3N_3HS_3 + 4NH_3 = C_3H_5N_5S + (NH_4)_2S_2$. Den Röhreninhalt kocht man mit Wasser, bis alles Schwefelammonium verjagt ist, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der ausgeschiedene Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Thioammelinrhodanid entsteht beim Verdampfen von Dicyandiamid mit (2 Mol.) Rhodanammonium und (2 Mol. verd.) HCl (Rathke, *B.* 18, 3106; 20, 1059). $C_2H_4N_4 + CNSH = C_3H_5N_5S$. Beim Behandeln von Chlorcyanurdiamid mit einer koncentrirten Lösung von KHS (Klason, *J. pr.* [2] 33, 296). Man löst das Produkt in NH_3 und fällt mit Essigsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 145 Thln. (P.), in 310 Thln. siedenden Wassers (Klason). Leicht löslich in Natronlauge und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Aetzkali, in NH_3, Kaliumcyanat und Rhodankalium. Beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak auf 200° entstehen Melamin und Schwefelammonium. $C_3H_5N_5S + 3NH_3 = C_3H_6N_6 + (NH_4)_2S$. Koncentrirte Salpetersäure und $KMnO_4$ erzeugen, schon in der Kälte, Ammelin $C_3H_5N_5O$; dieselbe Zerlegung bewirkt Natronlauge nach längerem Kochen. Bromwasser oxydirt zu Dithioammelid $C_6H_8N_{10}S_2$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° treten H_2S, NH_3 und Cyanursäure auf. Beim Erhitzen mit Aethylbromid und Alkohol auf 110° entstehen Merkaptan und Ammelin $C_3H_5N_5O$. Mit Aethylenbromid und Alkohol entsteht bei 110° Bromäthylthioammelin. — Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit überschüssiger, ammoniakalischer Thioammelinlösung einen flockigen Niederschlag $C_3H_4N_5S.Ag$. Bei überschüssiger Silberlösung entsteht ein pulveriger Niederschlag $C_3H_3N_5S.Ag_2$ (P.). — $C_3H_5N_5S.HCl$. Feine Prismen (Kl.) — $(C_3H_5N_5S)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem (Rathke, *B.* 20, 1061). — Oxalat $(C_3H_5N_5S)_2.C_2H_2O_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem (Rathke).

Methylester $C_4H_7N_5S = C_3H_4N_5.SCH_3$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit starkem, alkoholischem Ammoniak auf 160° (Hofmann, *B.* 18, 2757). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser aus, wobei Dithiomelanurensäuredimethylester ungelöst bleibt. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich Thioammelinmethylester aus, den man aus Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 268°. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, leicht in Salzsäure. Wird, bei längerem Kochen mit Salzsäure, zerlegt in $CH_3.SH$, NH_3 und Cyanursäure. — $(C_4H_7N_5S.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Aethylester $C_5H_9N_5S = C_3H_4N_5S.C_2H_5$. *B.* Siehe Dithiomelanurensäurediäthylester (S. 1451) (Klason, *J. pr.* [2] 33, 299). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 165°. Verbindet sich mit Säuren, wird aber durch Säuren leicht in $C_2H_5.SH$ und Ammelin zerlegt.

Bromäthylester (**Aethylenesterhydrobromid**) $C_5H_8BrN_5S = BrCH_2.CH_2S.C_3H_4N_5 = C_2H_4.S.C\langle{N.C(NH_2) \atop N.C(NH)}\rangle N.HBr$. *B.* Beim Erhitzen von Thioammelin mit Aethylenbromid und etwas Weingeist auf 110—120° (Rathke, *B.* 20, 1063). — Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Giebt an $AgNO_3$ sofort alles Brom als AgBr ab. Liefert ein schwer lösliches Perbromid, das in orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Wird von verd. HNO_3 zu Taurodiammelin $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$ (s. u.) oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des entsprechenden Chloräthylesters $C_5H_8ClN_5S$ entstehen Tauroammelinanhydrid $C_5H_7N_5SO_3$ (s. u.) und wenig Taurodiammelin.

Isoamylester $C_8H_{15}N_5S = C_3H_4N_5S.C_5H_{11}$. Krystalle. Schmelzp.: 178° (Klason, *J. pr.* [2] 33, 300).

Tauroammelin $C_5H_9N_5SO_4$. **Anhydrid** $C_5H_7N_5SO_3 = OH.C\langle{N.C(NH_2) \atop N.C(:N)}\rangle N$ (mit $C_2H_4.SO_2$ zwischen N und N). Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Thioammelinchloräthylester $C_5H_8ClN_5S$ (dargestellt aus dem Bromäthylester $C_5H_8BrN_5S$ und AgCl) (Rathke, *B.* 21, 875). — Krystallschuppen. Fast unlöslich in Wasser. Reagirt sauer. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Taurodiammelin $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$. *B.* Beim Erwärmen des Thioammelinbromäthylesters $C_5H_8BrN_5S$ (s. S. 1448) mit verd. HNO_3 (RATHKE, *B.* 21, 875). — Feine Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 270°. Schmilzt noch nicht bei 290°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer. Wird durch Kochen mit Alkalien zerlegt in NH_3 und Tauroammelid.

Tauroammelid $C_5H_8N_4SO_5 = OH.C\langle{N.C(NH_2) \atop N - CO}\rangle N$ (mit $C_2H_4.SO_3H$ am unteren N). *B.* Bei einstündigem Kochen von Taurodiammelin mit Barytwasser (RATHKE, *B.* 21, 876). $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8 + 2H_2O = 2C_5H_8N_4SO_5 + NH_3$. Man entfernt den gelösten Baryt durch kohlensaures NH_3, verdunstet die Lösung zur Trockne und zerlegt den Rückstand durch HCl. — Ziemlich schwer lösliche Krystalle. Schmilzt bei 265—270° unter Gasentwickelung. Giebt mit $CuSO_4$ und NH_3 einen amethystfarbenen Niederschlag (wie Cyanursäure).

Thiodimethylammelinmethylester $C_6H_{11}N_5S = [N(CH_3)]_2C_3H_2N_3.SCH_3$. *B.* Siehe Dithiomethylmelanurensäuredimethylester S. 1451 (HOFMANN, *B.* 18, 2762). Das saure Filtrat von der Darstellung des Dithiomethylmelanurenesters wird mit NH_3 neutralisirt und abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in Salzsäure von $^1/_2$ % gelöst. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Wird von Salzsäure bei 200° zerlegt in $CH_3.SH$, Methylamin und Cyanursäure. — Die Salze sind meist sehr löslich.

Thiodiäthylammelinmethylester $C_8H_{15}N_5S = (CN)_3(NH.C_2H_5)_2.SCH_3$. *B.* Aus Trithiocyanursäuretrimethylester und alkoholischem Aethylamin bei 140° (HOFMANN, *B.* 18, 2775). Man verdunstet das Produkt, kocht den Rückstand mit viel Wasser aus und löst das Ungelöste in $^1/_2$ procentiger Salzsäure. Die Lösung wird mit NH_3 neutralisirt und eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. — Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Verbindet sich mit Säuren.

Dithioammelid $C_6H_8N_{10}S_2 = (NH_2)_2.C_3N_3.S.S.C_3N_3(NH_2)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Thioammelin $C_3H_5N_5S$ in verd. Bromwasserstoffsäure allmählich mit Bromwasser (RATHKE, *B.* 23, 1676). Aus Thioammelin, gelöst in verd. Schwefelsäure, und $NaNO_2$ (RATHKE). — Krystallpulver. Löslich in Natron. Wird durch verd. Säuren in Ammelin und Thioammelin gespalten. Wird von Zinkstaub (und Natron) zu Thioammelin reducirt.

Melanurensäure (Triuretamidin) (vgl. Ammelid) $C_3H_4N_4O_2 = (CN)_3(NH_2)(OH)_2 = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Melam oder Ammelin mit koncentrirter Schwefelsäure (LIEBIG, *A.* 10, 30; GABRIEL, *B.* 8, 1166; JÄGER, *B.* 9, 1556). Beim Kochen von Melem mit Kalilauge oder Erwärmen desselben mit Vitriolöl auf 150°; beim Behandeln von Thioammelid mit $KMnO_4$ (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 297). Bei gelindem Erhitzen der Ester der Amidocyanursäure oder Amidothiocyanursäure (KL.). Bei der langsamen Destillation von Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 54, 371; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 93; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 289). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf NH_3 (BOUCHARDAT, *A.* 154, 355). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan auf 100° (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 250). Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat auf 120—130° (BAMBERGER, *B.* 16, 1078, 1703). $C_2H_4N_4 + CO_2 + NH_3 = C_3H_3N_4O_2.NH_4$. Entsteht auch, aber in kleinerer Menge, beim Erhitzen von Dicyandiamid mit 12 Thln. Wasser auf 160—170° (BAMBERGER). $3C_2H_4N_4 + 4H_2O = 2NH_3 + 2C_3H_3N_4O_2.NH_4$. Beim Erhitzen von (1 Thl.) Guanidincarbonat mit 4 Thln. Harnstoff auf 160—170° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 96). Beim Erhitzen von salzsaurem Dicyandiamidin mit Harnstoff auf 180° (SMOLKA, *M.* 11, 203). $C_2H_6N_4O + CH_4N_2O = C_3H_4N_4O_2 + 2NH_3$. — *D.* Man übergiefst 109 g rohes Melam allmählich mit 300 g Vitriolöl und erwärmt die klar gewordene Lösung fünf Minuten lang auf etwa 190°, bis wieder starke Gasentwickelung eintritt. Dann lässt man erkalten und giefst das Gemisch vorsichtig in 1 l Wasser. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle von Melanurensäuresulfat saugt man ab und löst sie, nach dem Waschen, in kochendem Ammoniak. Beim Erkalten erhält man melanurensaures Ammoniak, das bei 100° alles NH_3 verliert (STRIEGLER, *J. pr.* [2] 33, 163). — Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwickelung von Cyansäure. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; sehr wenig löslich in siedendem Wasser und daraus, beim Erkalten, sich in mikroskopischen Prismen abscheidend. Leicht löslich in koncentrirten Mineralsäuren und in Alkalien und aus diesen durch Säuren fällbar. Der Niederschlag löst sich in der überschüssigen (Mineral-) Säure, nicht aber in Essigsäure. Leicht löslich in NH_3; löslich in warmer Sodalösung. Wird von Chlor, Brom, HJ, Acetylchlorid nicht angegriffen. Mit $KMnO_4$ entsteht, in

saurer Lösung, Cyanursäure. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Cyanursäure. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 170° in CO_2 und NH_3. Mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid (STRIEGLER, *J. pr.* [2] 32, 128). Geht, beim Erhitzen in einem Strome feuchter Kohlensäure in Cyanamid über. Verbindet sich leicht mit Säuren, gut krystallisirte Salze bildend (GABRIEL, JÄGER).

Salze: STRIEGLER, *J. pr.* [2] 33, 165. — $NH_4.C_6H_7N_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallkörner, erhalten durch Auflösen von Melanurensäure in verdünntem NH_3 oder durch längeres Stehen des Diammoniumsalzes in der Mutterlauge. Scheidet sich auch wasserfrei in mikroskopischen Blättchen des rhombischen Systems aus. — $(NH_4)_2.C_6H_6N_8O_4 + 5H_2O$. Feine Nadeln des monoklinen Systems. Verliert an der Luft Wasser und NH_3. — $Na.C_6H_7N_8O_4 + 5H_2O$. Wird durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des Dinatriumsalzes erhalten. — Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in glänzenden Blättchen. — $Na_2.C_6H_6N_8O_4 + 6H_2O$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $K.C_6H_7N_8O_4$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $K_2.C_6H_6N_8O_4$. Kugelige Aggregate von rhombischen Pyramiden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_6N_8O_4 + 8(?)H_2O$. Prismen oder Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Wird durch Versetzen einer heifsen, ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in seideglänzenden Prismen erhalten (BAMBERGER). Hält $2^1/_2 H_2O$ (STRIEGLER). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $C_3H_3N_4O_2.Pb.C_2H_3O_2$ (über H_2SO_4). Krystallpulver, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker (B.). — $Ni.C_6H_6N_8O_4 + 2H_2O$ (bei 100°). Hellgrünes Pulver. — $Co.C_6H_6N_8O_4$ (bei 100°). Ultramarinblaues Pulver. — $Cu.C_6H_6N_8O_4$. Hellgrünes Pulver. — $Ag.C_6H_7N_8O_4 + 1^1/_2H_2O$. Krusten. — $Ag.C_3H_3N_4O_2 + AgNO_3$ (?). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung (BAMBERGER). — $Ag.C_3H_3N_4O_2$. *B.* Wird durch Fällen einer Lösung von Melanurensäure in konc. NH_3 mit $AgNO_3$ erhalten (LAURENT, GERHARDT). Wird beim Erhitzen krystallinisch; hält $1H_2O$ (STRIEGLER). — Aus der Lösung von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge wird durch $AgNO_3$ ein Salz $Ag_2.C_3H_2N_4O_2$ (?) gefällt (LIEBIG, *A.* 95, 266).

$C_3H_4N_4O_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_3H_4N_4O_2.HNO_3$. Glänzende Schuppen. — $(C_3H_4N_4O_2)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystalle (STR.).

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. *B.* Beim Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs breiig gewordene Masse wieder fest wird (LIEBIG, *A.* 10, 30; KNAPP, *A.* 21, 244). Dieses Produkt bildet ein weifses Pulver, das sich nicht in Wasser löst, aber leicht in Säuren und Kali, sehr wenig in NH_3 (Melanurensäure löst sich leicht in NH_3. LIEBIG, *A.* 95, 266). Bei anhaltendem Kochen mit Säuren zerfällt es in NH_3 und Cyanursäure. Das Ammelid giebt mit HCl oder H_2SO_4 keine krystallisirte Verbindung (KNAPP). Aus der salpetersauren Lösung werden gar keine oder undeutliche Krystalle erhalten (GABRIEL). (Unterschied von Melanurensäure). — Mit $AgNO_3$ erhielt KNAPP Krystalle der Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$. Durch NH_3 wird daraus ein Niederschlag $Ag_2.C_6H_7N_9O_3$ gefällt, der sich leicht in NH_3 und in HNO_3 löst.

Mellonkalium zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, zunächst in Cyamelursäure, deren Kaliumsalz auskrystallisirt, und in Ammelid, welches aus dem Filtrate vom cyamelursauren Kalium, durch Salmiak, ausgefällt werden kann (HENNEBERG, *A.* 73, 246; LIEBIG, *A.* 95, 269). Durch weiteres Kochen mit Kalilauge zerfällt das Ammelid in Melanurensäure und $NH_3.C_6H_9N_9O_3 + H_2O = 2C_3H_4N_4O_2 + NH_3$. Dieses Ammelid spaltet sich schliefslich in NH_3 und Cyanursäure. Mit $AgNO_3$ giebt es die Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$.

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$ ist noch in folgenden Reaktionen beobachtet worden:

1. Beim Erhitzen von Isuretin CH_4N_2O über den Schmelzpunkt (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 300). Das Präparat hatte die von LIEBIG angegebenen Eigenschaften. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte es Cyanursäure.

2. Beim Uebergiefsen von Cyanamid mit wenig Schwefelsäure von 65% (BAUMANN, *B.* 6, 1373). $6CN.NH_2 + 3H_2O + 3H_2SO_4 = C_6H_9N_9O_3 + 3(NH_4)HSO_4$. Es wird nur ein kleiner Theil Cyanamid in Ammelid übergeführt. Wendet man überschüssige Schwefelsäure an, so entsteht überhaupt kein Ammelid, sondern Harnstoff und Dicyandiamid.

3. Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Jodcyan auf 140—150° erhielt POENSGEN (*A.* 128, 339) ein unlösliches, amorphes Pulver, das er für Cyanharnstoff $C_2H_3N_3O$ erklärte. HALLWACHS (*A.* 153, 294) und besonders SCHMIDT (*J. pr.* [2] 5, 36) zeigten aber, dass Cyanharnstoff mit Ammelid identisch ist. $3C_2H_3N_3O = C_6H_9N_9O_3$. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Säure wird „Cyanharnstoff" in Cyanursäure übergeführt.

4. Bei der Elektrolyse von konc. wässerigem Ammoniak, unter Anwendung von Gaskohle-Elektroden (MILLOT, *Bl.* 46, 245).

Ammelid ist unreine Melanurensäure (?).

Amidocyanursäuredimethylester (**Melanurensäureester?**) $C_5H_8N_4O_3 = (CH_3O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *B.* Wird als Nebenprodukt (durch die Gegenwart von Feuchtigkeit) bei der Darstellung von Cyanursäuretrimethylester erhalten und bildet sich auch bei der Einwirkung von NH_3 auf diesen (OLSHAUSEN, HOFMANN, *B.* 3, 273; HOFMANN, *B.* 19, 2072). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Geruch- und geschmacklos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem; fast unlöslich in kaltem Aether. In kaltem Wasser viel schwerer löslich, in Salzsäure aber weit leichter als Cyanursäuretrimethylester. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak werden Melamin, Holzgeist u. s. w. gebildet. — $(C_5H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. — $C_5H_8N_4O_2.AgNO_3$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethylmelanurensäure $C_6H_{10}N_4O_2 = (CN.CH_3)_3(NH)O_2$. *B.* Beim Aufkochen von Isotrimethylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2786). — Flüssig. Löslich in Wasser. — $C_6H_{10}N_4O_2.HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nadeln gefällt. — $C_6H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Nadeln.

Amidocyanursäurediäthylester $C_7H_{12}N_4O_2 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *B.* Entsteht beim Verarbeiten des Rohproduktes der Einwirkung von CNCl auf Natriumäthylat oder bei mehrstündigem Erhitzen von rohem Cyanätholin mit wässerigem Ammoniak im Rohr auf 100° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 274; HOFMANN, *B.* 19, 2079). — Prismen. Schmelzp.: 97°. Löslich in Wasser, Alkohol und in warmem Aether. Giebt mit NH_3, in der Kälte, Diamidocyanursäureäthylester (s. S. 1447). — Die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ krystallisirt unzersetzt aus Wasser in Nadeln. — $2C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$. Nadeln. Schmilzt gegen 100°. Geht, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ über, die bei 175—177° schmilzt.

Triäthylmelanurensäure $C_9H_{16}N_4O_2 = (CN.C_2H_5)_3(NH).O_2$. *B.* Beim Aufkochen von Isotriäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2789). — $(C_9H_{16}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Dithiomelanurensäure (**Amidodithiocyanursäure**) $C_3H_4N_4S_2 = NH_2(CN)_3(HS)_2$. *B.* Beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat (JAMIESON, *A.* 59, 339). $2C_3HN_3S_3 + 2H_2O = C_3H_4N_4S_2 + CO_2 + 2CNSH + S_2$. Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit wässerigem Ammoniak auf 100°, neben Thioammelin (PONOMAREW, *Ж.* 8, 222). — *D.* Man erwärmt Pseudoschwefelcyan mit gesättigtem Ammoniumsulfhydrat, so lange noch H_2S entweicht, dann filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel ab und koncentrirt das Filtrat. Erst scheidet sich ein Krystallpulver ab, dann kleine Nadeln von Thiomelanurensäure. Letztere führt man, durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$, in das Baryumsalz über und zerlegt dieses durch Essigsäure (PONOMAREW). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 367 Thln. kochenden Wassers (P.). Viel leichter löslich in Rhodanammoniumlösung. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3), in Cyanursäure über. $NH_2(CN)_3(HS)_2 + 3H_2O = C_3H_3N_3O_3 + NH_3 + 2H_2S$. Beim Kochen mit Natronlauge wird Schwefelnatrium gebildet. Geht, bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr, in Melamin $C_3H_6N_6$ über. Entwickelt bei 140—150° Schwefelwasserstoff und hinterlässt bei stärkerem Erhitzen Mellon. Reagirt sauer; einbasische Säure, zerlegt Carbonate. — $Na.C_3H_3N_4S_2 + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (JAMIESON). — $K.C_3H_3N_4S_2 + 1^1/_2H_2O$. Rhombische Prismen; äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). Hält $2H_2O$ (PONOMAREW). — $Mg(C_3H_3N_4S_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser (J.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (P.). Trikline Krystalle (J.). — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tetragonale Tafeln (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (J.). Hält $6H_2O$; monokline Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (J.). — Die übrigen Salze der schweren Metalle sind amorphe, unlösliche Niederschläge.

Dimethylester $C_5H_8N_4S_2 = C_3H_2N_4(S.CH_3)_2$. *B.* Bei fünfstündigem Erwärmen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit starkem, alkoholischem Ammoniak auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2756). Die gebildeten Krystalle werden abfiltrirt, pulverisirt mit H_2O ausgekocht und in HCl gelöst. Man fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 200°. Nicht ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in Salzsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in $CH_3.SH$, NH_3 und Cyanursäure. — $C_5H_8N_4S_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Sehr unbeständig.

Diäthylester $C_7H_{12}N_4S_2 = C_3H_2N_4(S.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Trithiocyanursäuretriäthylester und alkoholischem NH_3 bei 180° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 298). Man verdunstet den

Alkohol und behandelt den Rückstand mit Aether, wobei Diamidothiocyanursäureäthylester ungelöst bleibt. Man verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit alkoholischem NH_3, das unverändertes Trithiocyanurat entfernt. — Trimetrische Prismen (WEIBULL, *J. pr.* [2] 33, 299). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2, schwer in alkoholischem Ammoniak. Wird durch Säuren sehr leicht in Ammelid übergeführt. Verbindet sich mit Säuren.

Diisoamylester. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 82° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 300).

Dithiomethylmelanurensäure-Dimethylester $C_6H_{10}N_4S_2 = (CN)_3(NH.CH_3)(SCH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Thiodimethylammelinmethylester, beim Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit wässeriger Methylaminlösung (von 33%) auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2761). Man verdampft das gebildete Methylmerkaptan, löst den Rückstand in wenig koncentrirter Salzsäure und fällt mit Wasser. — Nadeln oder Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gefällt. Wird von Salzsäure, schon bei 100°, in $CH_3.SH$, Methylamin und Cyanursäure zerlegt. — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist äufserst löslich.

Dithioäthylmelanurensäure-Dimethylester $C_7H_{12}N_4S_2 = (CN)_3(NH.C_2H_5)(SCH_3)_2$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit einer alkoholischen Aethylaminlösung auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2774). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in wenig koncentrirter Salzsäure und fällt mit Wasser. — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_7H_{12}N_4S_2.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Dithioisoamylmelanurensäure-Dimethylester $C_{10}H_{18}N_4S_2 = (CN)_3(NH.C_5H_{11}).(SCH_3)_2$. *B.* Aus Trithiocyanursäuretrimethylester und alkoholischem Isoamylamin bei 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2778). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Salzsäure; diese Lösung zersetzt sich schon in der Kälte.

Thioprussiamsäuren. *B.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium über die Temperatur hinaus, bei der Thioharnstoff gebildet wird (CLAUS, *A.* 179, 148). Hierbei entsteht zunächst Dithiodiprussiamsäure und dann ein Gemenge von Monothiodiprussiamsäure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Alle drei Thioprussiamsäuren entwickeln bei 300—400° NH_3, CS_2, Schwefel und hinterlassen Melam. Kalte koncentrirte Salzsäure führt sie in Melamin über; beim Erwärmen mit Salzsäure zerfallen sie in NH_3, H_2S und Cyanursäure.

a. **Dithiodiprussiamsäure** $C_6H_7N_9S_2 = (NH_2)_2(CN)_3.NH(CN)_3(HS)_2$. *D.* Man erhitzt Rhodanammonium in einer Schale, bis eine lebhaftere Dampfentwickelung erfolgt, und sich ein brauner, dichter, kleinblasiger Schaum bildet. Man setzt dann das Schmelzen nur noch kurze Zeit fort, lässt erkalten und übergiefst mit dem 2—3fachen Volumen kalten Wassers. Die Hauptmasse (Rhodanammonium und Thioharnstoff) löst sich; den Rückstand kocht man mit viel Wasser, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedene Säure wird mit wässerigem Alkohol gewaschen (um NH_4SCN zu entfernen) und in 400 Thln. kochenden Wassers gelöst. Das Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ist mehrere Male zu wiederholen. — Gelblichweifses Pulver, von undeutlich krystallinischer Struktur. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

b. **Monothiodiprussiamsäure** $C_6H_8N_{10}S = (NH_2)_2(CN)_3.NH(CN)_3(NH_2).HS$. *D.* Man schmilzt Rhodanammonium in einer Schale auf offenem Feuer, bis die Entwickelung der Dämpfe, die nach dem Auftreten des dicken, braunen Schaumes längere Zeit stürmisch von statten geht, nachgelassen hat. Dann lässt man erkalten, wäscht mit kaltem Wasser und kocht den Rückstand wiederholt mit heifsem Wasser aus. Aus den heifs bereiteten Auszügen scheidet sich, beim Koncentriren, zunächst etwas Dithiodiprussiamsäure aus. Man filtrirt, verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstande, durch kaltes Wasser, Rhodanammonium und behandelt ihn dann mit Alkohol. Hierbei geht das dithiotriprussiamsaure Ammoniak in Lösung. — Im feuchten Zustande erscheint die Monothiodiprussiamsäure als eine gallertartige oder flockige Masse; nach dem Trocknen ist sie ein grauweifses Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (wie Rhodanwasserstoff). Eine koncentrirte heifsgesättigte Lösung der Säure giebt mit Bleizucker eine Fällung, die sich auf Zusatz von etwas Wasser, beim Kochen, leicht löst. (Unterschied von Rhodanwasserstoff).

c. **Dithiotriprussiamsaures Ammoniak** $C_9H_{13}N_{15}S_2 = (NH_2)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)NH.(CN)_3(SH).SNH_4$. *B.* Siehe Monothiodiprussiamsäure (CLAUS). — Krystallpulver (aus Wasser); kleine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die wässerige

Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker, in koncentrirter Lösung, einen in heifsem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag. Entwickelt mit Kalilauge, schon in der Kälte, Ammoniak. Die freie Säure ist noch nicht rein erhalten worden.

Mellon $C_6H_3N_9 = [(CN)_2.NH]_3$. *B.* Bei sehr gelindem Glühen von Pseudoschwefelcyan, Rhodanquecksilber, Rhodanammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorocyanamid, Cyanamid (LIEBIG, *A.* 10, 4; 50, 342; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 85; VÖLCKEL, *P.* 61, 375). In den meisten (oder allen?) der oben angeführten Fälle entsteht zunächst Melam, und dieses zerfällt weiter in NH_3 und Mellon. $C_6H_9N_{11} = C_6H_3N_9 + 2NH_3$. — *D.* Man erhitzt Chlorocyanamid, so lange noch HCl und NH_4Cl entweichen; man erhitzt Ammelin oder Ammelid, bis kein NH_3 mehr entweicht. — Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Cyan und Blausäure. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Mellonkalium. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure, Cyanilsäure $C_3H_3N_3O_3$ und NH_3.

Mellonwasserstoff (Cyamellon) $C_9H_3N_{13} = (NH)_3(CN)_9N$. *B.* Mellonkalium entsteht beim Kochen von Mellon mit Kalilauge: $3C_6H_3N_9 + 6KHO = 2C_9K_3N_{13} + NH_3 + 6H_2O$. Beim Schmelzen von Rhodankalium mit Melam, Mellon, $SbCl_3$ (LIEBIG). $13KSCN = K_3.C_9N_{13} + 5K_2S + 4CS_2$. Reines Mellon giebt mit Kalilauge kein Mellonkalium; dieses entsteht aus Mellon nur in Gegenwart von Cyan (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 289). — *D.* Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Thle. KCNS und giefst allmählich 3 Thle. frisch geschmolzenes Antimonchlorür ein. Die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpen einer Schale erstickt. Die erhaltene rothbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie, unter Umrühren, so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat. Dann kocht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt erkalten. Die Krystalle von Mellonkalium werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 271). — Man erhitzt Melam, bis die Gasentwickelung aufhört, und schmilzt den Rückstand mit Potasche Das Produkt wird aus Wasser, unter Zusatz von etwas Essigsäure, umkrystallisirt (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). — Die freie Mellonwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese Lösung reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Koncentriren, selbst im Vakuum, unter Abscheidung von Flocken (LIEBIG, *A.* 95, 270). Kocht man Mellonkalium mit Kalilauge, so zerfällt es zunächst in Cyamelursäure, Ammelid und NH_3; dann spaltet sich das Ammelid in NH_3 und Melanurensäure und zuletzt in Cyanursäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Mellonkalium in NH_4Cl, KCl und Cyanursäure zerlegt. Mellonwasserstoff ist eine dreibasische Säure (LIEBIG, *A.* 95, 273).

$KH_2.C_9N_{13}$. Kreideartiger Niederschlag, der erhalten wird durch Eingiefsen einer mäfsig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetat. — $K_2H.C_9N_{13} + 3H_2O$. *D.* Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum koncentrirter Essigsäure. — Schiefrhombische Blättchen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in neutrales und Monokaliumsalz. — $K_3.C_9N_{13} + 5H_2O$. Sehr feine, seideglänzende Nadeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,67 Thle. trockenes Mellonkalium. Weit leichter löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen Stickstoff und Cyan und hinterlässt Cyankalium. — $Ca_3(C_9N_{13})_2 + 4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 50, 362). — $Ba_3(C_9N_{13})_2 + 6H_2O$. Dicker Niederschlag, löslich in viel heifsem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend (*A.* 50, 362). — $Cu_3(C_9N_{13})_2 + 5H_2O$. Grüner Niederschlag (*A.* 50, 363). — $Ag_3.C_9N_{13}$. Weifser Niederschlag. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Cyamelursäure $C_6H_3N_7O_3 + 2^1/_2H_2O = NH.(CN)_3.O.(CN)_3(OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Mellonkalium zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in cyamelursaures Kalium und Ammoniak (HENNEBERG, *A.* 73, 235). $2K_3.C_9N_{13} + 3KHO + 6H_2O = 3K_3.C_6N_7O_3 + 5NH_3$. — *D.* Man erhitzt Melam, so lange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heifser, koncentrirter Kalilauge (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 30). — Die freie Säure kann durch Fällen des Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten werden. Sie bildet ein weifses Pulver, löslich in 420 Thln. Wasser von 17°. Geht, beim Kochen mit Salpetersäure, in Cyanursäure (oder Cyanilsäure?) über. Liefert, beim Erhitzen, Cyansäure, Cyanursäure und hinterlässt Mellon. Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate.

$K_3.C_6N_7O_3 + 3H_2O$ (LIEBIG, *A.* 95, 281). Lange Nadeln. Löslich in 7,4 Thln. Wasser von 18°, in 1—2 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. — $KH_2.C_6N_7O_3 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure

erhalten. — Dünne Blättchen. Reagirt sauer. — $Ba_3(C_6N_7O_3)_2 + H_2O$ (bei 120°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_3.C_6N_7O_3$. Käsiger, amorpher Niederschlag.

2. Acetonitril (Methylcyanid, Aethannitril) $C_2H_3N = CH_3.CN$. *V.* Im rohen Steinkohlentheerbenzol (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 405). — *B.* Beim Behandeln von Ammoniumacetat mit P_2O_5 (DUMAS, *A.* 64, 332) oder von Acetamid mit P_2O_5 und bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit KCN (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 333; FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 297). Cyanessigsäure zerfällt bei 165° in CO_2 und Acetonitril (HOFF, *B.* 7, 1382). — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 5 Mol. Acetamid und 1 Mol. P_2S_5, wächst das Produkt mit Natronlauge und digerirt mit PbO (HENRY, *A.* 152, 149). Beim Behandeln von Acetamid mit PCl_5 entsteht ein Gemenge von Acetonitril und PCl_3 (WALLACH, *A.* 184, 21). Man kocht einige Tage lang am Kühler Acetamid mit Eisessig (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 456). Acetonitril kann mit Vortheil aus Rohbenzol gewonnen werden. Es ist darin mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Behandeln mit viel $CaCl_2$ und schliesliche Rektifikation über P_2O_5 befreit (VINCENT, DELACHANAL). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —41° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 173). Siedep.: 81,6°; spec. Gew. = 0,8052 bei 0°; = 0,7891 bei 15° (V., D.). Siedep.: 81,2—81,4° bei 757,3 mm; spec. Gew. = 0,7157 bei 81,2°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567; vgl. HENRY, *J.* 1887, 653). Molek.-Verbrennungswärme = 291.6 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 112). Molekularbrechungsvermögen = 18,0 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Mit Wasser mischbar; wird aus der wässerigen Lösung durch Salze abgeschieden. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° entsteht Diacetamid, und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: Triacetamid. Verbindet sich leicht mit trocknem Brom- oder Jodwasserstoff, schwerer mit HCl (GAUTIER, *A.* 142, 291). Liefert, mit Natrium, Kyanmethin und NaCN. Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung entsteht Diacetonitril $C_4H_6N_2$. Beim Eintragen von festem Natriumäthylat in ein Gemisch aus Acetonitril, Oxaläther und absol. Aether entsteht das Natriumsalz des Cyanbrenztraubensäureäthylesters. — Spec. Gew. und Siedep. der Gemische von Acetonitril mit Holzgeist oder Weingeist: VINCENT, DELACHANAL. Das Gemenge aus 80% Holzgeist und 20% Acetonitril hat den niedrigsten Siedepunkt (63,7°); jenes aus 56% Weingeist und 44% Acetonitril: Siedep.: 72,6°.

Verbindungen: HENKE, *A.* 106, 281. — $2C_2H_3N.3HBr$. Krystalle; sehr schwer löslich in Aether (GAUTIER). — $C_2H_3N.2HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 47—50°. Sublimirbar (ENGLER, *A.* 149, 306). — $2C_2H_3N.3HJ$. Krystallinisch (G.). — $C_2H_5J_2N = CH_3.CN.2HJ = CH_3.CJ_2.NH_2$. *B.* Aus Acetonitril und stark gekühlter koncentrirter HJ (BILTZ, *B.* 25, 2542). — Blättchen. — $C_2H_3N.BFl_3$. Krystalle. Schmelzp.: 120°. Raucht an der Luft (PATEIN, *B.* 24, [2] 734). — $C_2H_3N.2Hg(CN)_2$. Wenig beständige Blättchen (HESSE, *A.* 110, 202). — $C_2H_3N.2AlCl_3$. Krystallpulver. Zersetzt sich mit Wasser, unter Abscheidung von Acetonitril (GENVRESSE, *Bl.* 49, 341). — $2C_2H_3N.TiCl_4$. Sublimirbare Krystalle. — $2C_2H_3N.SnCl_4$. Krystallinisch. — $C_2H_3N.SbCl_5$. Sublimirbare Krystalle. — $C_2H_3N.AuCl_3$.

Acetonitril verbindet sich bei 100° mit Brom zu $C_2H_3N_2.Br_2 = CH_2.Br.CN.HBr$. Die Verbindung krystallisirt in Säulen, sublimirt bei 65°. Zersetzt sich an feuchter Luft in HBr, NH_3, Essigsäure und Dibromdiacetamid $NH(C_2H_2BrO)_2$ (ENGLER, *A.* 133, 137; 142. 69).

Diacetonitril (**Iminoacetylmethylcyanid**) $C_4H_6N_2 = CH_3.C(NH).CH_2.CN$. *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine absolute ätherische Lösung von Acetonitril (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 230). — *D.* Wie bei Dipropionitril (s. d.). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser bilden sich der **Körper** $C_8H_8N_2O$, Ammoniak und Blausäure. Mit Acetylchlorid entsteht, in ätherischer Lösung, ein gelber **Niederschlag** von $(C_4H_6N_2)_2.C_2H_3OCl$, der durch Wasser zersetzt wird, unter Bildung des **Körpers** $C_8H_9N_3$. Beim Eintragen von Natrium in die alkoholische Lösung von Diacetonitril entweichen NH_3 und Aethylamin. Löst sich in Salzsäure (von 25%), dabei in NH_3 und Cyanaceton zerfallend. $NH_3O.HCl$ erzeugt Cyanacetoxim. Mit Phenylhydrazin entsteht Cyanacetonphenylhydrazon. Mit Oxaläther + Natriumäthylat entsteht Aethoxalyldiacetonitril (s. u.). — $C_4H_5N_2.Na$.

Säure $C_6H_6N_2O_2 = CN.CH_2.C(CH_3):N.CO.CO_2H$. *B.* Siehe Aethoxalyldiacetonitril (s. u.) (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 391). Man verseift den Ester. — $Ag.C_6H_5N_2O_2$. Niederschlag; Nädelchen (aus heifsem Wasser).

Aethylester (**Aethoxalyldiacetonitril**) $C_8H_{10}N_2O_2 = CN.CH_2.C(CH_3):N.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eingiefsen von 2,4 g Diacetonitril in ein Gemisch aus 9 g Oxalester, 40 g absolutem Aether und 2 g frisch bereitetem, gepulvertem Natriumäthylat (FLEISCHHAUER,

J. pr. [2] 47, 391). Der abgesogene, mit absolutem Aether gewaschene Niederschlag wird durch (1 Mol.) verdünnter Essigsäure zerlegt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, in Säuren und Alkalien. Wird von Essigsäureanhydrid bei 150° nicht angegriffen. Koncentrirte HCl spaltet NH_3 und Oxalsäure ab. Alkoholisches NH_3 erzeugt einen pulverigen sublimirbaren Niederschlag $C_6H_7N_3O_2$.

Verbindung $C_8H_8N_2O = CH_3.CO.C(CN):C(CH_3).CH_2.CN$ (?). *B.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Diacetonitril mit 10 Thln. Wasser (Holtzwart, *J. pr.* [2] 39, 239). $2C_4H_6N_2 + H_2O = C_8H_8N_2O + 2NH_3$. — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 230°. Liefert mit PCl_5 den Körper $C_4H_6N_2$, der bei 174—175° schmilzt.

Identisch mit der Verbindung s. S. 1223.

Substitutionsprodukte des Acetonitrils. **Chloracetonitril** $C_2H_2ClN = CH_2Cl.CN$. *B.* Aus Chloracetamid und P_2O_5 (Bisschopinck, *B.* 6, 732). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 123—124°; spec. Gew. = 1,204 bei 11,2°. Siedet nicht unzersetzt bei 126—127°; spec. Gew. = 1,193 bei 20° (Engler, *B.* 6, 1003).

$C_2H_2ClN.2AlCl_3$. Krystalle. Schmilzt gegen 38° (Genvresse, *Bl.* 49, 342). Sehr leicht löslich in Benzol. Wasser wirkt heftig ein und spaltet Dichloracetonitril ab.

Dichloracetonitril $C_2HCl_2N = CHCl_2.CN$. Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 1,374 bei 11,4° (Bisschopinck, *B.* 6, 732). — Absorbirt trocknes Salzsäuregas unter Bildung eines sehr unbeständigen, in Nadeln krystallisirenden Additionsproduktes $C_2HCl_2N.HCl$ (Weddige, M. Körner, *J. pr.* [2] 31, 176). Dasselbe schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung und ist unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig (Tscherwen, *J. pr.* [2] 46, 148). Wird dasselbe, im Rohr, auf 130—140° erhitzt, so zerfällt es in HCl und ein polymeres Dichloracetonitril $(C_2HCl_2N)_2$, das, aus Alkohol, in diamantglänzenden Prismen krystallisirt, bei 69—70° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber schwer in Wasser löst. — $C_2HCl_2N.HBr$ (Tscherwen).

Trichloracetonitril $C_2Cl_3N = CCl_3.CN$. *B.* Aus Trichloracetamid und P_2O_5 (Bisschopinck, *B.* 6, 732). Durch Chloriren von Acetonitril in Gegenwart von Jod (Beckurts, *B.* 9, 1594). — Flüssig; Siedep.: 83—84°; spec. Gew. = 1,439 bei 12,2° (Bissch.). Wird durch HBr-Gas leicht polymerisirt. Liefert mit Natriumalkoholaten, z. B. mit $C_2H_5O.Na$, zunächst das Nitril einer zweifach gechlorten Glykolsäure $C_2H_5O.CCl_2.CN$. Aus diesem entstehen dann, durch weitere Behandlung mit $C_2H_5O.Na$, unter Druck, die Nitrile $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$, resp. $(C_2H_5O)_3.C.CN$. — $C_2Cl_3N.2AlCl_3$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Benzol (Genvresse, *Bl.* 49, 343).

Polymeres Nitril (Perchlortrimethylkyanidin) $(CCl_3.CN)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des polymeren Cyanameisensäureesters $(CN.CO_2.C_2H_5)_x$ mit 2 Thln. PCl_5 (1 Mol. auf 1 Mol. $C_4H_5NO_2$) entsteht zunächst ein Cyanameisensäurechlorid. Wird das Rohprodukt mit dem gleichen Gewicht PCl_5, im Rohr, zwölf Stunden lang auf 150—155° erhitzt, so resultirt das Nitril $(CCl_3.CN)_3$ (Weddige, *J. pr.* [2] 33, 77). Entsteht leichter bei $1^1/_2$tägigem Stehen von Trichloracetonitril, das mit HBr-Gas gesättigt ist (Tscherwen, *J. pr.* [2] 46, 143). — Grofse Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak, in Chloroform und das Amid $C_5H_2Cl_6N_4$; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110° entstehen $CHCl_3$ und das Amid $C_4H_4Cl_3N_5$. Mit wässerigem Ammoniak entsteht bei 120° Diamidocyanursäure $C_3H_5N_5O$. Ebenso erzeugt Methylamin die Derivate $C_5HCl_6N_4(CH_3)$, $C_4H_2Cl_3N_5(CH_3)_2$ und $C_3H_3N_5O(CH_3)_2$. Kalilauge wirkt erst beim Kochen ein und erzeugt dann Chloroform und Cyanursäure. Verdünnte Salzsäure ist selbst bei 170° ohne Wirkung. Koncentrirte Salzsäure spaltet bei 200° NH_3 ab.

Aminodimethylkyanidin $C_5H_8N_4 = (CN)_3(CH_3)_2.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine siedende, mit wenig NH_3 versetzte Lösung von 10 g Aminoperchlordimethylkyanidin in 300 g absol. Alkohols (Tscherwen, *J. pr.* [2] 46, 147). — Sublimirt in glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Aminoperchlordimethylkyanidin $C_5H_2Cl_6N_4 = NH_2.(CN)_3(CCl_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von polymerem Trichloracetonitril in alkoholischem Ammoniak (Weddige, *J. pr.* [2] 33, 81). $(CCl_3.CN)_3 + NH_3 = C_5H_2Cl_6N_4 + CHCl_3$. Man verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol (von 98%) um. — Grofse, flache Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Indifferent. Löst sich, beim Kochen mit Kali, unter Bildung von $CHCl_3$ und Ammelid (?). Wird von konc. HCl bei 100° in NH_3, $CHCl_3$ und Dioxyperchlormethylkyanidin $C_4H_2Cl_3N_3O_2$ zerlegt. Beim Behandeln mit Zinkstaub (und Alkohol) entsteht Aminodimethylkyanidin.

Methylderivat $C_6H_4Cl_6N_4 = (NH.CH_3).(CN)_3(CCl_3)_2$. *B.* Beim Verdunsten von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 87). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol.

Dioxyperchlormethylkyanidin $C_4H_2Cl_3N_3O_2 = (CN)_3CCl_3(OH)_2$. *B.* Bei 12- bis 15stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von Aminoperchlordimethylkyanidin mit konc. HCl (TSCHERWEN, *J. pr.* [2] 46, 145). $C_5H_2Cl_6N_4 + 2H_2O = C_4H_2Cl_3N_3O_2 + NH_3 + CHCl_3$. — Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diaminoperchlormethylkyanidin $C_4H_4Cl_3N_5 = (NH_2)_2(CN)_3.CCl_3$. *B.* Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Ammoniak auf 105—110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 82). Man verdunstet den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Krystallisirt (aus Alkohol) mit Alkohol in langen, diamantglänzenden, doppelten Pyramiden oder ohne Alkohol in kurzen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 235—236°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Schwache Base. Beim Verdunsten des salzsauren Salzes mit wässerigem Ammoniak entsteht etwas Diamidocyanursäure. — $C_4H_4Cl_3N_5.HCl + 2H_2O$. Große, perlmutterglänzende Blätter.

Methylderivat $C_5H_6Cl_3N_5 = (CN)_3(NH_2)(NH.CH_3).CCl_3$. *B.* Durch Erhitzen von Aminodiperchlormethylkyanidin mit alkoholischem Methylamin oder des Methylderivates $C_6H_4Cl_6N_4$ mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 88). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 153—155°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser.

Dimethylderivat $C_6H_8Cl_3N_5 = (CN)_3(NH.CH_3)_2.CCl_3$. *B.* Durch Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Methylamin auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 88). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren.

Bromacetonitril $C_2H_2BrN = CH_2Br.CN$. *B.* Aus Jodacetonitril und Bromwasser (HENRY, *Bl.* 47, 400). — Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 1,771.

Brom vereinigt sich mit Acetonitril zu $CH_3.CN.2Br = CH_2Br.CN.HBr$ (S. 1454). Löst man diese Verbindung in Alkohol und fügt Wasser hinzu, so scheiden sich, nach einiger Zeit, Nadeln des Amids $(C_2H_2BrO)_2NH$ ab, das bei 98° schmilzt (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

Dibromacetonitril $C_2HBr_2N = CHBr_2.CN$. *B.* Eine wässerige Lösung von Cyanessigsäure wird, durch Brom, zersetzt in CO_2, NH_4Br, $CHBr_3$ und Dibromacetonitril (HOFF, *B.* 7, 1571). — Krystalle. Schmelzp.: 142°.

Tribromacetonitril $C_2Br_3N = CBr_3.CN$. *B.* Durch Destillation von Tribromacetamid mit P_2O_5 (BROCHE, *J. pr.* [2] 47, 304). — Rothes Oel. Siedep.: 170°. Bei anhaltendem Einleiten von trocknem HCl-Gas entsteht trimolekulares Tribromacetonitril.

Trimolekulares Tribromacetonitril $C_6Br_9N_3 = [CBr_3.CN]_3$. *B.* Beim Stehen von, mit trocknem HCl-Gas gesättigtem, Tribromacetonitril (BROCHE, *J. pr.* [2] 47, 304). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°.

Jodacetonitril $C_2H_2JN = CH_2J.CN$. *B.* Aus Chloracetonitril und alkoholischem KJ (HENRY, *Bl.* 47, 400; SCHOLL, *Privatmitth.*). — Oel. Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 2,3065 (H.). Siedet nicht unzersetzt bei 182—184° bei 720 mm; 76—77° bei 12 mm (SCH.). Der Dampf reizt zu Thränen.

Verbindung $C_4H_2N_4O_3 = \frac{CH_3.C\ .\ C.CH_3}{CH_3.\ddot{C}.O.\dot{N}}$ (?). *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_3H_2N_2O$ (?), beim allmählichen Eintragen von 46 g $AgNO_2$, vermischt mit 46 g Sand, in ein erwärmtes Gemisch aus 50 g Jodacetonitril und 50 g Benzol (SCHOLL, *Privatmitth.*) Man verdunstet die abfiltrirte Lösung im Wasserbade und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. — Dickes Oel. Siedep.: 160—162° bei 12 mm. Beim Erhitzen mit konc. HCl entstehen NH_4Cl, Oxalsäure und wenig $NH_3O.HCl$. Mit alkoholischem Natron wird $NaNO_2$ abgespalten. Bei langem Kochen mit Wasser entsteht ein **Körper** $C_3H_2N_2O$ (?). (Schmelzp.: 72—73°).

Oximidoacetonitril-Acetat $C_4H_4N_2O_2 = CN.CH:N.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Schmelzen des Diacetats der labilen Dioximidopropionsäure oder beim Erhitzen der stabilen Dioximidopropionsäure mit Essigsäureanhydrid (SÖDERBAUM, *B.* 25, 912). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°.

Knallsäure $C_2H_2N_2O_2 = \frac{C:N.OH}{\ddot{C}:N.OH}$ (?) (LIEBIG, *A. ch.* [2] 24, 294). Der Ausgangspunkt der knallsauren Salze ist das Knallquecksilber $C_2HgN_2O_2$, das eine ausgedehnte

Anwendung findet. Lässt man auf, unter absolutem Aether befindliches, trockenes Knallquecksilber, trockenes Salzsäuregas einwirken, so entsteht wahrscheinlich die höchst unbeständige, freie Knallsäure. Dieselbe entwickelt mit Natronlauge NH_3. Schüttelt man die ätherische Lösung der freien Knallsäure mit Ammoniak, so resultiren Isofulminursäure, Fulminuramid u. a. Körper (EHRENBERG). Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus Knallnatrium freie Knallsäure aus, welche der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Bleibt die saure Flüssigkeit aber nur zehn Minuten stehen, so ist die Knallsäure in Metafulminursäure und Isocyanilsäure zerfallen (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 481).

Knallnatrium $Na_2.C_2N_2O_2 + 2H_2O$. *D.* Man behandelt, in Wasser vertheiltes, Knallquecksilber mit (2 At.) Natriumamalgam und verdunstet die resultirende Lösung auf Uhrgläsern über CaO und H_2SO_4 (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 231). — Glänzende Prismen, die durch Reiben oder Erhitzen äufserst heftig explodiren. Aeufserst leicht zersetzbar. Liefert bei der Oxydation durch H_2O_2: NH_3, CO_2 und HCN.

Knallzink $Zn.C_2N_2O_2$. *B.* 1 Thl. Knallquecksilber, 2 Thle. Zink und Wasser bleiben in der Kälte stehen. — Rhombische Tafeln (E. DAVY, *Berz. Jahresb.* 12, 120). — $C_2ZnN_2O_2$. $C_2BaN_2O_2$. *B.* Aus Knallzink und Barytwasser. Schwefelsäure fällt den Baryt aus, und in Lösung bleibt saures Knallzink $(C_2HN_2O_2)Zn$, das sich direkt mit Metalloxyden zu Doppelsalzen vereinigt (DAVY; FEHLING, *A.* 27, 130).

Knallquecksilber $C_2HgN_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Alkohol (HOWARD, *Gilbert's Ann.* 37, 75 [1800]. $C_2H_5.OH + Hg(NO_3)_2 + N_2O_3 = C_2HgN_2O_2 + 2HNO_3 + 2H_2O$. Die Zusammenstellung des Knallquecksilbers wurde von LIEBIG ermittelt. — *D.* Man löst 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und giefst die noch etwa 70° warme Lösung allmählich und unter Umschütteln in 550 g Alkohol (von 98,5%). Nach Beendigung der Reaktion fällt man mit 1 l Wasser (BECKMANN, *B.* 19, 993; LOBRY, *B.* 19, 1370. Das ausgeschiedene Knallquecksilber wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 284). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCN lösen und die Lösung durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, *B.* 9, 787). — Krystallisirt (aus Alkohol) in mikroskopischen Oktaëdern, aus Wasser in Nadeln von der Formel $C_2N_2HgO_2 + {}^1/_2H_2O$ (SCHISCHKOW, *A.* 97, 54). Spec. Gew. des wasserfreien Knallquecksilbers = 4,42 (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [5] 21, 569). Sehr wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heifsem. Explodirt durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen und beim Uebergiefsen mit koncentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen im geschlossenen Raum erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 = Hg + N_2 + 2CO$. 284 g (1 Mol.) des Salzes entwickelt hierbei 116,000 Cal. (bei konstantem Volumen) (BERTHELOT, VIEILLE). Kalilauge scheidet, beim Kochen, Quecksilberoxyd ab. Beim Kochen mit Wasser und Zink oder Kupfer wird Quecksilber gefällt und Knallzink oder Knallkupfer gebildet. Chlor zu, unter Wasser befindlichem, Knallquecksilber geleitet, erzeugt CNCl, $HgCl_2$, Chlorpikrin (KEKULÉ, *A.* 101, 206) u. A. (HOLLEMANN, *R.* 10, 80); mit Brom erhält man Dibromnitroacetonitril. Beim Kochen mit KCl, NH_4Cl oder NaCl entsteht fulminursaures Salz. Auch bei (achtstündigem) Kochen von Knallquecksilber mit Wasser entsteht fulminursaures Quecksilber, neben HgO und CO_2. Zerfällt durch Schwefelwasserstoff (und Wasser) nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 + 2H_2S = NH_4.SCN + HgS + CO_2$ (KEKULÉ, *A.* 101, 209). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff zu, unter Aether befindlichem, Knallquecksilber, so entstehen HgS, das Amid der Nitrothioessigsäure $CH_2(NO_2).CS.NH_2$ und daneben Oxalsäure und $NH_4.SCN$. Knallkupfer, in Gegenwart von NH_3, mit H_2S behandelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (GLADSTONE, *A.* 66, 1). Ammoniak löst bei 30—35° 4 Thle. Knallquecksilber; bei 60—70° tritt Zerlegung in HgO, Harnstoff, Guanidin und Fulmitriguanurat ein. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 70° in Röhren entsteht daneben Fulmitetraguanurat. Alkoholisches Ammoniak bildet bei 80°, im Rohr, fulminursaures Salz und Ammoniumcarbonat (STEINER, *B.* 8, 520, 1177; 9, 781). Beim Eintragen von Knallquecksilber in koncentrirte Salzsäure entweicht CO_2, aber nur wenig Blausäure, es wird Kalomel gefällt, und die Lösung hält 2 Mol. Hydroxylamin (STEINER, *B.* 16, 1484, 2419), aber kein Ammoniak (CARSTANJEN, EHRENBERG, *J. pr.* [2] 25, 232). Ebenso wirkt HBr. Kalte, wässerige Salzsäure wirkt glatt nach der Gleichung: $C_2HgN_2O_2 + 2HCl + 4H_2O = 2CH_2O_2 + 2NH_3O + HgCl_2$ (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 45, 17; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 41). In koncentrirter Jodwasserstoffsäure löst sich Knallquecksilber, unter Entwickelung von CO_2; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Jod aus, und die Lösung hält Ammoniak. Verdünnte Schwefelsäure (1:5) wirkt erst in der Wärme ein und liefert dann CO_2, NH_3, $NH_2(OH)$, Hg_2SO_4 und oxalsaures Quecksilberoxydul (EHRENBERG; CARSTANJEN). Nach DIVERS und KAWAKITA entsteht bei der Zersetzung von Knallquecksilber durch verdünnte Schwefelsäure keine Oxalsäure, auch nicht bei der Zersetzung des Knallquecksilbers durch H_2S (D., K., S., 47, 77). In koncentrirter Blausäure löst sich Knallquecksilber reichlich und ohne Gasentwickelung; die Lösung liefert, beim Verdunsten, $Hg(CN)_2$. Wässerige Rhodanwasserstoffsäure wirkt auf Knallquecksilber nach der Gleichung: $C_2HgN_2O_2$

$+ 4HSCN + 2H_2O = 2CO_2 + Hg(SCN)_2 + 2NH_4.SCN$ (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 62). Rhodanammonium wirkt auf Knallquecksilber dem Chlorammonium analog (EHRENBERG). $2C_2HgN_2O_2 + 2H_2O + 2NH_4.SCN = C_3H_2N_3O_3.NH_4 + Hg(SCN)_2 + HgO + CO_2 + 4NH_3$. Benzoylchlorid erzeugt, schon in der Kälte, ab-Dibenzoylharnstoff (HOLLEMANN, *Rec.* 10, 70). Acetylchlorid wirkt lebhaft ein und erzeugt Acetylisocyansäure, $HgCl_2$, wenig HCN, Acetylharnstoff und ab-Diacetylharnstoff (SCHOLL, *B.* 23, 3509). Mit Zn und H_2SO_4, Sn und HCl oder Zinkstaub und NH_3 tritt Zerlegung ein, unter Bildung von CO_2 und NH_3. Natriumamalgam erzeugt Knallnatrium. Die Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumamalgam auf Knallquecksilber giebt, auf Zusatz eines Gemisches von Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung, anfangs einen braunen Niederschlag. Die Lösung hält Eisen, wird aber durch $(NH_4)_2S$ nicht gefällt; Eisenchlorid bewirkt darin eine intensiv violettrothe Färbung. Setzt man mehr FeO- und Fe_2O_3-Lösung zum ursprünglichen Produkt, so wird die Lösung dunkelviolettroth, scheidet dann ein dunkelbraunes Pulver aus, entwickelt CO_2 und NH_3 und enthält nun Nitroprussidnatrium (C., E.). Aethyljodid wirkt auf Knallquecksilber ein unter Bildung von HgJ_2. Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Aethylsulfid (oder CS_2) und Wasser (oder Alkohol), im Rohr auf 100°, entstehen fulminursaures Ammoniak und Quecksilber, sowie HgS. Trägt man Knallquecksilber in eine warme koncentrirte Lösung von Thioharnstoff ein, so entstehen CO_2, HgS, $Hg(SCN)_2$ und Harnstoff (SCHOLVIEN). Anilin und Knallquecksilber siehe Anilin.

Verbindungen des Knallquecksilbers (STEINER, *B.* 9, 786). $2C_2HgN_2O_2.KJ$. Blättchen; in Wasser unlöslich (SCHISCHKOW). — $C_2HgN_2O_2 + KCN$. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Verdünnte Mineralsäuren fällen freies Knallquecksilber. — $C_2HgN_2O_2.KSCN$. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Wird beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zum Theil in seine Komponenten zerlegt.

Doppelsalz mit Knallnatrium $Na_2.C_2N_2O_2 + Hg.C_2N_2O_2 + 4H_2O$. Entsteht durch Zusammenbringen der Komponenten oder bei der Einwirkung von (1 Atom) Natrium auf, in Wasser vertheiltes, Knallquecksilber (EHRENBERG). — Grofse Blätter. Leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird, durch wenig HCl, Knallquecksilber gefällt; die Lösung hält NH_3, NH_3O und HCN.

Verbindung $C_2H_2Hg_3N_2O_8 = C_2H_2.2HgO.Hg(NO_3)_2$ (?). *B.* Entsteht, statt Knallquecksilber, wenn eine kalte Lösung von Quecksilbernitrat, die frei von salpetrigen Dämpfen ist, mit Alkohol erhitzt wird (COWPER, *Soc.* 39, 242). — *D.* 1 Thl. Quecksilber wird in 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,30) gelöst. Zu der nach einigen Tagen farblos gewordenen Lösung giebt man 12 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,80) und erwärmt bis zum Erscheinen eines Niederschlages. Dann lässt man erkalten, filtrirt nach einigen Stunden und wäscht den Niederschlag mit Alkohol und hierauf mit Wasser. — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln; bei langsamer Bildung, in der Kälte, entstehen federförmige Krystalle. Explodirt bei raschem Erhitzen bei 129—130°; zersetzt sich ruhig bei sehr langsamem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sehr leicht löslich in HCl, aber unter Zersetzung; löst sich unzersetzt in heifser, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,42 und 4 Vol. H_2O) und krystallisirt beim Erkalten aus. Scheidet, beim Behandeln mit wässerigem Schwefelwasserstoff, HgS und eine merkaptanartige Verbindung aus. Beim Zerlegen mit H_2S, in Gegenwart von absolutem Alkohol, wird nahezu reines Quecksilbersulfid gebildet, und ganz reines HgS fällt aus der salzsauren Lösung aus. Beim Digeriren mit (2 Mol.) Aetzkali geht Salpetersäure in Lösung, und es hinterbleibt ein Niederschlag $C_2H_2.3HgO.H_2O$, der etwa bei 115—120° Wasser zu verlieren anfängt, unter Schwärzung. Durch mehrtägiges Stehen mit einer Lösung von Kaliumoxalat wandelt sich der ursprüngliche Körper in eine Verbindung $C_2H_2.2HgO.HgC_2O_4$ um. Beim Erwärmen mit Alkohol und Salpetersäure liefert der Körper $C_2H_2.2HgO.Hg(NO_3)_2$ Knallquecksilber.

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$. *D.* 1 Thl. Silber wird in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) gelöst und die Lösung in 20 Thln. Weingeist (85—90%) gegossen (*Grh.* 2, 348). — Kleine Nadeln, löslich in 36 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 4, 111), wenig in kaltem, leicht in Ammoniak. Noch explosiver als das Quecksilbersalz. Durch Chloralkalien wird nur die Hälfte des Silbers als AgCl gefällt, Salzsäure fällt jedoch alles Silber unter totaler Zerlegung des Knallsäuremoleküls (GAY-LUSSAC, LIEBIG, *A. ch.* [2] 25, 285). Beim Behandeln von Knallsilber mit rauchender Salzsäure zerfallen nur drei Viertel desselben in Hydroxylamin und Ameisensäure (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 45, 15). Die Einwirkung ist eine heftige; gleichzeitig werden kleine Mengen CO_2, NH_3 und HCN gebildet (D., K., *Soc.* 47, 69). Wendet man schwächere Salzsäure an, so entsteht so gut wie gar kein Ammoniak; gleichzeitig wird mehr NH_3O und Ameisensäure gebildet. — $C_2AgNaN_2O_2$. Kleine Blättchen. — $C_2AgKN_2O_2$. *D.* Durch Kochen von

Knallsilber mit (1 Mol.) KCl. — Weifse, längliche Blätter, löslich in 8 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $C_2AgHN_2O_2$ fällt aus der wässerigen Lösung des Silberkaliumdoppelsalzes, auf Zusatz von koncentrirter Salpetersäure, pulverig nieder (LIEBIG).

Fulminursäure (**Isocyanursäure**) $C_3H_3N_3O_3$ = OH.N:C$<^{O.C:NH}_{O.\dot{C}:NH}$ = NH_2.CO. $CH(NO_2)$.CN (?). *B.* Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor- (oder Jod-)alkalien (SCHISCHKOW, *A.* 97, 53; 101, 213; LIEBIG, *A.* 95, 282). Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 80° (STEINER, *B.* 9, 781). Bei der Einwirkung von KCl oder KJ auf Knallsilber entsteht kein fulminursaures Salz (SCHISCHKOW). Bei längerem Kochen von Knallquecksilber mit Wasser (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 98).

Die freie Fulminursäure erhält man aus dem Blei- oder Silbersalze mit H_2S, als eine undeutlich krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen Prismen. Sie verpufft bei 145°, zerlegt kohlensaure Salze und zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in NH_3, CO_2 und Oxalsäure. Ebenso, aber schwieriger, wirken Alkalien (STEINER, *B.* 5, 381). Beim Kochen von fulminursaurem Silber mit koncentrirter Salzsäure spaltet sich ein Atom Stickstoff als Hydroxylamin ab (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 99). Beim Glühen mit Natronkalk entweichen nur zwei Drittel des Stickstoffs als NH_3. Liefert, mit Alkohol und HCl, die Verbindung $C_4H_6NO_5.C_2H_5$ (s. S. 1460). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Aether suspendirtes, Silberfulminurat entsteht Chlorfulminursäure; in derselben Weise entsteht mit Brom Bromfulminursäure. Chlorkalk bildet Chlorpikrin; mit Bromwasser erhält man Dibromnitroaceto nitril. Schwefelsäure erzeugt Nitroacetonitril, Salpeterschwefelsäure: Trinitroacetonitril. Das Quecksilbersalz liefert mit Benzoylchlorid einen Körper, der beim Behandeln mit Wasser, unter CO_2-Entwickelung, in s-Dibenzoylharnstoff übergeht; das Kaliumsalz liefert mit C_6H_5.COCl bei 100° einen bei 197°, unter Zersetzung, schmelzenden Körper (HOLLEMAN, *B.* 23, 3001). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit C_2H_5J, unter Druck, entstehen Fulminursäure-Aethylester und Fulminursäure-N-Aethyläther. Einbasische Säure.

Salze: STEINER. — $NH_4.C_3H_2N_3O_3$. *D.* 60—70 g feuchtes Knallquecksilber werden mit 700—800 ccm H_2O und 60 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung gekocht. Man fällt dann mit Ammoniak aus, filtrirt und dampft ein (LIEBIG). — Monokline Prismen, in kaltem Wasser etwas löslicher als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. — Verbindungen mit Quecksilberrhodanid. $2C_3H_2N_3O_3.NH_4 + 3Hg(SCN)_2$. *B.* Beim Eintragen von Knallquecksilber in eine auf 60° erwärmte Lösung von 1 Thl. Rhodanammonium in 6 Thln. Wasser (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 64). Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zum Syrup. — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Krystallisirt man dieses Salz aus Wasser um, so bleibt Quecksilberrhodanid ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt das bei 161° schmelzende Salz $C_3H_2N_3O_3.NH_4 + Hg(SCN)_2$. Auch dieses Salz zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in $Hg(SCN)_2$ und das bei 156° schmelzende Salz $3C_3H_2N_3O_3.NH_4 + 2Hg(SCN)_2$. — $K.C_3H_2N_3O_3$. *D.* In eine konzentrirte kochende Lösung von 1 Thl. KCl werden allmählich 2 Thle. feuchtes Knallquecksilber eingetragen. Man filtrirt kochend heifs und zerlegt den beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag durch H_2S (SCHISCHKOW). — Monokline Säulen, löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Verpufft erst über 225°. — $Mg(C_3H_2N_3O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol (ST.). — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen (L.). — $Zn(C_3H_2N_3O_3)_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (ST.). — $Hg(C_3H_2N_3O_3)_2$. Krystallpulver (ST.). — $Hg(C_3H_2N_3O_3)_2.HgO$. Unlöslich (ST.). — $Pb(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Lange, breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (ST.). — $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Rhomben (ST.). — Cuprammoniumsalz (charakteristisch) $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2.4NH_3$. *B.* Beim Kochen von Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Dunkelblaue Prismen, sehr schwer löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Lange, sehr dünne, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem (L.).

Aethylester $C_5H_7N_3O_3 = C_3H_2N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem N-Aethyläther (SEIDEL, *B.* 25, 2756), aus dem Silbersalze und C_2H_5J bei 85°, im Rohre (SEIDEL, *B.* 25, 431). — Blätter. Schmelzp.: 133°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Aethyljodid, Ligroïn und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Aceton. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol entweicht Aldehyd, und es entsteht Desoxyfulminursäure $C_3H_3N_3O_2$.

N-Aethyläther $C_5H_7N_3O_3 + H_2O = C_3H_2N_3O_3.C_2H_5 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Fulminursäure-Aethylester, bei längerem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von (10 g) fulminursaurem Silber mit (1 Mol.) C_2H_5J (SEIDEL, *B.* 25, 2756). Man krystallisirt das Produkt aus Wasser um. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155°. Beim Erhitzen mit trockenem NH_3 entsteht Fulminursäureamid.

Fulminursäureamid $C_3H_4N_4O_3 = C_2H_2N_3O_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Fulminursäure-N-Aethyläther mit trocknem NH_3, gelöst in $CHCl_3$ (SEIDEL, *B.* 25, 2757). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 250°, unter Zersetzung. Löst sich in 330 Thln. siedenden Wassers. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Desoxyfulminursäure $C_3H_3N_3O_2 + H_2O$. Beim Kochen von Fulminursäure-Aethylester mit Wasser oder Alkohol (SEIDEL, *B.* 25, 432, 2757). — Nadeln. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl, auf 120° in CO_2, NH_4Cl und $NH_3O.HCl$. — $Ag.C_3H_2N_3O_2$. Niederschlag.

Ester $C_6H_{11}NO_5 = C_4H_6NO_5.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Kaliumfulminurat und Alkohol (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 106; vgl. SCHISCHKOW, *A.* 97, 61). Man destillirt die vom KCl abfiltrirte Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Oel. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Nicht destillirbar. Etwas löslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit NH_3 und Alkoholbasen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung. — $C_6H_{11}NO_5.NH_3$. *B.* Wird durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Esters mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen gefällt (EHRENBERG). Schmilzt bei 152° und verliert einige Grade darüber NH_3. Leicht löslich in Wasser. Säuren spalten in NH_3 und den Ester $C_4H_6NO_5.C_2H_5$. — Verbindung mit Anilin $C_4H_6NO_5.C_2H_5 + C_6H_5.NH_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Aether) (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 108). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Chlorfulminursäure $C_3H_2ClN_3O_3$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor zu, unter trocknem Aether befindlichem, fulminursaurem Silber (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 111). Man verdunstet die ätherische Lösung an der Luft und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ um. — Derbe Spiefse (aus $CHCl_3$). Unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Durch Alkalien oder Säuren wird leicht HCl abgespalten. — $Ag.C_3HClN_3O_3$. Wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit (1 Mol.) $AgNO_3$. Wendet man überschüssige Silberlösung an, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag $Ag_2.C_3ClN_3O_3$.

Bromfulminursäure $C_3H_2BrN_3O_3$. *B.* Wie die Chlorfulminursäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 114). — Feine Blättchen (aus $CHCl_3$). Unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn, etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Gegen Wasser beständiger als Chlorfulminursäure. — $Ag.C_3HBrN_3O_3$. Niederschlag.

Isofulminursäure $C_3H_3N_3O_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von NH_3 auf freie (?) Knallsäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 55). — *D.* Man leitet, bei 0°, trocknes Salzsäuregas über trocknes Knallquecksilber, das mit absolutem Aether überschichtet ist, und giefst dann die ätherische Lösung allmählich in überschüssiges wässeriges Ammoniak. Die wässerige Schicht wird abgehoben, filtrirt und an der Luft verdunstet. Hierbei scheidet sich Fulminuramid aus. Das Filtrat davon wird durch Kochen vom meisten NH_3 befreit und nach dem Erkalten filtrirt. Auf dem Filter bleibt Knallquecksilber, das Filtrat übersättigt man mit verd. H_2SO_4 und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherischen Auszüge und wäscht den Rückstand mit kaltem Aether, wodurch eine Säure entfernt wird, deren Ammoniaksalz $C_3H_3N_4O_3.NH_4$ (?) krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und von Eisenchlorid tiefblutroth bis braunroth gefärbt wird. Die freie Isofulminursäure löst man in absolutem Alkohol und fällt aus der Lösung, durch absoluten Aether, Salmiak aus. Das Filtrat vom Salmiak wird verdunstet und die ausgeschiedene Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Absaugen gereinigt. — Pulver. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung keinen Niederschlag. — $NH_4.\bar{A}$. Pulver. In Wasser äufserst leicht löslich, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Tafeln. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in 100 Thln. kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln.

Fulminuramid (?) $C_3H_4N_4O_2$. *B.* und *D.* s. Isofulminursäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 48). Die ausgeschiedene Substanz wird aus heifsem Wasser, unter Zusatz von etwas H_2SO_4, umkrystallisirt. — Sehr lange, feine Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Löst sich leicht in Natronlauge; beim Kochen damit wird NH_3 entwickelt. Lässt sich unzersetzt mit Salzsäure abdampfen. — $(C_3H_4N_4O_2)_2.CuO.2NH_3$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösung von Fulminuramid mit ammoniakalischer Kupferlösung. — $(C_3H_4N_4O_2)_2.AgNO_3$. Feine, lange Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heifsem. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Metafulminursäure (**Isocyanursäure**) $C_3H_3N_3O_3 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben Isocyanilsäure, beim Behandeln von Knallnatrium mit verd. H_2SO_4 (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 464). — *D.* Man übergiefst je 200 g Knallquecksilber mit 800 g H_2O und schüttelt mit Natriumamalgam, bis in der Lösung kein Hg mehr nachweisbar ist. Dann versetzt man je 250 ccm der wässerigen Lösung, unter Abkühlen, allmählich mit 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O). Man schüttelt sofort mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug bei höchstens 30° im Luftstrom. Beim Erkalten krystallisirt Metafulminursäure aus, während Isocyanilsäure gelöst bleibt. — Nadeln. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether. Zersetzt sich, beim Aufbewahren, ziemlich bald unter Abgabe von HCN. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; erhitzt man mit Wasser auf 130°, so entstehen blos CO_2 und NH_3. Verliert über H_2SO_4 sehr langsam das Krystallwasser, krystallisirt aber aus absolutem Aether wasserfrei aus. Die wasserfreie Säure explodirt äufserst heftig bei 106°; sie löst sich leicht in Alkohol, aber schwer in Aether. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Koncentrirte Kalilauge scheidet rasch NH_3 ab. Wandelt sich, bei mehrmonatlichem Stehen, in β-Isofulminursäure um. — Salze: SCHOLVIEN. — $NH_4.C_3H_2N_3O_3$. Scheidet sich in kleinen, glänzenden Krystallen aus beim Stehen der wässerigen Lösung des Diammoniumsalzes. — $(NH_4)_2.C_3HN_3O_3$. Citronengelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich rasch. — Methylaminsalz $(NH_2.CH_3)_2.C_3H_3N_3O_3$. Kleine, gelbe Nadeln. — $K_3.C_3N_3O_3$. Gelb. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_3HN_3O_3 + H_2O$. Citronengelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer wässerigen Lösung der Säure mit Bleizucker. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ag_2.C_3HN_3O_3 + H_2O$. Zinnoberrother, gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Wird beim Trocknen pulverig. Explodirt heftig beim Reiben und beim Erhitzen auf 86°.

β-Isofulminursäure $C_3H_3N_3O_3 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Bei längerem Aufbewahren der trockenen Metafulminursäure (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 474). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heifsem Wasser um. — Kleine, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt (wasserhaltig) bei 188°; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 196° unter Zersetzung. Löst sich bei 10° in 32 Thln. Wasser und bei 15° in 15,2 Thln. Alkohol (von 95%). — Salze: SCHOLVIEN. — $NH_4.C_3H_2N_3O_3$. Wird durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure in Nadeln erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2$. Mikroskopische Tafeln. — $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem in kleinen Nadeln.

Isocyanilsäure CNHO. *B.* und *D.* siehe Metafulminursäure (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 476). Die ätherische Mutterlauge von der Darstellung der Metafulminursäure wird mit etwas Wasser versetzt und an der Luft verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt mit warmem Wasser (erst von 50°, dann von 80° und schliefslich von 100°) ausgezogen. Die auskrystallisirte Säure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Verpufft nicht beim Erhitzen. Löslich bei 20° in 400 Thln. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Krystallisirt unverändert aus konzentrirter Salzsäure. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch $AgNO_3$, $CuSO_4$, Bleizucker. Beim Kochen mit konzentrirter Kalilauge färbt sich die Lösung intensiv rothviolett, und durch Alkohol wird ein rothviolettes Salz niedergeschlagen, dass (in Wasser gelöst) mit Bleizucker einen hellrothvioletten Niederschlag $Pb_5.C_5H_4N_4O_6$ liefert, der beim Erhitzen heftig explodirt.

Nitroacetonitril $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2).CN$. *B.* Beim Erwärmen von fulminursaurem Ammoniak mit 5—6 Thln. Schwefelsäure entweicht leicht flüchtiges Nitroacetonitril, das krystallisirt, etwas über 40° schmilzt, in Wasser ölige Tropfen bildet und sich leicht in Alkohol löst (STEINER, *B.* 9, 782). — Bleibt das Gemenge von fulminursaurem Ammoniak und H_2SO_4 längere Zeit stehen, so wird durch Wasser ein (polymeres) Nitroacetonitril gefällt. Dasselbe krystallisirt; ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in kochendem Wasser. Es wird von koncentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure unverändert gelöst. Reagirt sauer, schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, unter Entwickelung von NH_3 und CO_2. Einbasische Säure. Aus der wässerigen Lösung fällt Quecksilbernitrat flockiges $Hg(C_2HN_2O_2)_2$ (bei 100°).

Dinitroacetonitril $C_2HN_3O_4 = CH(NO_2)_2.CN$. *B.* Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung von Trinitroacetonitril mit trockenem H_2S entsteht das Ammoniaksalz des Dinitroacetonitrils (SCHISCHKOW, *A.* 101, 215; 119, 249; SCHISCHKOW, RÖSING, *A.* 104, 250). $C(NO_2)_3.CN + 4H_2S = CH(NO_2)_2.CN.NH_3 + 2H_2O + S_4$. Durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dinitroacetonitril als einen Syrup, aus

welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln ausscheiden. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über. Verbindet sich direkt mit Basen. — $CH(NO_2)_2.CN.NH_3$. Nadeln. Löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle $CAg(NO_2)_2.CN.NH_3$, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. — $CK(NO_2)_2.CN$ und $CAg(NO_2)_2.CN$ krystallisiren.

Trinitroacetonitril $C_2N_4O_6 = C(NO_2)_3.CN$. *B.* Fulminursaures Natron wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen (SCHISCHKOW, *A. ch.* [3] 49, 310). $C_3H_3N_3O_3 + 2HNO_3 = C_2(NO_2)_3N + CO_2 + NH_3 + H_2O$. — Campherartige Masse, sehr flüchtig. Schmelzp.: 41,5°, explodirt bei raschem Erhitzen auf 220°. Wird durch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Löst sich unverändert in Aether. Beim Kochen mit Wasser entsteht Nitroformammoniak. $C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = CO_2 + CH(NO_2)_3.NH_3$. Wird von H_2S zu Dinitroacetonitril reducirt. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril fällt Silbernitrat $C_2H_{14}N_{10}Ag_2O_{13} = C(NO_2)_3.CN.Ag_2O.2NH_3 + 2NH_4NO_3$, das (aus heißem Wasser) in gelben Nadeln krystallisirt.

Dibromnitroacetonitril $C_2Br_2N_2O_2 = \frac{BrC:N.O}{BrC:N.O}$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber oder fulminursaure Salze (KEKULÉ, *A.* 105, 281). — *D.* Brom wird zu, unter Wasser befindlichem, Knallquecksilber gegossen und dann destillirt. — Krystallisirt, aus Alkohol oder Aether, worin es leicht löslich ist. Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 50°; siedet nicht unzersetzt, kann aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden. Unzersetzt löslich in rauch. HNO_3. Wird von konc. HCl, bei 100°, allmählich zersetzt unter Bildung von HBr, Oxalsäure, $NH_3O.HCl$ und wenig NH_4Cl (SCHOLL, *Privatmitth.*).

Dijodnitroacetonitril $C_2J_2N_2O_2 = \frac{JC:N.O}{JC:N.O}$. *D.* Knallquecksilber wird mit Aether übergossen und Jod hinzugefügt (SELL, BIEDERMANN, *B.* 5, 89). — Krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp. 90—91° (SCHOLL, *Privatmitth.*). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Blausäure und Methylamin.

Fulmitriguanurat $C_6H_{11}N_9O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf 70° im zugeschmolzenen Rohr, neben Guanidin, Harnstoff und Fulmitetraguanurat (STEINER, *B.* 8, 522; 9, 784). — Lange Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt, mit verdünnter Salzsäure, bei 150° vollständig in CO_2 und NH_3. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 120° CO_2 und Guanidin. Koncentrirte Schwefelsäure liefert Nitroacetonitril. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Metalloxyden. — $C_6H_9Ag_2N_9O_3$.

Fulmitetraguanurat $C_7H_{13}N_{11}O_3 = C_6H_{11}N_9O_3 + CN.NH_2$. *B.* Aus Knallquecksilber und wässerigem Ammoniak bei 60—70°. Wird die ammoniakalische Lösung (vom Hg und HgO) abfiltrirt und verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch H_2S amorphes Fulmitetraguanurat gewonnen wird (STEINER, *B.* 8, 521). Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit HCl schwach angesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisirtes Fulmitetraguanurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

3. Propionitril (Aethylcyanid, Propannitril) $C_3H_5N = C_2H_5.CN$. *B.* Beim Glühen von äthylschwefelsauren Baryum mit KCN (PELOUZE, *A.* 10, 249). Aus Propionsäureamid und P_2O_5 (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 334). Aus CNCl und Zinkäthyl (GAL, *Z.* 1868, 252). Zinkäthyl absorbirt direkt Cyan unter Bildung von Propionitril (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* 37, 740). $Zn(C_2H_5)_2 + 4CN = 2C_2H_5.CN + Zn(CN)_2$. — *D.* Man erhitzt Aethyljodid mit reinem KCN und Alkohol auf 180°. Aethylchlorid, in dem dreifachen Gewicht Alkohol (85%) gelöst, wird mit KCN auf 100—150° erhitzt (ROSSI, *A.* 159, 79). — Die Destillation von 27 Thln. KCN mit 50 Thln. äthylschwefelsaurem Kalium liefert ein mit Alkohol verunreinigtes Propionitril. Man erhält, ausser $C_2H_5.CN$, eine bei 79° siedende Flüssigkeit $C_3H_5N.3C_2H_5.OH$, welche nicht durch Wasser, Chlorcalciumlösung oder trockene HCl zerlegt wird. Sie verbindet sich direkt mit $CaCl_2$, und diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen wieder in $CaCl_2$ und $C_3H_5N.C_2H_6O$ (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 191). — Das rohe Propionitril wird destillirt; den über 90° siedenden Antheil versetzt man mit 1/5 des Gewichtes P_2O_5 und destillirt nach eintägigem Stehen. Die Verbindung $C_3H_5N.3C_2H_6O$ wird mit konc. Kalilauge, dann 3—4 mal mit konc. $CaCl_2$-Lösung geschüttelt und dann mit festem $CaCl_2$ versetzt. Man destillirt die abgegossene Flüssigkeit aus dem Chlorcalcium-Bade und versetzt das Destillat mit 1/3 des Gewichtes P_2O_5 und destillirt nach einigen Tagen. Diese Behandlung wird nöthigenfalls wiederholt (BOUVEAULT, *thèse*, S. 8). — Aetherisch riechende Flüssigkeit, bleibt bei —68° flüssig. Siedep.: 97,08° (kor.); spec. Gew.

= 0,80101 bei 0°; = 0,79375 bei 7,36°/4°; Ausdehnungskoëfficient: Thorpe, *Soc.* 37, 205. Spec. Gew. = 0,7998 bei 4° (Gautier). Siedep.: 97—97,2° bei 757,1 mm; spec. Gew. = 0,7015 bei 97°/4° (R. Schiff, *B.* 19, 567). Molek.-Verbrennungswärme = 446,7 Cal (Berthelot, Petit, *A. ch.* [6] 17, 112). In Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Chlor wirkt auf Propionitril ein und erzeugt 2,2-Dichlorpropionitril. Brom verbindet sich bei 100° direkt mit Propionitril zu dem krystallinischen, bei 64° schmelzenden Bromid $C_2H_5.CN.Br_2 = C_2H_4Br.CN.HBr$. Die Verbindung zieht begierig Wasser an und zerfällt dabei in NH_4Br und Bis-Brompropionamid $NH(C_3H_4BrO)_2$ (Engler, *A.* 142, 65). Natrium erzeugt Kyanäthin; trägt man aber Natrium in eine ätherische Lösung von Propionitril ein, so entstehen NaCN und ein sehr unbeständiger Körper $C_3H_4NNa = CH_3.CHNa.CN$, aus welchem Wasser Dipropionitril $C_6H_{10}N_2$ abscheidet. Mit C_2H_5J liefert er Methyläthylacetonitril $CH_3.CH(C_2H_5).CN$. Wird jener Körper mit Propionitril auf 150° erhitzt, so resultirt Kyanäthin und nicht Dipropionitril. Durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Propionitril, Chlorameisensäureester und Aether entsteht α-Cyanpropionsäureester. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° entsteht Diacetopropiondiamid. Wendet man überschüssige Essigsäure an, so erhält man Triacetodiamid und Propionsäure (Gautier, *A.* 150, 189). Salzsaures Aethylcyanid liefert mit Anilin die Base $C_9H_{12}N_2$; mit Phenolnatrium entsteht eine Base $C_9H_{11}NO$(?) (Michael, Wing, *Am.* 7, 74). — $C_3H_5N.HCl = C_2H_5.CCl:NH$(?) Bildet sich bei zweimonatlichem Stehen von, mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem, Aethylcyanid. Klinorhombische(?) Krystalle. Schmelzp.: 121°. Kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden (Gautier, *A. ch.* [4] 17, 183). — $C_3H_5N.2HBr$. Schmelzp.: 50—55° (Engler, *A.* 149, 307). — $C_3H_7J_2N = C_2H_5.CN.2HJ = C_2H_5.CJ_2.NH_2$. *B.* Aus Propionitril und stark gekühlter konz. HJ (Biltz, *B.* 25, 2542). — Blättchen. — $C_3H_5N.BCl_3$. Rhombische Prismen (Gautier). — $2C_3H_5N.TiCl_4$ (Henke, *A.* 106, 280). — $2C_3H_5N.SnCl_4$ (H.). — $C_3H_5N.SbCl_5$ (H.). — $2C_3H_5N.PtCl_4$. — $C_3H_5N.AuCl_3$ (H.). — $C_3H_5N.CNCl$. Flüssig, Siedep.: 60—68°; wird durch Wasser zersetzt (Henke).

Ferrocyanäthyl $C_{14}H_{20}FeN_6 = (C_2H_5.CN)_4.Fe(CN)_2$. *B.* Aus $Ag_4Fe(CN)_6$ und C_2H_5J. (Freund, *B.* 21, 935). — Scheidet sich (aus $CHCl_3$) in chloroformhaltigen rhombischen Krystallen aus, die an der Luft rasch verwittern. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in Aether Ligroïn und CS_2. Zersetzt sich bei 212—214° unter Bildung von Aethylisonitril. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ eine tief violette Färbung.

Aethylcyanid-Platincyanür $2(C_2H_5.CN).Pt(CN)_2 + 2H_2O = (NH:CH.OC_2H_5)_2.Pt(CN)_2$. *B.* Man leitet HCl in eine Lösung von $2HCN.Pt(CN)_2$ in absolutem Alkohol (Than, *A.* 107, 315). — Morgenrothe, rhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei in Alkohol und Platinblausäure zerfallend. Giebt mit trockenem NH_3 Platincyanammonium (Freund, *B.* 21, 937).

Verbindung mit Aethylsulfid $S(C_2H_5)_2.C_2H_5(CN)$ s. S. 358.

Cyanäthylchlorkohlenoxyd $C_2H_5.CN + CO.Cl_2$. *B.* Aethylcyanid absorbirt $COCl_2$ unter Wärmeentwickelung (Henke, *A.* 106, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

Cyanurtriäthyl $(C_2H_5.CN)_3$. *B.* Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von 100 g festem α-Dichloripropionitril mit 300 g granulirtem Zink und 80—90 ccm Eisessig (Otto, Voigt, *J. pr.* [2] 36, 87). Man verdunstet die alkoholische Lösung bei niederer Temperatur, übersättigt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Stark glasglänzende hexagonale Prismen. Schmelzp.: 29°; Siedep.: 193—195°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, weit weniger in Wasser. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Sehr leicht löslich in konc. HCl. Wird, schon beim Stehen mit konc. HCl, in NH_3 und Propionsäure zerlegt, liefert daher auch kein Platindoppelsalz. — $C_6H_{15}N.HCl$ (Otto, Tröger, *B.* 23, 767).

Substitutionsprodukte des Propionitrils. **2-(α)-Chlorpropionitril** $C_3H_4ClN = CH_3.CHCl.CN$. *B.* Aus α-Chlorpropionamid und P_2O_5 (Otto, Beckurts, *B.* 9, 1592). — Die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 121—122°.

2,2-Dichlorpropionitril $C_3H_3Cl_2N = CH_3.CCl_2.CN$. *B.* Beim Chloriren von Propionitril entsteht sofort das Dichlorpropionitril in zwei isomeren Formen $C_3H_3Cl_2N$ und $(C_3H_3Cl_2N)_3$ (Otto, *A.* 116, 195; 132, 181). Auch bei Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid entsteht aus Propionitril sofort Dichlorpropionitril. Bei der Destillation geht flüssiges Dichlorpropionitril über, im Rückstande bleibt das feste.

a. Das ***flüssige Dichlorpropionitril*** $C_3H_3Cl_2N$ siedet bei 105° (Beckurts, Otto, *B.* 9, 1593); spec. Gew. = 1,431 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es Dichlorpropionsäureester, mit wässeriger Schwefelsäure freie Dichlorpropionsäure. Beim Kochen mit Na oder K geht es zum Theil in das feste Nitril über (B., O.,

B. 10, 2040). Trocknes HCl-Gas erzeugt 2 polymere Dichlorpropionitrile $(CH_3.CCl_2.CN)_2$ und $(CH_3.CCl_2.CN)_3$. Trocknes HBr-Gas erzeugt ein Additionsprodukt, das beim Erhitzen, im Rohr, auf 100° das Nitril $(CH_3.CClBr.CN)_2$ und bisweilen einen Körper $C_3H_7Cl_2BrN_2$ liefert.

b. ***Dimolekulares 2,2-Dichlorpropionitril*** $(CH_3.CCl_2.CN)_2$. *B.* Entsteht, neben $(CH_3.CCl_2.CN)_3$, beim Stehen von flüssigem 2,2-Dichlorpropionitril, das mit trocknem HCl-Gas gesättigt ist (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 355). — Glänzende monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 46, 360) Tafeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 130°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in kaltem Holzgeist und in Phenol. Wird von H_2SO_4 (von 65%) bei 170° in 2,2-Dichlorpropionsäure übergeführt. Kaltes Wasser erzeugt 2-Dichlorpropionyloxypropionitril $CH_3.CCl_2.CO.C(OH, CH_3).CN$. Beim Lösen in alkoholischem NH_3 entsteht ein Körper $C_6H_5Cl_3N_2$; mit trocknem NH_3-Gas (und Ligroïn) entsteht ein Körper $C_6H_4Cl_2N_2$.

Körper $C_6H_5Cl_3N_2$. *B.* Entsteht, neben NH_4Cl, beim Eintragen von dimolekularem 2-Dichlorpropionitril in kaltes konc. alkoholisches NH_3 (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 370). — Moschusartig riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Wasser. Wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge nicht verändert.

Körper $C_6H_4Cl_2N_2$ (?). *B.* Man sättigt in Ligroïn vertheiltes dimolekulares 2,2-Dichlorpropionitril mit trocknem NH_3-Gas (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 371). — Oel. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser) entsteht α-Chlorakrylsäure.

c. Das ***feste Dichlorpropionitril*** $(C_3H_3Cl_2N)_3$ entsteht in um so gröfserer Menge, je niedriger die Temperatur beim Chloriren war (OTTO, VOIGT, *J. pr.* [2] 36, 79). Es krystallisirt (aus Alkohol) in monoklinen (KAHLBAUM, SHADWELL, *J. pr.* [2] 36, 97) Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: 73,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in 7,17 Thln. absolutem Alkohol bei 26°. Zersetzt sich beim Erhitzen, kann aber mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. Beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure geht es in 2,2-Dichlorpropionsäure über; mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Dichlorpropionsäureester (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 263; OTTO, VOIGT). Mit alkoholischem NH_3 entsteht, bei 100°, glatt 2,2-Dichlorpropionamid. Wird von Zink und Essigsäure in Cyanurtriäthyl $(C_2H_5.CN)_3$ umgewandelt; in Gegenwart gröfserer Mengen Essigsäure entsteht hierbei eine Base $C_9H_{16}N_2$.

α-**Brompropionitril** $CH_3.CHBr.CN$. Propionitrilbromid $CH_3.CH_2.CN.Br_2$ (S. 1463) ist als Brompropionitrilhydrobromid zu betrachten.

2,2-Chlorbrompropionitril $(C_3H_3ClBrN)_2 = (CH_3.CClBr.CN)_2$ (?). *B.* Man leitet trocknen HBr ½ Stunde lang in flüssiges 2,2-Dichlorpropionitril ein und erhitzt dann, im Rohr, auf 100° (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 375). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Phenol und Holzgeist, unlöslich in Alkohol u. s. w. Kaltes Wasser erzeugt einen bei 73° schmelzenden Körper $C_6H_9Cl_2NO_2$ (?).

Körper $C_3H_7Cl_2BrN_2$. *B.* Entsteht bisweilen beim Erhitzen von, mit HBr-Gas gesättigtem, flüssigem 2,2-Dichlorpropionitril auf 100° (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 379). Man fällt mit Essigäther, filtrirt und fällt das Filtrat durch Aether. — Tafelartige Prismen. Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2-(α)-Aminopropionitril $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *B.* Versetzt man eine Mischung gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1 : 3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines α-Aminopropionitril ab (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 121). — Flüssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Iminopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässerigen Lösung dieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

α-**Iminopropionitril** $C_6H_9N_3 = NH[CH(CH_3).CN]_2$. *B.* Entsteht bei längerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) bis zur sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges α-Aminopropionitril $C_3H_6N_2$, das dann in nadelförmiges Iminopropionitril übergeht (PASSAVANT, ERLENMEYER, *A.* 200, 126). $2C_3H_6N_2 = C_6H_9N_3 + NH_3$. — *D.* Gleiche Moleküle pulverisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und das kalt gehaltene Gemisch mit (3 Mol.) koncentrirter Salzsäure überstäubt. Man giefst vom Chlorkalium ab und zieht das gebildete

Iminopropionitril mit Aether aus (URECH, *B.* 6, 1115). — Nadeln; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Silberlösung bewirkt, nur in der Wärme, einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist, in der Kälte, ohne Wirkung, beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure, in Ammoniak und Dilaktamidsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr, tritt totale Spaltung in Salmiak und Alanin ein. — $C_6H_9N_3.HCl$ wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von α-Iminopropionitril in absolutem Alkohol (P., E.). Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Nitroso-α-Iminopropionitril $C_6H_8N_4O = N(NO)[CH(CH_3).CN]_2$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässerige, mit Salpetersäure versetzte, Lösung von Iminopropionitril (PASSAVANT, ERLENMEYER, *A.* 200, 131). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Aldehyd und Blausäure.

Nitril $C_3H_6N_2O = CH_3.CH(NH.OH).CN$ siehe S. 969.

4. Butyronitrile C_4H_7N.

1. ***Propylcyanid, Butannitril*** $CH_3.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus buttersaurem Ammoniak und P_2O_5 (DUMAS, *A.* 64, 334). Aus Acetonitril, Natrium und Aethyljodid (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 233). — Siedep.: 118,5°; spec. Gew. = 0,795 bei 12,5° (DUMAS).

Dibutyronitril (Iminobutyrylpropylcyanid) $C_8H_{14}N_2 = C_3H_7.C(NH).C_3H_6.CN$ (?). *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Eintragen von 4 g Natrium in kleinen Stücken in eine Lösung von 20 g Propylcyanid in 20 g absol. Aether (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 245). — Das freie Dibutyronitril ist ein dickes Oel. Siedep.: 279—280°.

4-(γ)-Chlorbutyronitril $C_4H_6ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus γ-Chlorpropylbromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ und alkoholischem KCN (HENRY, *Bl.* 45, 341). Man versetzt eine heiſse Lösung von (80 g) KCN in (125 ccm) Wasser erst mit (500 ccm) heiſsem Alkohol (von 96%) und dann mit (200 g) Trimethylenchlorobromid und kocht die Lösung $1^1/_2$ Stunden am Kühler (GABRIEL, *B.* 23, 1771). Man destillirt den Alkohol ab, fügt zum Rückstand Wasser, hebt die abgeschiedene Oelschicht ab und fraktionnirt sie. — Flüssig. Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 1,1620 bei 10°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. KSH erzeugt einen Körper $C_8H_{10}S_3$; K_2S erzeugt γ-Thiodibutyronitril $S(CH_2.CH_2CH_2CN)_2$. Mit KCSN entsteht γ-Rhodanbutyronitril.

4-(γ)-Brombutyronitril $C_4H_6BrN = CH_2Br.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus (200 g) Trimethylenbromid mit (60 g) Cyankalium (von 96—98°), gelöst in (120 ccm) warmem Wasser und (600 ccm) Alkohol (von 95%) (GABRIEL, *B.* 22, 3336). Man lässt 12 Stunden bei 40° stehen, destillirt dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. — Oel. Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 205°.

2,3-(αβ)-Dibrombutyronitril $C_4H_5Br_2N = CH_3.CHBr.CHBr.CN$. *B.* Aus Allylcyanid (gelöst in CS_2) und Brom (gelöst in CS_2) (PALMER, *Am.* 11, 91). — Schweres Oel. Nicht destillirbar. Geht, durch Verseifen, in αβ-Dibrombuttersäure über.

4-(γ)-Rhodanbutyronitril $C_5H_6N_2S = CN.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$. *B.* Bei zweistündigem Kochen, am Kühler, einer mit (40 g) γ-Chlorbuttersäurenitril versetzten Lösung von (40 g) KCSN in (240 ccm) Alkohol (von 96%) (GABRIEL, *B.* 23, 2490). — Oel. Siedet, an der Luft, nicht unzersetzt. Siedet gegen 195° bei 30—40 mm, gegen 220° bei 110—120 mm. Vitriolöl erzeugt Dithiodibutyramid $[-S.C_3H_6.CO.NH_2]_2$. Alkoholisches KSH erzeugt einen Körper $C_8H_{10}S_3$.

Körper $C_8H_{10}S_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen von γ-Chlorbutyronitril mit überschüssigem alkoholischen KSH (GABRIEL, *B.* 23, 2491). — Zinnoberrothe Nadeln. Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_9H_{13}JS_3 = C_8H_{10}S_3.CH_3J$. Bräunliche Krystalle. Schmelzp.: 103—104° (GABRIEL, *B.* 23, 2492).

2. ***Isopropylcyanid, Methylpropannitril*** $(CH_3)_2.CH.CN$. Siedep.: 107—108° (LETTS, *B.* 5, 669). Liefert mit Natrium NaCN und die Basen $C_{12}H_{22}N_2$ und $C_{19}H_{34}N_6$ (MEYER, *J. pr.* [2] 37, 400).

Base $C_{12}H_{22}N_2$. *D.* 46 g Isopropylcyanid werden, unter Druck, mit 5,3 g Natrium behandelt, das überschüssige Isopropylcyanid abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das hierbei ungelöste Oel scheidet, beim Stehen, die feste Base $C_{19}H_{34}N_6$ ab. Das davon abfiltrirte Oel wird destillirt, bis der Siedep. auf 160° gestiegen ist, dann trägt

man den Rückstand in mäfsig konc. Schwefelsäure ein, erwärmt auf 60° und schüttelt mit Aether aus. (Der Aether löst ein Oel, welches mit konc. HCl Diisobutyramid liefert). Die saure wässerige Lösung wird mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, erhitzt den Rückstand mit konc. Salzsäure auf 190°, koncentrirt die saure Lösung, übersättigt mit Kalilauge und destillirt im Dampfstrom (E. Meyer, *J. pr.* [2] 37, 400). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 136—137°. Sublimirt schon von 100° an in Prismen. Ziemlich schwerlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Liefert, in saurer Lösung, mit Chamäleon: CO_2, NH_3, Isobuttersäure und Diisobutyramid. — $(C_{12}H_{22}N_2)_2AgNO_3$. Voluminöser Niederschlag. — $(C_{12}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen.

Base $C_{19}H_{34}N_6$. *B.* Siehe die Base $C_{12}H_{22}N_2$ (S. 1465) (Meyer, *J. pr.* [2] 37, 400). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt gegen 241°. — $(C_{19}H_{34}N_6.2HCl).PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Prismen, wenig löslich in H_2O.

α-Aminoisobutyronitril $C_4H_8N_2 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN$. *B.* Aus Acetonhydrocyanid und alkoholischem Ammoniak (s. α-Aminoisobuttersäure S. 1198) (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1971). — *D.:* Marckwald, Neumark, Stelzner, *B.* 24, 3283. — Leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_4H_8N_2O = (CH_3)_2.C(NH.OH).CN$ siehe S. 1029.

5. Valeriansäurenitrile C_5H_9N.

1. ***Butylcyanid (normales), Pentannitril*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. Siedep.: 140.4° (korr.) bei 739,3 mm; spec. Gew. = 0,8164 bei 0° (Lieben, Rossi, *A.* 158, 171).

2. ***Isobutylcyanid, 2-Methylbutannitril(4)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CN$. *B.* Bei der Oxydation von Leim (Schlieper, *A.* 59, 15) oder Caseïn (Guckelberger, *A.* 64, 76) mit Chromsäure. Aus isovaleriansaurem Ammoniak oder Isovaleramid und P_2O_5 (Dumas, Malaguti, Leblanc, *A.* 64, 334). Beim Einwirken von Chlor auf Leucin (Schwanert, *A.* 102, 228). — *D.* 300 g Isobutyljodid, 98 g KCN, 98 g Weingeist und 25 g H_2O werden drei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (Erlenmeyer, Hell, *A.* 160, 266). — Siedep.: 126—128° bei 714 mm; spec. Gew. = 0,8227 bei 0°; = 0,8069 bei 20° (E., H.). Siedep.: 129,3—129,5° bei 764,3 mm; spec. Gew. = 0,6921 bei 129°/4° (R. Schiff, *B.* 19, 567).

α-Aminoisovaleronitril $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CN$ siehe Isobutyraldehyd S. 948.

3. ***Methyläthylacetonitril, 2-Methylbutannitril*** $CH_3.CH(C_2H_5).CN$. *B.* Man löst (1/2 At.) Natrium in einer Lösung von Acetonitril in Benzol und trägt dann C_2H_5J ein (Hanriot, Bouveault, *Bl.* 51, 172). — Flüssig. Siedep.: 125°; spec. Gew. = 0,8061 bis 0°.

4. ***Trimethylacetonitril (Trimethylcarbinolcyanid, Dimethylpropannitril)*** $(CH_3)_3.C.CN$. *B.* 110 Thle. $Hg(CN)_2.2KCN$, 100 Thle. $(CH_3)_3.CJ$ und 75 Thle. trocknes Talkpulver bleiben 2—3 Tage lang bei höchstens 5° stehen. Dann setzt man Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad (Butlerow, *A.* 170, 154). — Krystallinische Masse, schmilzt bei 15—16°, siedet bei 105—106°.

Polymeres Trimethylacetonitril $(C_5H_9N)_2$. *B.* Entsteht, neben Trimethylacetonitril, aus Trimethylcarbinoljodid und $Hg(CN)_2.2KCN$ (Freund, Lenze, *B.* 24, 2161). — Oel. Siedep.: 159—160°. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entstehen Trimethylessigsäure, tertiäres Butylamin und NH_3; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht tertiäres Butylamin.

6. Nitrile $C_6H_{11}N$.

1. ***Capronitril (Isoamylcyanid, 2-Methylpentannitril [5])*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus KCN und Isoamylchlorid (oder isoamylschwefelsaurem Salz, oder Oxalsäurediisoamylester) (Balard, *A.* 52, 313). — Siedep.: 155° (Würtz, *A.* 105, 296). Spec. Gew. = 0,8061 bei 20° (Frankland, Kolbe, *A.* 65, 302). Siedep.: 154° bei 762,1 mm; spec. Gew. = 0,6861 bei 154°/4° (R. Schiff, *B.* 19, 568). — $2C_6H_{11}N.TiCl_4$. — $2C_6H_{11}N.SnCl_2$. — $C_6H_{11}N.SbCl_5$ (Henke, *A.* 106, 284).

Dicapronitril (Iminocaproylcapronitril) $C_{12}H_{22}N_2 = C_5H_{11}.C(NH).C_5H_{10}.CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung von 20 g Capronitril in absolutem Aether mit 4 g Natrium (Wache, *J. pr.* [2] 39, 249). — Gelber Syrup. Siedep.: 245° bei 20 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 150°, in NH_3, CO_2 und Diisoamylketon.

2. ***Diäthylacetonitril, Pentan-3-Methylnitril*** $(C_2H_5)_2.CH.CN$. Oel. Siedep.: 144—146° (Freund, Herrmann, *B.* 23, 191). Mischbar mit Alkohol und Aether.

3. ***Dimethyläthylcarbinolcyanid, 2,2-Dimethylbutannitril*** $(CH_3)_2.C(C_2H_5).CN$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinoljodid und $Hg(CN)_2.2KCN$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). — Siedep.: 128—130°.

Isonitrosodimethyläthylcarbinolcyanid (**Dimethylketoximessigsäurenitril**) $C_6H_{10}N_2O = (CH_3)_2.C(CN).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Amylennitrosat mit 50 ccm Alkohol (von 96%) und der Auflösung von 4 g KCN in möglichst wenig Wasser (WALLACH, *A.* 248, 165). $(CH_3)_2.C(NO_3).C(N.OH).CH_3 + KCN = KNO_3 + C_6H_{10}N_2O$. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst, in Benzol gelöst und die Lösung mit wenig Ligroïn versetzt. — Krystalle. Schmelzp.: 99—100°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Ligroïn.

7. Oenanthsäurenitril (Normalhexylcyanid, Heptannitril) $C_7H_{13}N = C_6H_{13}.CN$. *B.* Aus Oenanthsäure und KSCN (MEHLIS, *A.* 185, 368). Entsteht, in geringer Menge, beim Kochen von (1 Thl.) Oenanthol mit (3 Thl.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (HELL, KITROSKY, *B.* 24, 983). — Siedep.: 175—178° (i. D.); spec. Gew. = 0,895 bei 22°.

8. Caprylsäurenitril, Oktannitril $C_8H_{15}N = C_7H_{15}.CN$. *B.* Aus caprylsaurem Ammoniak und P_2O_5 (FELLETAR, *J.* 1868, 634). — Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 0,8201 bei 13,3° (F.). Siedep.: 198—200° (HOFMANN, *B.* 17, 1410).

α-Aminocaprylsäurenitril $C_8H_{16}N_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CN$. *B.* Entsteht, neben Iminocaprilnitril, aus Oenantholammoniak und HCN (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 125). — *D.* Man schüttelt in einem Stöpselglase 90 g Oenantholammoniak mit 160 g zwanzigprocentiger Blausäure. Nach sechs bis acht Minuten wird abgekühlt und die wässerige Schicht von der öligen getrennt. Man schüttelt hierauf das Oel mit 160 g fünfprocentiger HCl, lässt die salzsaure Lösung abfließen und schüttelt das Oel nochmals mit 100 g HCl. Das nicht gelöste Oel ist Iminocaprylonitril. Aus der salzsauren Lösung entfernt man suspendirtes Iminonitril durch Ausschütteln mit Aether und neutralisirt dann genau mit NH_3. Es fällt ein Oel heraus, das man in Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert und dann mit HCl-Gas behandelt. Hierdurch wird salzsaures Aminocaprylonitril gefällt, aus welchem, durch NH_3, das freie Aminonitril abgeschieden werden kann. — Eigenthümlich riechendes Oel; wird bei —5 bis —6° fest, aber bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Beim Erwärmen mit koncentrirter HCl auf 70—80° geht es in Aminocapryloamid und beim Kochen damit in freie Aminocaprylsäure über. Zerfällt, beim Aufbewahren, in NH_3 und Iminocaprylonitril. — $C_8H_{16}N_2$. HCl. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

9. Nitrile $C_9H_{17}N$.

1. ***Pelargonsäurenitril, Nonannitril*** $CH_3(CH_2)_7.CN$. *B.* Aus (Normal-)Oktyljodid und KCN bei 180° (EICHLER, *B.* 12, 1888). Entsteht, in geringer Menge, beim Kochen von (1 Thl.) Methylnonylketon mit (3 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (HELL, KITROSKY, *B.* 24, 985). — Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 0,786 bei 16°.

2. ***Isopelargonsäurenitril (Methylhexylcarbincyanid, 2-Methyloktannitril)*** $CH_3.CH(C_6H_{13}).CN$. *B.* Aus dem Jodid des Methylhexylcarbinols und KCN (FELLETAR, *Z.* 1868, 665). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,8187 bei 14°.

10. Lauronitril, Dodekannitril $C_{12}H_{23}N = C_{11}H_{23}.CN$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Laurinamid mit ½ Thl. P_2O_5 und destillirt das Produkt im Vakuum (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1729). Aus Dodekylamin $C_{12}H_{25}.NH_2$ mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1441). — Schmelzp.: +4°. Riecht charakteristisch. Siedep.: 198° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8350 bei 4° (flüssig), = 0,8273 bei 15°, = 0,7675 bei 98,5°.

11. Tridekannitril $C_{13}H_{25}N = C_{12}H_{25}.CN$. *B.* Aus Tridekylamin $C_{13}H_{27}.NH_2$ mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1438). — Flüssig. Siedep.: 275°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

12. Myristonitril $C_{14}H_{27}N = C_{13}H_{27}.CN$. *D.* Aus Myristinamid und P_2O_5 (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Schmelzp.: 19°. Siedep.: 226,5° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8281 bei 19° (flüssig), = 0,8241 bei 25°, = 0,7724 bei 99°.

13. Palmitonitril $C_{16}H_{31}N = C_{15}H_{31}.CN$. *D.* Aus Palmitinamid und P_2O_5 (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 31°; Siedep.: 251,5° bei 100 mm (KR., ST.). Schmelzp.: 29° (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 989). Siedep.: 196° bei 15 mm (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 812). Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8224 bei 31° (flüssig), = 0,8186 bei 40°, = 0,7761 bei 98,9°.

14. Cetylcyanid $C_{17}H_{33}N = C_{16}H_{33}.CN$. Schmilzt bei 53° (KÖHLER, *J.* 1856, 579). Krystallinisch (BECKER, *A.* 102, 213); flüssig (HEINTZ, *J.* 1857, 445).

15. Stearonitril $C_{18}H_{35}N = C_{17}H_{35}.CN$. *D.* Aus Stearinamid und P_2O_5 (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Schmelzp.: 41°; Siedep.: 274,5° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8178 bei 41° (flüssig), = 0,8149 bei 45°, = 0,7790 bei 99,2°.

16. Myricylcyanid $C_{31}H_{61}N = C_{30}H_{61}.CN$. Amorph; Schmelzp.: 75° (PIEVERLING, *A.* 183, 357).

B. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Crotonsäurenitril (Allylcyanid, 2-Butennitril) $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.CN$. *B.* Aus Allyljodid und KCN (CLAUS, *A.* 131, 58; RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 105). Bei der Gährung des rohen myronsauren Kaliums (im Senfsamen), oder beim Fällen des myronsauren Salzes mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. Durch Stehen von Senföl (Allylrhodanid) mit Wasser (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 272). Bleibt Allylchlorid mit Cyankalium und Alkohol (von 40—45 $^0/_0$) vier Wochen lang stehen, so bilden sich Allylcyanidalkoholat, Propylencyanid, Brenzweinsäure und Triallyamin. Mit wässerigem Cyankalium und Allylchlorid entstehen, in der Kälte, nur Allylcyanid und Brenzweinsäure (PINNER, *B.* 12, 2053). Beim Kochen von α-Crotonaldoxim $CH_3.CN:CN.CH:N.OH$ mit Essigsäureanhydrid (SCHINDLER, *M.* 12, 412). — Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 119° (kor.); spec. Gew. = 0,8491 bei 0°; = 0,8351 bei 15° (R., T.); = 0,8398 bei 12,8°/0° (W., K.). Bleibt Allylcyanid mit rauch. Salzsäure über Nacht stehen, so wird Crotonsäureamid (?) gebildet, erwärmt man es aber ein bis zwei Stunden lang mit rauch. Salzsäure auf 50—60°, so entsteht Chlorbuttersäure. Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Allylcyanid und Alkohol entsteht salzsaurer β-Chlorbutyriminoäthyläther $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl$.

Bei der Einwirkung von Allyljodid auf KCN sollte das Nitril der β-Crotonsäure entstehen. $CH_2:CH.CH_2J + KCN = CH_2:CH.CH_2.CN + KJ$. Es tritt daher bei dieser Reaktion eine Umlagerung ein. $CH_2:CH.CH_2.CN = CH_3.CH:CH.CN$. Es ergiebt sich dies aus der Bildung des Allylcyanids aus α-Crotonaldehyd, aus dem Umstande, dass es durch Alkalien in α-Crotonsäure übergeht und aus dem Verhalten des Allylcyanids gegen Oxydationsmittel. Durch Chromsäure wird Allylcyanid, ebenso wie Crotonsäure, zu Essigsäure oxydirt; mit Salpetersäure entsteht daneben noch Oxalsäure. Allyljodid und Allylalkohol liefern aber, bei der Oxydation, keine Essigsäure, sondern nur CO_2 und Ameisensäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 386; vgl. PINNER, *B.* 12, 2056). Ferner ist zu bemerken, dass aus Allylcyanid durch Bromaufnahme das Nitril $CH_3.CHBr.CHBr.CN$ entsteht.

Allylcyanidalkoholat (β-**Aethoxylbuttersäurenitril**) $C_6H_{11}NO = C_4H_5N.C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. *B.* Beim Kochen von Allyljodid mit KCN und Alkohol (RINNE, *B.* 6, 389). — Siedep.: 173—174°. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Alkohol, Crotonsäure und NH_3; aber beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure in NH_3 und β-Aethoxylbuttersäure.

Allylcyanidallylalkoholat $C_4H_5N.3C_3H_5.OH$. *B.* Aus Allylchlorid, KCN und Allylalkohol (RINNE, TOLLENS, *Z.* 1870, 401). — Siedep.: 95—96°.

2-(α)-Chlorcrotonsäurenitril $C_4H_4ClN = CH_3.CH:CCl.CN$. *B.* Aus α-Chlorcrotonsäureamid und P_2O_5 (SARNOW, *A.* 164, 104). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; Siedepunkt: 136°.

2. Tetramethylencarbonsäurenitril $C_5H_7N = CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH.CN$. *B.* Flüssig. Siedep.: 150° (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2696).

3. Nitril $C_6H_8ClN = C_2H_5.CCl:C(CH_3).CN$. Siehe S. 1474.

4. Heptanaphtencarbonsäurenitril $C_8H_{13}N = C_7H_{13}.CN$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (O. ASCHAN, *B.* 24, 2714). — Flüssig. Siedep.: 199—201°. Brechungsquotient $n_D = 1,4452$.

5. Campholsäurenitril $C_{10}H_{17}N = C_9H_{17}.CN$. Campherartig. Schmelzp.: 72—73°; Siedep.: 217—219° (ERRERA, *G.* 22 [1] 213). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

C. Nitrile $C_{10}H_{15}N$ der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. ***Campholensäurenitril (Campheroximanhydrid)*** $CH_2:C_8H_{13}.CN$. *B.* Beim Erwärmen von Campheroxim $C_{10}H_{17}NO$ mit Acetylchlorid (NÄGELI, *B.* 16, 2981). Beim Einleiten von Salzsäuregas in geschmolzenes Campheroxim $C_{10}H_{17}NO$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 485). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Camphophenylhydrazin (BALBIANO, *G.* 16, 133). $C_{10}H_{16}:N_2H.C_6H_5 + HCl = C_{10}H_{15}N + C_6H_5(NH_2).HCl$. — Flüssig. Siedep.: 226—227°; spec. Gew. = 0,910 bei 20°; $[n]_D$ bei 20° = 1,46648 (WALLACH, *A.* 269, 330). Unlöslich in Säuren, löslich in Aether. Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verändert, auch nicht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (NÄGELI, *B.* 17, 806). Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, erst in das Amid und dann in das Kaliumsalz der Campholensäure um. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu $C_{10}H_{18}N_2O$. Liefert mit Zn + HCl die Base $C_{10}H_{19}N$. Verbindet sich mit salzsaurem Anilin, bei 220°, zu der Base $C_{17}H_{24}N_2$.

Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Digeriren einer alkoholischen Lösung von Campholensäurenitril mit Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2070). Man fällt die Lösung mit Wasser, giebt HCl hinzu, filtrirt die saure Lösung, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und leitet CO_2 ein. — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 101°. Löslich in Alkalien und Säuren.

2. ***Fencholensäurenitril*** $C_9H_{15}.CN$. *B.* Beim Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 (WALLACH, HARTMANN, *A.* 259, 328; WALLACH, *A.* 263, 137; 269, 329). — Oel. Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 0,898 bei 20°. Für eine Lösung von 6,81 g in 15,47 g Alkohol ist $[\alpha]_D = 43,31°$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht nur wenig Fencholensäure, sondern wesentlich Isofenchonoxim. Nimmt direkt HCl, HBr und Brom auf. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. *B.* Beim Schütteln des Nitrils (1 Thl.) mit (10 Thln.) koncentrirter HCl (W., *A.* 269, 330). — Schmelzp.: 57—58°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in $C_{10}H_{15}N$ und HCl.

D. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Kohlensäurenitril. Das Cyanamid $CN.NH_2 = CO_3(NH_4)_2 - 3H_2O$ kann als das Nitril der Kohlensäure betrachtet werden.

2. Glykolsäurenitril (Aethanolnitril) $C_2H_3NO = OH.CH_2.CN$. *B.* Aus Formaldehyd (gelöst in Wasser) und Blausäure bei 100° (HENRY, *Bl.* [3] 4, 402). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 183°; siedet unzersetzt bei 119° bei 24 mm; spec. Gew. = 1,100 bei 12°.

Glykoläthyläthersäurenitril $C_4H_7NO = C_2H_5O.CH_2.CN$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$ und P_2O_5 (HENRY, *B.* 6, 260). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134—135° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,918 bei 6°, = 0,9093 bei 20° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bildet mit gasförmigem HBr eine in Aether unlösliche, krystallisirte Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird.

Acetoxyacetonitril $C_4H_5NO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CN$. *B.* Aus Chloracetonitril $CH_2Cl.CN$ und alkoholischem Kaliumacetat (HENRY, *Bl.* 46, 62). — Flüssig. Siedep.: 175°; spec. Gew. = 1,1003. Liefert mit HCl Chloressigsäure.

Dichlorglykolmethyläthersäurenitril (**Dichlormethoxylacetonitril**) $C_3H_3Cl_2NO = CH_3O.CCl_2.CN$. *B.* Beim Eintragen von koncentrirtem, aber noch flüssigem Natriummethylat in ein Gemisch aus 2 Mol. Trichloracetonitril und 1 Mol. Methylalkohol (H. BAUER, *A.* 229, 168). Man fällt mit Aether, leitet in das Filtrat CO_2 und fraktionnirt die abfiltrirte Lösung. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 148—149° bei 732 mm; spec. Gew. = 1,3885 bei 15°. Aeufserst wenig löslich in Wasser, aufserordentlich leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Beim Einleiten von trocknem Bromwasser-

stoff wird Trichloracetamid gebildet. I. $CH_3O.CCl_2.CN + HBr = CH_3Br + OH.CCl_2.CN$. — II. $OH.CCl_2.CN = HCl + Cl.CO.CN$. — III. $OH.CCl_2.CN + HCl = CCl_3.CO.NH_2$. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort die Bildung von Trichloressigsäuremethylester. — $C_3H_3Cl_2NO.PtCl_4$. Morgenrother, pulveriger Niederschlag.

Ein polymeres Nitril $C_3H_3Cl_2NO$ entsteht bei längerem Aufbewahren von Dichlorglykolmethyläthersäurenitril (BAUER). Es bildet schwer lösliche Würfel, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

Dichlorglykoläthyläthersäurenitril (**Dichloräthoxylacetonitril**) $C_4H_5Cl_2NO = C_2H_5O.CCl_2.CN$. *B.* Wie bei der homologen Methylverbindung $CH_3O.CCl_2.CN$ (BAUER, *A.* 229, 171). — Flüssig. Siedep.: 160—161,5°; spec. Gew. = 1,3394 bei 15,5°. Verhält sich gegen HBr wie die Methylverbindung. Wird von Natriumäthylat, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° entsteht zunächst das Nitril $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ und dann $(C_2H_5O)_3.C.CN$. — $C_4H_5Cl_2NO.PtCl_4$. Bildet sehr leicht eine polymere Verbindung, die in Würfeln krystallisirt und bei 171° unter Zersetzung schmilzt.

Dichlorglykolpropyläthersäurenitril (**Dichlorpropoxylacetonitril**) $C_5H_7Cl_2NO = C_3H_7O.CCl_2.CN$. *B.* Wie bei der homologen Methylverbindung (BAUER, *A.* 229, 172). — Flüssig. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 1,2382 bei 15,5°. — $C_5H_7Cl_2NO.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

Dichlorglykolisobutyläthersäurenitril(**Dichlorisobutoxylacetonitril**) $C_6H_9Cl_2NO = C_4H_9O.CCl_2.CN$. Flüssig. Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 1,2226 bei 15,5° (BAUER, *A.* 229, 175). Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas erfolgt sofort Spaltung in Isobutylchlorid und Trichloracetamid.

3. Milchsäurenitrile C_3H_5NO.

1 ***α-Aethylidenmilchsäurenitril (Aldehydhydrocyanid, 2-Propanolnitril)*** $CH_3.CH(OH).CN$. *D.* Gleiche Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure bleiben 10—12 Tage bei 20—30° stehen (SIMPSON, GAUTIER, *Z.* 1867, 660). — Bleibt bei —21° flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 182—184°. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Kalilauge spaltet in Blausäure und Aldehyd (resp. Aldehydharz). Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure, in Salmiak und Milchsäure.

Trichlormilchsäurenitril (**Chloralhydrocyanid**) $C_3H_2Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).CN$. *B.* Aus Chloral und wasserfreier Blausäure bei 120° (HAGEMANN, *B.* 5, 151; PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 77). — *D.* Man lässt die Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 1 Thl. Blausäure (von 10—12%) einen Tag lang stehen, digerirt dann mehrere Stunden lang am Kühler und verdunstet hierauf auf dem Wasserbade (PINNER, *B.* 17, 1997). — Krystallisirt aus CS_2 (oder Wasser) in dünnen, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 61°; siedet nicht unzersetzt bei 215—220° (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Alkalien zersetzen den Körper in $CHCl_3$, CNH und Ameisensäure. Koncentrirte Salzsäure erzeugt Trichlormilchsäure. Silbernitrat giebt, erst beim Erwärmen, einen Niederschlag von AgCN. Mit Ammoniak entsteht Dichloracetamid. $C_3H_2Cl_3NO + 3NH_3 = C_2HCl_2O.NH_2 + NH_4Cl + NH_4.CN$. — Quantitative Bestimmung: KAISER, SCHAERGES, *J.* 1888, 1519; ÜTESCHER, *J.* 1888, 1520.

Verbindung $3C_2HCl_3O.CNH$. *B.* Man vermischt eine gesättigte, wässerige Chloralhydratlösung mit wenig einer koncentrirten Cyankaliumlösung (CECH, *B.* 9, 1020). Entsteht auch, wenn man festes Chloralhydrat zu, unter Benzol befindlichem, Cyankalium bringt (WALLACH, *A.* 173, 297). — Krystallisirt (aus Benzol oder Aether) in Prismen. Schmelzp.: 123°. Sublimirt zum Theil unzersetzt; zerfällt bei der Destillation in Chloral und Chloralid. Unlöslich in Wasser; wird beim Kochen damit nicht verändert. Mit Alkohol entsteht bei 180° Dichloressigsäureester. Ebenso wirkt, und noch leichter, ein Gemenge von KHO und absolutem Alkohol. Koncentrirte Säuren spalten Chloral ab.

Chloralacetylcyanid $C_5H_4Cl_3NO_2 = C_2HCl_3O(C_2H_3O.CN) = CCl_3.CH(O.C_2H_3O).CN$. *B.* Beim Kochen von Chloralhydrocyanid mit $^2/_3$ Thl. Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). — Große rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 31°; siedet unzersetzt bei 208°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge spaltet es, in der Kälte, sehr langsam in Essigsäure, HCN und Chloral. Durch konc. H_2SO_4 wird es, in der Kälte, in das Amid der Acetyltrichlormilchsäure übergeführt. NH_3 erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einwirkung von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Cyanids entsteht Dichloressigester, neben wenig Dichloracetamid.

Dibrommilchsäurenitril (**Dibromaldehydhydrocyanid**) $C_3H_3Br_2NO = C_2H_2Br_2O.HCN = CHBr_2.CH(OH).CN$. *B.* Starke Blausäure verbindet sich, beim Digeriren mit Dibromaldehyd, zu einem Oele, das durch Alkalien in seine Komponenten zerlegt wird,

durch starke Salzsäure aber in Dibrommilchsäure und NH_3 gespalten wird (PINNER, *A.* 179, 71).

Tribrommilchsäurenitril (Bromalhydrocyanid) $C_3H_2Br_3NO = C_2HBr_3O.HCN = CBr_3.CH(OH).CN$. *B.* Beim Erwärmen von Bromalhydrat mit starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 73). — Prismen in Wasser leicht löslich. Wird durch Alkalien in Bromal und HCN zerlegt. Mit koncentrirter Salzsäure entsteht Tribrommilchsäure.

2. ***Hydrakrylsäurenitril (Aethylencyanhydrin, 3-Propanolnitril)*** $OH.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Bei mehrtägigem Digeriren von Aethylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei 50—60° (ERLENMEYER, *A.* 191, 273). — Flüssig. Siedep.: 220—222° bei 723,5 mm; spec. Gew. = 1,0588 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 2,3 Thle. Unlöslich in CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl, Hydrakrylsäure und Akrylsäure.

Acetoxypropionitril $C_5H_7NO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus Aethylencyanhydrin und Acetylchlorid (HENRY, *Bl.* 46, 62). — Flüssig. Siedep.: 205—208°; spec. Gew. = 1,077. Liefert mit HCl β-Chlorpropionsäure.

4. Nitrile der Säuren $C_4H_8O_3$.

β-Aethoxylbuttersäurenitril $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ s. Allylcyanid S. 1468.

γ-Thiodibuttersäurenitril $C_8H_{12}N_2S = S(CH_2.CH_2.CH_2.CN)_2$. *B.* Man kocht eine Lösung von (5 g) γ-Chlorbuttersäurenitril mit einem Gemisch aus (7 ccm) 3,8-fach normalem, alkoholischen Kali und (7 ccm) 3,8fach norm., alkoholischem KSH ¾ Stunden am Kühler (GABRIEL, *B.* 23, 2493). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 300°.

Oxyisobuttersäurenitril $(CH_3)_2.C(OH).CN$ s. Aceton S. 979.

Chloroxyisobuttersäurenitril (Chloracetonhydrocyanid) $C_4H_6ClNO = C_3H_5ClO.CNH = CH_3.C(CH_2Cl,OH).CN$. *B.* Beim Digeriren von Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ mit Alkohol und starker Blausäure (BISCHOFF, *B.* 5, 865). — In Wasser lösliches Oel; spaltet sich beim Destilliren in Chloraceton und HCN. Giebt an Natron Blausäure ab. Wird durch starke Salzsäure in Chloroxyisobuttersäure übergeführt.

Dichloroxyisobuttersäurenitril (Dichloracetonhydrocyanid) $C_4H_5Cl_2NO = CH_3.C(CHCl_2,OH).CN$. *B.* Durch längeres Digeriren von 1,1-Dichloraceton mit starker Blausäure (BISCHOFF, *B.* 8, 1333). — Flüssig, zerfällt beim Sieden völlig in Dichloraceton und HCN. Ebenso wirken Alkalien. Salzsäure zerlegt es in NH_3 und Dichloracetonsäure $C_4H_6Cl_2O_3$. — Beim Versetzen von Dichloraceton mit wässeriger KCN-Lösung scheidet sich sofort die Verbindung $2(C_3H_4Cl_2O).HCN$ ab, die aus Wasser in Krystallbüscheln anschiefst (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531).

Tetrachloroxyisobuttersäurenitril $C_4H_3Cl_4NO = (CHCl_2)_2.C(OH).CN$. *B.* Aus wasserfreiem s-Tetrachloraceton und wässeriger Blausäure bei 20—30° und dann bei 50 bis 60° (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 340). — Kleine, monokline (DUPARC, LE ROYER, *A.* 252, 341) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 112—114°. Leicht löslich in Aether und, in der Wärme, auch in Alkohol, CS_2 und $CHCl_3$. Wird durch Alkalien oder heifses Wasser in Blausäure und Tetrachloraceton zerlegt. Mit H_2SO_4 (und Eisessig) entsteht das entsprechende Amid $C_4H_5Cl_4NO_2$.

Acetylderivat $C_6H_5Cl_4NO_2 = (CHCl_2)_2.C(OC_2H_3O).CN$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 45—47° (LEVY, CURCHOD, *A.* 254, 109). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroïn.

Chloroxybuttersäurenitril C_4H_6ClNO. *B.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und wasserfreier Blausäure bei 120—150° (HÖRMANN, *B.* 12, 23). — Nicht destillirbare Flüssigkeit. Verkohlt oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Mineralsäuren in NH_3 und eine syrupförmige Chloroxybuttersäure zerlegt.

5. Nitrile C_5H_9NO.

1. ***α-Methyl-α-Oxybuttersäurenitril, 2-Methyl-2-Butanolnitril*** $C_2H_5.C(CH_3,OH).CN$. *B.* Aus Methyläthylketon und wasserfreier Blausäure bei 70—80° (BÖCKING, *A.* 204, 18).

2. ***α-Oxyisovaleriansäurenitril, 2-Methyl-3-Butanolnitril(4)*** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CN$. *B.* Entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von reinem Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure (LIPP, *A.* 205, 24). — Oel; bleibt bei —17° flüssig. Spec. Gew. = 0,95612 bei 0°. Fängt bei 135° zu sieden an und zerfällt hierbei in HCN und Isobutyraldehyd. Löslich in 5 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter Bildung von Oxyisovaleriansäureamid.

3. ***Trichlorvalerolaktinsäurenitril (Butyrchloralhydrocyanid)*** $C_5H_6Cl_3NO$ = $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CN$. *B.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 97). — Krystallisirt (aus schwacher Salzsäure) in Blättchen. Schmelzp.: 101—102°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung. Beim Digeriren mit rauchender Salzsäure entsteht die Säure $C_5H_7Cl_3O_3$. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in NH_4Cl, NH_4CN und β-Chlorcrotonsäureamid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). Beim Erwärmen mit (5 Thln.) konc. H_2SO_4 entsteht das Amid $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$ der Trichlorvalerolaktinsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von blausaurem Butyrchloral scheidet sich, nach einiger Zeit, ein Gemenge von Trichlorvalerolaktinsäureamid und Trichlorvalerolaktiniminoester ab.

Acetylderivat (**Butyrchloralacetylcyanid**) $C_7H_8Cl_3NO_2$ = $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(O.C_2H_3O).CN$. *B.* Beim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit Acetylchlorid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1490). — Gelbliches Oel. Siedet unter Zersetzung bei 250—252°.

6. Nitrile $C_6H_{11}NO$.

1. ***α-Oxyisobutylessigsäurenitril (Isovaleraldehydhydrocyanid, 2-Methyl-4-Pentanolnitril [5])*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CN$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* 7, 1109). — Oel, leichter als Wasser und darin unlöslich. Mit Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Giebt an Kalilauge Blausäure ab. Zerfällt mit rauchender HCl in NH_4Cl und α-Oxyisobutylessigsäure.

2. ***Diäthoxalsäurenitril, 3-Pentanol-3-Methylnitril*** $(C_2H_5)_2.C(OH).CN$. *B.* Beim Digeriren von Diäthylketon mit Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1974). — Hellgelbe Flüssigkeit. Leichter als Wasser. Verbindet sich mit (1 Mol.) Ammoniak zum Nitril der Diäthylaminoessigsäure.

7. Nitril $C_7H_{18}NO$.

Blausäurediacetonamin, Aminotrimethyloxybuttersäurenitril, 2,4-Dimethyl-4-Animo-2-Pentanolnitril $C_7H_{14}N_2O = NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3,OH).CN$. *B.* Das salzsaure Salz $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 232). — *D.* Eine mäfsig koncentrirte Lösung von salzsaurem Diacetonamin wird mit (2 Mol.) koncentrirter, wässeriger Blausäure versetzt, nach einigen Stunden NH_3 zugegeben und dann 24 Stunden stehen gelassen (WEIL, *A.* 232, 208). — Das Hydrochlorid bildet rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen, unter Zersetzung und Abscheidung von HCN. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure tritt Spaltung in Aminotrimethylbutyllaktid $C_7H_{13}NO_2$ und Salmiak ein.

8. Nitril der Säuren $C_8H_{16}O_3$.

α-Oxycaprylsäurenitril (**Oenantholhydrocyanid, 2-Oktanolnitril**) $C_8H_{15}NO$ = $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CN$. *B.* Man lässt gleiche Volume Oenanthol und wasserfreie Blausäure in der Kälte stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in dem anderthalbfachen Gewicht von HCl (spec. Gew. = 1,19) klar löst. Dann verdampft man im Wasserbade (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 103). Bleibt bei —16° flüssig. Spec. Gew. = 0,9048 bei 17°. In Wasser löst es sich etwas, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 110—115° in Oenanthol und HCN. Beim Behandeln mit Kalilauge, in der Kälte, wird Blausäure abgespalten. Mit Soda, leichter mit rauch. HCl, geht das Nitril in α-Oxycaprylsäureamid über.

E. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die Nitrile der Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$ sind identisch mit den Cyaniden $C_nH_{2n-1}O.CN$ der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Brenztraubensäurenitril $CH_3.CO.CN$ = Acetylcyanid. Man erhält diese Cyanide durch Erhitzen der Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ mit Cyansilber bei 100° im zugeschmolzenen Rohr. Es sind Flüssigkeiten, welche durch Wasser langsam in Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und HCN gespalten werden (HÜBNER, *A.* 120, 334; 124, 315). Beim Behandeln mit HCl liefern sie erst die Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ und dann diese Ketonsäuren selbst. Die Nitrosoketone gehen, durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, in Säurecyanide über (CLAISEN, MANASSE, *B.* 20, 2196). $CH_3.CO.CH_2.NO = CH_3.CO.CN + H_2O$. Nitrile der Ketonsäuren entstehen auch bei der Einwirkung von

$AlCl_3$ auf ein Gemisch eines Nitriles $C_nH_{2n+1}.CN$ und eines Säurechlorides (R. OTTO, TRÖGER, *B.* 22, 1455). $C_2H_5.CN + C_2H_5.CO.Cl = C_2H_5.CO.C_2H_4.CN + HCl$. Säurenitrile $C_nH_{2n+1}.CN$ werden von Natrium in Iminonitrile umgewandelt. $R_1.CN + R.CH_2.CN + Na = R_1.C(NH).CRNa.CN + H$. Alkyljodide erzeugen mit diesen Natriumverbindungen Alkylderivate: $R_1C(.NH).CRR_2.CN$, welche von kalter, konc. HCl in Nitrile von *β*-Ketonsäuren umgewandelt werden. $R_1.C(NH).CRR_2.CN + H_2O = NH_3 + R_1.CO.CRR_2.CN$. Diese Nitrile werden von alkoholischem Kali nicht verseift, mit Holzgeist und Salzsäuregas liefern sie aber Ester der entsprechenden Ketonsäuren. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° zerfallen sie in NH_3, CO_2 und Ketone $R_1.CO.CHRR_2$. Die Nitrile $R_1.CO.CHR.CN$ absorbiren direkt Ammoniakgas, unter Bildung von höchst unbeständigen Additionsprodukten; mit alkoholischem Ammoniak erfolgt aber Vereinigung unter Wasseraustritt. Mit primären Basen verbinden sich die Nitrile, unter Wasseraustritt, zu basischen Körpern, die von konc. HCl mehr oder weniger leicht wieder in die Komponenten zerlegt werden. $C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN + R.NH_2 = C_2H_5.C(N.R).CH(CH_3).CN + H_2O$.

1. Brenztraubensäurenitril (Acetylcyanid, Propanonnitril) $C_3H_3NO = CH_3.CO.CN$. *B.* Aus C_2H_3OCl und AgCN (HÜBNER). Aus Nitrosoaceton und Acetylchlorid (CLAISEN, MANASSE). — Siedep.: 93°. Geht, bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure, in Brenztraubensäure über. Bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Aetzkali oder Natrium geht es in das polymere Diacetyldicyanid $(C_2H_3O.CN)_2$ über.

Diacetyldicyanid. *B.* Siehe Acetylcyanid (HÜBNER). Lässt sich leicht darstellen durch Uebergiefsen von je 32 g KCN mit 150—200 g Benzol und 50 g Essigsäureanhydrid. Man erhält das Gemisch fünf Stunden lang in gelindem Sieden und verdunstet dann die filtrirte Lösung. Der bald krystallinisch erstarrende Rückstand wird auf porösem Thon abgesogen und mit Wasserdämpfen destillirt (KLEEMANN, *B.* 18, 256). Man versetzt ein eiskaltes Gemisch aus (16 ccm) Essigsäureanhydrid und (74 ccm) trocknem Aether allmählich mit 10 g KCN, leitet darauf HCl-Gas ein und lässt 24 Stunden bei 0° stehen (BRUNNER, *M.* 13, 835). — Grofse Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 69°; Siedep.: 208—209°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Dampfdichte = 4,9—5,0 Kalilauge bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in NH_3, HCN und Essigsäure. Die gleiche Zerlegung bewirkt Salzsäure. Beim Erwärmen mit konc. HCl entsteht Isoäpfelsäure. Beim Erhitzen mit wässeriger Silbernitratlösung, im Rohr, auf 100° entsteht krystallisirtes Cyansilber.

Trichloracetylcyanid $C_3Cl_3NO = CCl_3.CO.CN$. *B.* Aus dem Bromid $CCl_3.COBr$ und Cyansilber bei 100° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196). — *D.* Man kocht äquivalente Mengen $CCl_3.COBr$ und $Hg(CN)_2$ und fraktionnirt das Produkt (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1936). — Unangenehm riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 121 bis 122° (C., A.); spec. Gew. = 1,559 bei 15°. Wird von Wasser heftig zersetzt in HCN und Trichloressigsäure. Wird von koncentrirter Kalilauge langsam zersetzt unter Bildung von NH_3 und KCN. Mit koncentrirter Salzsäure entsteht erst das Amid und dann die freie Isotriglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$.

Polymeres Cyanid $(CCl_3.CO.CN)_x$. *B.* Aus Trichloracetylbromid und Cyansilber bei 150°, neben dem normalen Cyanid (HOFFERICHTER). — Grofse, quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Entwickelung von Blausäure.

Bromacetylcyanid $C_3H_2BrNO = CH_2Br.CO.CN$. *B.* Aus AgCN und $C_2H_2BrO.Br$ entstehen die beiden isomeren Körper $C_2H_2(CN)O.Br$ und $C_2H_2BrO.CN$. In $CHCl_3$ oder Aether ist der Letztere erheblich löslicher (HÜBNER, *A.* 131, 68). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 77—79°. Unlöslich in Wasser; zerfällt damit in HCN und Bromessigsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2. Nitrile C_4H_5NO.

1. ***Aethenylglykolsäurenitril, 1,3-Butenolnitril (4)*** $CH_2:CH.CH(OH).CN$. *B.* Man übergiefst 100 g pulverisirtes Cyankalium mit der (über $CaCl_2$ entwässerten) Lösung von 60 g Akroleïn in $^1/_2$ l Aether und giefst allmählich 90 g Eisessig hinzu. Erhitzt sich das Gemisch hierbei zu stark, so muss man abkühlen. Bemerkt man schliefslich, nach dem Verdunsten einer Probe der ätherischen Lösung, noch Akroleïngeruch, so muss nochmals KCN und die äquivalente Menge Eisessig zugesetzt werden. Dann wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und destillirt. Das in der wässerigen Lösung gelöste Nitril gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (LOBRY, *R.* 4, 223). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren, sogar im Vakuum. Wird von kalter Salzsäure in NH_3 und Aethenylglykolsäure zerlegt.

2. ***Propionylcyanid, 2-Butanonnitril*** $C_2H_5.CO.CN$. Siedep.: 108—110° (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121).

Dipropionyldicyanid $(C_3H_5O.CN)_2$. *B.* Durch Polymerisation von Propionylcyanid (CLAISEN, MORITZ). Entsteht auch aus Propionylbromid und Cyansilber, in Gegenwart von Aether (LOBRY, *R.* 3, 390). — *D.* Man versetzt ein Gemisch aus 20 g Propionsäureanhydrid und 100 ccm absol. Aether, bei 0°, mit 10 g gepulvertem KCN und schüttelt das Ganze drei Tage lang (BRUNNER, *M.* 14, 120). — Lauchartig riechende Säulen aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 58°; siedet fast unzersetzt, bei 227—22° bei 740 mm (B.). Siedep.: 200—210° (LOBRY). Dampfdichte = 5,4—5,8. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Löst sich in warmem Wasser, unter Abspaltung von HCN. Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Propionsäure, NH_3 und HCN. Mit Phenylhydrazin entsteht Propionsäurephenylhydrazid. Rauchende HCl erzeugt Aethyltartronsäure $C_5H_8O_5$.

3. ***Epicyanhydrin*** $(C_4H_5NO)_2 = (\overset{—O—}{CH_2.CH.CH_2}.CN)_2$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und KCN (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 82). — Breite Prismen. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Wird von Säuren in NH_3 und Epihydrincarbonsäure zerlegt.

3. Nitrile C_5H_7NO.

1. ***Normalbutyrylcyanid, 2-Pentanonnitril*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CN$. Siedep.: 133 bis 137° (MORITZ, *Soc.* 39, 16).

Dibutyryldicyanid $(C_4H_7O.CN)_2$. Siedep.: 232—235°. Sehr leicht zersetzbar (M.).

2. ***Isobutyrylcyanid, 2-Methyl-3-Butanonnitril(4)*** $(CH_3)_2.CH.CO.CN$. Siedepunkt: 117—120° (MORITZ, *Soc.* 39, 13).

Diisobutyryldicyanid $(C_4H_7O.CN)_2$. Bleibt bei — 15° flüssig. Siedep.: 226—228°; spec. Gew. = 0,96 (MORITZ). Sehr giftig. Giebt mit HCl, in der Wärme, Isobutyrylameisensäure. Mit kalter Salzsäure entstehen zwei amorphe, stickstoffhaltige Substanzen, die bei 187—188° und bei 207—208° schmelzen, und von denen nur die bei 187° schmelzende sich in Soda löst.

3. ***Methylacetylacetonitril, 2-Methyl-3-Butanonnitril(1)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CN$. *B.* Aus $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ mit KCN (+ Alkohol) bei 120° (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 814). — Flüssig. Siedep.: 156°; spec. Gew. = 0,9934 bei 0°.

4. Nitrile C_6H_9NO.

1. ***Isovalerylcyanid, 2-Methyl-4-Pentanonnitril(5)*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CN$. Siedep.: 145—150°. Zerfällt, durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, in Blausäure und Isovaleriansäure (HÜBNER, *A.* 131, 74).

2. ***α-Propionylcyanäthyl (Methylpropionylacetonitril, Propionylpropionitril, α-Cyandiäthylketon, 2-Methyl-3-Pentanonnitril)*** $C_6H_9NO = C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN$. *B.* Durch Schütteln von Dipropionitril $C_2H_5.C(NH).CH(CH_3).CN$ mit konc. Salzsäure (E. MEYER, *J. pr.* [2] 38, 339). $C_6H_{10}O_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_9NO$. Oel. Siedep.: 193,5°; spec. Gew. = 0,9728 bei 0° (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* 51, 176). Verbindet sich mit konc. wässerigem Ammoniak, schon in der Kälte, zu Dipropionitril. Liefert mit Anilin Aminomethyläthylchinolin $C_{12}H_{14}N_2$; mit α-Naphtylamin entsteht Aminomethyläthyl-α-Naphtochinolin $C_{16}H_{16}N_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Aminomethyläthylisoxazol $C_6H_{10}N_2O$. Löst sich in Kalilauge; wird durch Kochen damit in Propionsäure und Ammoniak gespalten. Liefert, mit konz. Salzsäure auf 150° erhitzt, Ammoniak, CO_2 und Diäthylketon. Beim Einleiten bei 0° von (2 Mol.) Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung entsteht Methylpropionylessigsäuremethylester. Liefert mit PCl_5 die Verbindung C_6H_8ClN. — $K.C_6H_8NO$. Tafeln (HANRIOT, *Bl.* [3] 5, 773).

Verbindung $C_6H_8ClN = C_2H_5.CCl:C(CH_3).CN$. *B.* Beim Erhitzen von α-Propionylcyanäthyl mit (etwas über 1 Mol.) PCl_5 auf 120° (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 191). $C_6H_9NO + PCl_5 = C_6H_8ClN + HCl + POCl_3$. — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 172 bis 177°. Beim Erhitzen mit HCl auf 150° erfolgt Spaltung in CO_2, NH_3 und Diäthylketon.

Dipropionitril (**α-Iminopropylcyanäthyl**) $C_6H_{10}N_2 = C_2H_5.C(NH).CH(CH_3).CN$. *B.* Durch Einwirkung von (6—7 g) Natrium auf eine Lösung von (30 g) Propionitril in (30 g) absol. Aether (E. MEYER, *J. pr.* [2] 38, 337). I. $2C_2H_5.CN + Na_2 = NaCN + C_2H_6 + Na.C_2H_4.CN$. II. $Na.C_2H_4.CN + C_2H_5.CN = C_2H_5.C(N.Na).CH(CH_3).CN$ und III. $C_6H_9N_2Na + H_2O = C_6H_{10}N_2 + NaOH$. Man trägt den abgesaugten und mit Aether gewaschenen Niederschlag in Wasser ein, läfst einige Tage stehen, schüttelt die wässerige Lösung mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. — Tafeln. Schmelzp. 47—48°; Siedep.

257—258°; Dampfdichte 109,7. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 330—340° in 2 Mol. Propionitril. Wird von kalter, konc. Salzsäure in Ammoniak und α-Propionylcyanäthyl $C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN$ zerlegt. Wird, in alkalischer Lösung, durch Natrium zu Propylamin reducirt. Durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes α-Iminopropionylcyanäthyl entstehen Propionitril und Kyanäthin. Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von NH_3, Propionylcyanäthyl, CNH, CO_2 u. s. w. (M., *J. pr.* [2] 39, 191). Beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid entstehen α-Cyandiäthylketon und Phtalimid (BURNS, *J. pr.* [2] 43, 408; 47, 120). $NH_3O.HCl$ erzeugt Oximinopropylcyanäthyl. Benzoylchlorid erzeugt Benzoyldipropionitril. Die Natriumverbindung liefert mit Benzoylchlorid Isobenzoyldipropionitril.

Acetyldipropionitril $C_8H_{12}N_2O = C_6H_9N_2.C_2H_3O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 11 g Dipropionitril in trockenem Aether mit 8 g Acetylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 128). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Säuren.

Aminomethyläthylisoxazol, Oximinopropylcyanäthyl $C_6H_{10}N_2O$ = $CH_3.C:C.NH_2$ / $C_2H_5.C:N.O$ = $CH_3.CH.C:NH$ / $C_2H_5.C:N.O$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Dipropionitril mit einer Lösung von $NH_3O.HCl$ (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 128). Beim Versetzen einer Lösung von Propionylpropionitril in konc. Kalilauge mit $NH_3O.HCl$ (HANRIOT, *B.* 24 [2] 553). — Nadeln. Schmelzp.: 42° (B.), 44° (H.). Siedep.: 180° bei 200 mm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf. Wird von HCl bei 120° in NH_3, $CO(C_2H_5)_2$ und NH_3O zerlegt. HNO_2 erzeugt einen Körper $C_{12}H_{16}N_4O_3$. Liefert ein bei 160° schmelzendes **Acetylderivat** $C_8H_{12}N_2O_2 = C_6H_9N_2O.C_2H_3O$. — $C_6H_{10}N_2O.HCl$. Feine Nadeln (B.). — $(C_6H_{10}N_2O)_2.ZnCl_2$ (B.). — **Bromid** $C_6H_{10}N_2O.Br_2$. *B.* Aus Methyläthylaminoisoxazol und Brom, in Gegenwart von Aether (HANRIOT). — Amorph. Wird durch Wasser in NH_4Br und **Brommethyläthyloxazolon** $C_6H_8BrNO_2$ = $CH_3.CBr.CO$ / $C_2H_5.C:N.O$ (grofse Oktaëder, Schmelzp.: 41°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol) zerlegt.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{16}N_4O_3$. *B.* Aus Aminomethyläthylisoxazol und HNO_2 (HANRIOT). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 65°.

Dimethylketoximessigsäurenitril $(CH_3)_2.C(CN).C(N.OH).CH_3$ s. S. 1467.

3. ***Cyanisovaleraldehyd*** $C_4H_8(CHO).CN$ s. S. 953.

5. Nitrile $C_7H_{11}NO$.

1. ***β-Propyliden-α-Oxybutyronitril, 3-Methyl-3-Hexenol(2)-Nitril*** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CH(OH).CN$. *B.* Bei 50stündigem Erhitzen auf 45° von 1 Vol. Methyläthylakroleïn mit 1 Vol. wasserfreier Blausäure (JOHANNY, *M.* 11, 401). — Unbeständige Flüssigkeit.

Acetylderivat $C_9H_{13}NO_2 = C_5H_9.CH(O.C_2H_3O).CN$. Flüssig. Siedep.: 110—114° bei 22 mm (JOHANNY). Leicht löslich in Aether u. s. w.; unlöslich in Wasser.

2. ***Dimethylpropionilacetonitril*** $C_2H_5.CO.C(CH_3)_2.CN$. Man löst Natrium in einer Lösung von Acetonitril in absol. Aether, fügt Methyljodid hinzu, erwärmt einige Stunden lang und versetzt dann mit Wasser (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* 51, 173). — Flüssig. Siedepunkt: 175; spec. Gew. = 0,9451 bei 0°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 140—150°, Aethylisopropylketon, CO_2 und NH_3 (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 1549). Mit 2 Mol. Methylalkohol und 2 Mol. Salzsäuregas entsteht Dimethylpropionylessigsäuremethylester. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

6. Methyläthylpropionylacetonitril $C_8H_{13}NO = C_2H_5.CO.C(CH_3, C_2H_5).CN$. Aus Acetonitril, Natrium und C_2H_5J, wie bei Methylpropionylacetonitril (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* 51, 173). — Flüssig. Schmelzp.: 195°. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 140 bis 150°, Aethylisobutylketon (H., B., *Bl.* [3] 1, 550). Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

F. Nitril der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

γγ-Hexachlor-α-Oxy-cyclo-Pentencarbonsäurenitril C_6HCl_6NO = $CCl.CCl_2$ / $CCl.CCl_2$ > C(OH).CN. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Versetzen einer auf 0° abgekühlten Lösung von (1 Thl.) γγ-Hexachlorketo-cyclo-Penten in (10 Thln.) absol. Alkohol mit einer Lösung

von ($^1/_2$ Thl.) KCN in Alkohol (von 50%) (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2216). — Dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur in Hexachlorketopenten und Blausäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt Spaltung in Hexachlorketopenten und Blausäure; ebenso wirkt verd. Natron. Vitriolöl erzeugt, in der Hitze, das Amid $C_5Cl_4O(OH).CO.NH_2$.

Acetylderivat $C_8H_3Cl_6NO_2 = C_4Cl_6.C(O.C_2H_3O).CN$. *B.* Aus γγ-Hexachloroxypentencarbonsäurenitril mit Acetylchlorid bei 120—130° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2218). — Dicke, sechsseitige, trimetrische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96—97°. Wird, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, zersetzt unter Bildung von γγ-Hexachlorketopenten.

G. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Chlordiäthoxylacetonitril $C_6H_{10}ClNO_2 = (C_2H_5O)_2.CCl.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Dichloräthoxylacetonitril $C_2H_5O.CCl_2.CN$ mit 1 Mol. Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° (H. BAUER, *A.* 229, 176). — Flüssig. Siedep.: 159,5—161,5°.

Chlordipropoxylacetonitril $C_8H_{14}ClNO_2 = (C_3H_7O)_2.CCl.CN$. *B.* Analog der homologen Aethylverbindung $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ (BAUER, *A.* 229, 178). — Flüssig. Siedep.: 199—202°.

H. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

a. Nitrile der einbasischen Säuren.

1. 2-Dichlorpropionyl-Oxypropionitril $C_6H_7Cl_2NO_2 = CH_3.CCl_2.CO.C(OH,CH_3).CN$. *B.* Beim Schütteln von dimolekularem 2,2-Dichlorpropionitril mit kaltem Wasser (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 363). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 82—83°. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht 2,2-Dichlorpropionsäureamid.

2. s-Tetrachlordiacetylhydrocyanid, 2-Methyl-2^1,2^1,4,4-Tetrachlor-2,3-Butanolon-Nitril $C_5H_3Cl_4NO_2 = CHCl_2.CO.C(CHCl_2)(OH).CN$. *B.* Entsteht, neben s-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin, aus s-Tetrachlordiacetyl und konc. Blausäure (LEVY, WITTE, *A.* 254, 100). Wird von dem Dicyanhydrin durch Ligroïn getrennt, in welchem es sich leichter als jenes löst. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 110—111°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

b. Nitrile der zweibasischen Säuren.

Die Nitrile $C_nH_{2n}(CN)_2$ der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind bis jetzt (aufser dem Cyan) noch nicht aus den Ammoniaksalzen durch Wasserentziehung dargestellt worden. Man erhält sie durch doppelte Umsetzung aus den Bromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ mit KCN. Auch aus den entsprechenden Amiden durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, PCl_5). Die Cyanderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ können als Halbnitrile (oder Nitrilosäuren) der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ aufgefasst werden, insofern nur die Hälfte des Carboxyls der Säure $C_nH_{2n-2}O_4$ gegen Cyan ausgewechselt ist, und dieselben, beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, in NH_3 und die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ zerfallen. $CH_2.CN.CH_2.CO_2H$ (Cyanessigsäure) + $2H_2O$ = NH_3 + $CO_2H.CH_2.CO_2H$ (Malonsäure). Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium gehen die Nitrile $C_nH_{2n}(CN)_2$ in Basen $C_nH_{2n+4}N_2$ über.

1. Oxalsäurenitril (Cyan, Aethandinitril) $(CN)_2$. *B.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (GAY-LUSSAC, *Gilberts' Annalen* [1816] 53, 139). Beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (MORREN, *J.* 1859, 34). Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat. Bei der Bildung von Cyan wird Wärme gebunden (BERTHELOT, *Bl.* 32, 385). — *D.* Getrocknetes und zerriebenes Cyanquecksilber wird geglüht und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen. Daneben entsteht schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan. Da die Bildungswärme des Quecksilbercyanids eine sehr erhebliche ist, so verlangt die Zerlegung desselben in Hg und $(CN)_2$ eine hohe Temperatur. Erleichtert wird diese Zerlegung durch das gleichzeitige Entstehen von Paracyan, weil die Bildung dieses Körpers aus Cyan von einer Wärmeentwickelung begleitet ist. Mischt man nun dem Quecksilbercyanid Sublimat bei, so erfolgt die Zersetzung schon bei schwachem Er-

wärmen. Der Prozess $Hg(CN)_2 + HgCl_2 = (CN)_2 + Hg_2Cl_2$ ist nämlich von einer (geringen) Wärmeentwickelung begleitet (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 4, 390). Um aus Cyankalium alles Cyan auszutreiben, giefst man die koncentrirte wässerige Lösung von 1 Thl. KCN allmählich in eine Lösung von 2 Thln. Kupfervitriol in 4 Thln. Wasser und erhitzt schliefslich. Hierbei entweicht Cyan. Das gefällte Kupfercyanür zerlegt man, nach dem Abfiltriren und Waschen, durch wenig überschüssige Eisenchloridlösung (spec. Gew. = 1,26) oder durch Vermischen mit Braunstein und Essigsäure und Erwärmen (G. JACQUEMIN, *A. ch.* [6] 6, 140). Wendet man nicht absolut reines Cyankalium an, so ist dem Cyan CO_2 beigemengt. — Farbloses Gas von stechendem Geruch; brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Spec. Gew. (gegen Luft) = 1,804 (THOMSON). Wird durch Druck (FARADAY, DAVY, *Berz. Jahresb.* 4, 57) oder Abkühlung auf $-20,7^0$ (BUNSEN, *A.* 32, 200) flüssig. Verflüssigt sich bei $+15^0$ unter einem Druck von 3,33 Atmosphären; Tension des kondensirten Cyans bei $t^0 = y \cdot \left(\frac{t - 47,283}{t}\right)^{50}$, wobei $\log y = 7,3814321$ (CHAPPUIS, RIVIÈRE, *A. ch.* [6] 14, 286); Tension bei $-20,4^0 = 760,8$ mm; bei $0^0 = 1180$ mm; bei $10^0 = 2570$ mm; bei $15^0 = 3070$ mm. Verdampfungswärme = 103 Cal. (CHAPPUIS, *A. ch.* [6] 15, 517). Zusammendrückbarkeit: CHAPPUIS, RIVIÈRE, *Ph. Ch.* 1, 522. Spec. Gew. des flüssigen Cyans (gegen Wasser) = 0,866 bei $17,2^0$ (FARADAY). Erstarrt bei noch gröfserer Kälte zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei $-34,4^0$ (FARADAY, *A.* 56, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem Cyan, so erstarrt es sofort (DRION, LOIR, *J.* 1860, 41). Apparat zur Bereitung von flüssigem Cyan: HOFMANN, *B.* 3, 663. Löslichkeit verschiedener Körper in flüssigem Cyan: GORE, *J.* 1871, 357. Das flüssige Cyan leitet nicht den elektrischen Strom (KEMP, *A.* 5, 4). Reibungskoëfficient des Cyans: O. E. MEYER, *J.* 1871, 46; 1873, 17. Brechung und Dispersion des Cyans: CROULLEBOIS, *J.* 1868, 122; 1870, 170; MASCART, *J.* 1874, 149, 150. Brechungskoëfficient des flüssigen Cyans: BLEEKRODE, *R.* 4, 78. Molekularbrechungsvermögen = 9,16 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Spektrum des Cyans: LIELEGG, *J.* 1868, 128; WÜLLNER, *J.* 1871, 165; CIAMICIAN, *M.* 1, 635; WESENDONCK, *P.* [2] 17, 454. Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) = 262,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 178). Völlig reines und trockenes Cyan zersetzt sich nicht beim Aufbewahren (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 43, 306). 1 Vol. Wasser von 20^0 absorbirt 4,5 Vol. Cyan (GAY-LUSSAC). Die wässerige Lösung färbt sich bald braun, scheidet braune Azulmsäure (PELOUZE, RICHARDSON, *A.* 26, 63) ab und hält Oxalsäure, Ammoniak, Blausäure, CO_2 und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 15, 627). Verdünnte Säuren verhindern die Zersetzung der wässerigen Cyanlösung (GIANELLI, *J.* 1856, 435). Bei Gegenwart von Aldehyd scheidet sich aus der wässerigen Cyanlösung Oxamid ab. Absorption von Cyan durch Kokosnusskohle: 1 Vol. Kohle absorbirt bei 0^0 und 760 mm 113,7 Vol. Cyan u. s. w. (HUNTER, *J.* 1871, 56; 1872, 46). Erhitzt man die mit Cyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zweischenkligen, zugeschmolzenen Röhre, so kondensirt sich das Cyan leicht in dem anderen Schenkel der Röhre (MELSENS, *J.* 1873, 23). Quecksilber absorbirt etwas Cyan, namentlich bei höherem Druck (AMAGAT, *J.* 1869, 70).

Cyangas wird durch den elektrischen Funken zersetzt unter Abscheidung von Kohle (DAVY; BUFF, HOFMANN, *A.* 113, 135; ANDREWS, TAIT, *J.* 1860, 31). Daneben entsteht Paracyan (BERTHELOT, *J.* 1876, 165). Flüssiges Cyan wandelt sich, beim Erhitzen auf 500^0, zum Theil in Paracyan um. Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Cyan; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes Oel (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 93). Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangas zu KCN, resp. NaCN. Verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei 300^0; verbindet sich bei $500-550^0$ mit Wasserstoff zu Blausäure (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Beim Glühen von Potasche im Strome von Cyan entstehen Cyankalium und Kaliumcyanat (WÖHLER). Dieselben Körper entstehen beim Auflösen von Cyan in Kalilauge. — Wässeriges Ammoniak absorbirt viel Cyan und erzeugt damit Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; 12, 253). 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff (zu $C_2N_2.H_2S$) und bei Gegenwart von Alkohol mit 2 Mol. (zu $C_2N_2H_4S_2$) (S. 1369). Beim Behandeln von Cyan mit starker, wässeriger Salzsäure, in der Kälte, wird Oxamid gebildet (SCHMIDT, GLUTZ, *B.* 1, 66). Cyangas, in wässerige Aldehydlösung geleitet, erzeugt Aethylidendioxamid $(NH_2.C_2O_2.NH)_2.CH.CH_3$. Cyangas wird von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Alkohol begierig absorbirt und liefert dabei NH_4Cl, Aethylchlorid, Oxalester und wenig Ameisenester (VOLHARD, *A.* 158, 118); daneben entstehen Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und salzsaurer Oximinoester $(NH)_2.C_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11. 1481). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96 entsteht Aminoessigsäure. Beim Erhitzen mit stark überschüssiger Säure vom spec. Gew. = 2,0 auf 280^0 werden NH_3, Aethan und Oxalsäure gebildet (BERTHELOT, *J.* 1867, 347). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht Cyan in Aethylendiamin über. Cyan lagert sich

direkt an aromatische Basen (Anilin...) und Aminosäuren an. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Oxalamidoxim $C_2H_6N_4O_2$.

Substitution von Wasserstoff durch Cyan in organischen Verbindungen s. S. 55.

Paracyan (Cyanur) $(CN)_6 = [(CN)_3]_2$. *B.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 10, 72), Cyansilber (THAULOW, *Berz. Jahresb.* 23, 81) oder Azulmsäure (JOHNSTON, *A.* 22, 280). Cyan verwandelt sich beim Erhitzen auf 500° langsam in Paracyan (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 299). Daneben entsteht ein anderes Polycyan (?) (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 43, 306). Cyanurjodid zerfällt, beim Erhitzen, glatt in Paracyan und Jod (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 159). — *D.* Man erhitzt Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 400° und lässt über das Produkt bei 444° Cyan streichen (TROOST, HAUTEFEUILLE). — Braunschwarze, lockere Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salpetersäure nicht verändert (DELBRÜCK, *A.* 64, 296). Bei 860° verwandelt sich das Paracyan völlig in Cyan (TROOST, HAUTEFEUILLE). Löst sich in festen Alkalien unter Zersetzung (?). Zerfällt, beim Glühen im Wasserstoffstrome, in Blausäure, Ammoniak und Kohle (D).

Beim Glühen von Cyansilber entsteht kein Paracyansilber, sondern ein Gemenge von Paracyan und Silber. Das letztere kann aus dem Gemenge durch Quecksilber ausgezogen werden (TR., H.).

Ammoniakderivate des Cyans (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 947). 1. **Azulminsäure** $C_4H_5N_5O = CN.C(OH).C(NH_2).CN$ (?). *B.* Entsteht, neben Oxamid und Oxaminsäure, beim Einleiten von Cyan in wässeriges Ammoniak. Je verdünnter Letzteres ist, um so weniger wird Azulminsäure gebildet. — Braune Flocken. Schwer löslich in reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt violett, jene in Kali oder Schwefelsäure grün. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_3 und Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2$. Geht, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder $KMnO_4$, in Azulmoxin über.

$$\begin{array}{c}CN.C(OH).C(NH_2).CN\\ \dot{N}H-\dot{N}H\end{array}$$

2. **Azulmoxin** $C_4H_3N_5O_2$. *D.* Man erwärmt Azulminsäure mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rothgelb geworden ist, und krystallisirt die beim Erkalten anschiefsende Verbindung aus Salpetersäure um. — Rothgelbes Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in koncentrirter Schwefelsäure, die Lösung zeigt eine intensive hellgrüne Fluorescenz. Löslich in NH_3; die Lösung giebt mit Silbernitrat eine braune, flockige Fällung.

3. **Hydrazulmin** $C_4H_6N_6 = \begin{array}{c}CN.C(NH_2).C(NH_2).CN\\ \dot{N}H-\dot{N}H\end{array}$ *B.* Beim Zusammenbringen von trocknem Cyan mit überschüssigem, trocknem Ammoniak. $C_4H_6N_6 = 4CN + 2NH_3$. — Pechschwarze, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und hinterlässt Paracyan. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in NH_3 und Azulminsäure (Hydrazulmoxin) $C_4H_6N_6 + H_2O = NH_3 + C_4H_5N_5O$.

Bei der freiwilligen Zersetzung der wässerigen Lösungen von Cyan, Blausäure und Cyankalium scheiden sich braune Flocken ab, vermuthlich zum gröfsten Theile aus Azulminsäure bestehend. Lässt man eine mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak versetzte Blausäure einige Zeit stehen, so scheidet sich ein röthlich-schwarzer Körper aus, dessen Hauptmasse aus Azulminsäure $C_3H_3N_3O$ besteht (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 158; vgl. MILLON, *J.* 1861, 337). Dieselbe ist braunschwarz, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich in koncentrirter Kalilauge und in konc. H_2SO_4 oder konc. HNO_3. Die Lösung in Säuren giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag $Ag.C_9H_8N_9O_3$. LESCOEUR und RIGAULT (*Bl.* 34, 473) zogen aus der rohen Azulminsäure ein fuchsrothes, amorphes Pulver $(CNH)_5.H_2O$ aus, das sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löste, aber in Wasser nur wenig löslich war.

2. Malonsäurenitril, Propandinitril $C_3H_2N_2 = CH_2(CN)_2$. *B.* Aus Cyanacetamid und (1 Mol.) P_2O_5 (HENRY, *J.* 1886, 537). — Krystallinisch. Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 218—219°. Molek.-Verbrennungswärme = 395,1 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 128). Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Wird von konc. HCl, bei 150°, zerlegt in Chloressigsäure, NH_3 und CO_2.

Chlornitromalonsäurenitril $CCl(NO_2)(CN)_2$ siehe S. 205.

3. Nitrile $C_2H_4(CN)_2$.

1. ***Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid, Butandinitril)*** *B.* Aus Aethylenbromid mit KCN (SIMPSON, *A.* 118, 374; 121, 154; NEVOLE, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 101). Entsteht auch bei der Elektrolyse von cyanessigsaurem Kalium (MOORE, *B.* 4, 520). — *D.* Man erhitzt 300 g Aethylenbromid mit 500 g Alkohol zum Kochen und tröpfelt eine

konc. wässerige Lösung von 200 g KCN hinzu (FAUCONNIER, *Bl.* 50, 214). — Amorph. Schmelzp.: 54,5° (N., TSCH.). Siedep.: 158—160° bei 20 mm (PINNER, *B.* 16, 360). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 265—267° (HENRY, *Bl.* 43, 618). Siedep.: 185° bei 60 mm (BILTZ, *B.* 25, 2542). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,023 bei 45° (im flüssigen — nicht völlig reinen — Zustande. SIMPSON). Molek.-Verbrennungswärme = 546,1 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 131). Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Alkohol, weniger in CS_2 und Aether. Wird von Zinn und Salzsäure in die Base $C_4H_8(NH_2)_2$ übergeführt. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Tetramethylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$ und Pyrrolidin C_4H_9N. Liefert, mit Alkohol und HCl, salzsauren Succiniminoäther. — $C_2H_4(CN)_2 + 4AgNO_3$. Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Explodirt beim Erhitzen (SIMPSON).

Tetrahydrojodid (**Bernsteinsäureamidjodid**) $C_4H_8J_4N_2 = C_2H_4(CN)_2 . 4HJ = C_2H_4(CJ_2.NH_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Bernsteinsäurenitril in gekühlte, konc. HJ (BILTZ, *B.* 25, 2543). — Flocken.

Succinaminsäurenitril $C_4H_6N_2O = NH_2.CO.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus Bernsteinsäurenitril und alkoholischem NH_3 bei 100° (DROUIN, *B.* 22 [2] 297). — Krystalle. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 210—220°. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

2. ***Isobernsteinsäurenitril, Propannitril-Methylnitril*** $C_4H_4N_2 = CH_3.CH(CN)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 26,2°; Siedep.: 197—198° (HENRY, *J.* 1889, 639).

4. Nitrile $C_5H_6N_2$.

1. ***Nitril der normalen Brenzweinsäure (Trimethylencyanid, Pentandinitril)*** $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus Trimethylenbromid, reinem Cyankalium und Alkohol (HENRY, *Bl.* 43, 618). — Flüssig. Siedep.: 285—287,4° (kor.); spec. Gew. = 1,0031 bei 4°; 0,9952 bei 15; 0,9894 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 702). Siedep.: 142° bei 10 mm; 149° bei 15 mm; 181,5° bei 50 mm; 203° (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 817). Molek.-Verbrennungswärme = 699,8 (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 135). Unlöslich in Aether und CS_2. Liefert mit Alkohol und Natrium: Pentamethylendiamin $N_2H_4(C_5H_{10})$ und Piperidin $NH.C_5H_{10}$. Liefert mit 2 Mol. Hydroxylamin bei 60—70° Glutarendiamidoxim und Glutarenimidodioxim; mit 1 Mol. Hydroxylamin entsteht, in der Kälte, ein Körper $C_5H_9N_3O$.

2. ***Brenzweinsäurenitril. 4-Butannitril-2-Methylnitril*** $CH_3.CH(CN).CH_2.CN$. *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Cyankalium bei 150° (SIMPSON, *A.* 121, 160). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium, in der Kälte, neben anderen Produkten (PINNER, *B.* 12, 2053). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +12° (P.). Siedep.: 252—254° (PINNER; vgl. LEBEDEW, *A.* 182, 327).

3. ***Aethylmalonsäurenitril, 1-Butannitril-2-Methylnitril*** $C_2H_5.CH(CN)_2$. Erstarrt bei — 32°. Siedep. 206°; spec. Gew. = 0,9515 bei 11° (HENRY, *J.* 1889, 640).

5. Nitrile $C_6H_8N_2$.

1. ***Propylmalonsäurenitril, Pentannitril-2-Methylnitril*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CN)_2$. Flüssig. Siedep.: 216—217°; spec. Gew. = 0,9224 bei 18° (HENRY, *J.* 1889, 640).

2. ***Isopropylmalonsäurenitril, 3-Methylbutannitril-2-Methylnitril*** $(CH_3)_2.CH.CH(CN)_2$. Flüssig. Siedep.: 204,5°; spe. Gew. = 0,9228 bei 18,6° (HENRY, *J.* 1889, 640).

3. ***α-Dimethylbernsteinsäurenitril (Isobutylencyanid, 2,2-Dimethylbutandinitril)*** $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CN$. *B.* Bei zweiwöchentlichem Stehen einer alkoholischen Lösung von Cyankalium mit Isobutylenbromid (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 1740). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. Reichlich löslich in Wasser.

6. Isobutylmalonsäurenitril, 4-Methylpentannitril-2-Methylnitril $C_7H_{10}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CN)_2$. Flüssig. Siedep.: 222°; spec. Gew. 0,9116 bei 18,6° (HENRY, *J.* 1889, 640).

7. Sebacinsäurenitril $C_{10}H_{16}N_2 = C_8H_{16}(CN)_2$. *B.* Durch Destillation von (100 Thln.) Sebacinsäureamid mit (208 Thln.) PCl_5 (KRAFFT, PHOOKAN, *B.* 25, 2252). — Flüssig. Siedep.: 199—200° bei 15 mm.

I. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Halbnitrile der Säure $C_5H_6O_4$. Die **Cyancrotonsäuren** $CO_2H.C_3H_4.CN$ (S. 975) können als Halbnitrile von Säuren $C_5H_6O_4$ betrachtet werden.

2. Allylmalonsäurenitril, 4-Pentennitril(I)-2-Methylnitril $C_6H_6N_2 = CH_2:CH.CH_2.CH(CN)_2$. Erstarrt bei —12°. Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 1,0231 bei 18,6° (HENRY, *J.* 1889, 640).

3. Camphersäurenitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} und $C_{20}H_{32}$, bei der Destillation von campheraminsaurem Ammoniak mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 334). — Krystallinisch. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

K. Nitrile der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.

Die Cyansubstitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ können als Halbnitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ betrachtet werden.

1. Triäthoxylacetonitril $C_8H_{15}NO_3 = (C_2H_5O)_3.C.CN$. *B.* Beim Erhitzen von Chlordiäthoxylacetonitril $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ mit Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° (H. BAUER, *A.* 229, 178). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 159—161,5°; spec. Gew. = 1,0030 bei 15,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Polymerisirt sich beim Aufbewahren.

Tripropoxylacetonitril $C_{11}H_{21}NO_3 = (C_3H_7O)_3.C.CN$. *B.* Aus $(C_3H_7O)_2.CCl.CN$ und $C_3H_7O.Na$ (BAUER, *A.* 229, 179). — Flüssig. Siedep.: 216—219°.

2. Nitril der α-Methyloxyglutarsäure $C_6H_7NO_2 = CN.C(CH_3).C_2H_4.CO$ (with —O— bridge). *B.* Man vermischt 100 g Lävulinsäure mit 60 g KCN, giebt nach 24 Stunden 80 g Salzsäure hinzu und schüttelt mit Aether aus (BLOCK, KRECKELER, TOLLENS, *A.* 238, 298). Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im Vakuum destillirt und der hierbei bei 150 bis 180° siedende Antheil mit Sodalösung und Aether geschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und bringt den Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren. — Krystalle. Schmelzp.: 31—33°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erwärmen mit HCl (spec. Gew. = 1,126) auf 80°, Methyloxyglutarsäure.

3. Methylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril $C_6H_8N_2O = HN\langle^{C(CH_3.CN).CH_2}_{CO\text{———}CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Lävulinsäureäthylester, Blausäure und alkoholischem Ammoniak auf 100° (KÜHLING, *B.* 22, 2369). Man dampft die Lösung ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp. 141°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Alkalien wird Blausäure abgespalten. Mit H_2S und Ammoniak entsteht Methylpyrrolidonthiocarbonsäureamid; mit Hydroxylamin entsteht Methylpyrrolidoncarbonsäureamidoxim.

4. Phoronsäurenitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$ siehe S. 772.

5. Verbindung $C_8H_8N_2O$ siehe S. 1223, 1455.

L. Nitrile der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

1. Tetraacetylarabonsäurenitril $C_{13}H_{17}NO_8 = C_2H_3O_2.CH_2.(CH.O.C_2H_3O)_3.CN$. *B.* Beim Erwärmen von l-Arabinoseoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, *B.* 26, 744). — Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. Nitrile $C_6H_8N_2O_2$.

1. *Dioxyadipinsäurenitril* $CN.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CN$ (?). *B.* Beim Erwärmen des Anhydrides $C_4H_6O_2$ des Erythrites mit wasserfreier Blausäure auf 50—55° (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1094). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

2. *Diacetyldicyanhydrin (Dimethyltraubensäurenitril)* $\begin{matrix}CH_3.C(OH).CN\\CH_3.C(OH).CN\end{matrix}$. *B.* Bei 24 stündigem gelinden Erwärmen von (1 Mol.) Diacetyl $(CH_3.CO)_2$ mit (2 Mol.) wässeriger

Blausäure (von 18%) (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 208). Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und wäscht den Rückstand mit $CHCl_3$. — Nadeln. Schmilzt gegen 110° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich oder unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Wird beim Kochen mit Wasser in Diacetyl und Blausäure gespalten. Salzsäure zerlegt in Dimethyltraubensäure und NH_3.

s-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin $C_6H_4Cl_4N_2O_2 = \begin{matrix} CHCl_2.C(OH).CN \\ CHCl_2.\dot{C}(OH).CN \end{matrix}$. *B.* Aus s-Tetrachlordiacetyl und überschüssiger konz. Blausäure bei 30—40° (LEVY, WITTE, *A.* 254, 98). Man wäscht das Produkt mit warmem Ligroïn. — Warzen (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 135—137°, dabei in Blausäure und Tetrachlordiacetyl zerfallend. Leicht löslich in Aether, Wasser und Alkohol, schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in HCN und Tetrachlordiacetyl. Vitriolöl führt das Nitril in Tetrachlordimethyltraubensäureamid über. Konc. HCl wirkt erst bei 110° ein und erzeugt das Imid $C_6H_4Cl_4O_4.NH$.

Diacetylderivat $C_{10}H_8Cl_4N_2O_4 = C_6H_2Cl_4N_4O_2(C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 163° (LEVY, WITTE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol.

3. Nitril der Dioxydimethylglutarsäure $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_2[C(OH, CH_3).CN]_2$.

B. Man versetzt (26 g) reines KCN, gelöst in wenig Wasser, mit (20 g) Acetylaceton und dann, unter Kühlung, mit (40 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (ZELINSKY, *B.* 24, 4007). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 134—136°. Schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol.

4. Methintricarbonsäurenitril (Cyanoform) $C_4HN_3 = CH(CN)_3$.

B. Aus $CHCl_3$, KCN und Alkohol bei 130° (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373; PFANKUCH, *J. pr.* [2] 4, 38; 6, 97). — Kleine Nadeln, zerfällt mit HCl in NH_3 und Methintricarbonsäure $CH(CO_2H)_3$.

$2CH(CN)_3.3HgJ_2$ entsteht beim Erhitzen von CHJ_3 mit $Hg(CN)_2$ und Alkohol auf 120° und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit $(NH_4)_2S$ wird daraus $CH(CN)_3.3NH_4J$ gebildet, das in zerfliefslichen Würfeln krystallisirt.

CLAUS (*B.* 9, 225) vermochte diese Körper nicht zu erhalten.

5. Vinyltricyanid $C_5H_3N_3 = CH_2(CN).CH(CN)_2$ (?) siehe S. 168.

6. Nitrile $C_8H_{10}N_2O_2$.

1. ***Diketohexamethylencyanhydrin*** $OH.C(CN)\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\rangle C(CN).OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3 ccm konc. Salzsäure in ein Gemisch aus 1 g Diketohexamethylen und (1,5 g) KCN (BAEYER, NOYES, *B.* 22, 2176). — Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. Beim Kochen mit konc. HCl und dann mit Barytwasser entsteht Dioxyhexahydroterephtalsäure $(OH)_2.C_6H_8(CO_2H)_2$ (?).

2. *β-Methyloxy-γ-Cyanacetobutyronitril* $CH_3.CO.CH(CN).C(OH, CH_3).CH_2.CN$. Man übergiefst 40 Thle. Chloraceton mit der Lösung von 7 Thln. KCN (von 96%) in 50 Thle. Wasser (GLUTZ, *J. pr.* [2] 1, 141; OBRÉGIA, *A.* 266, 338). Aus acetonsulfonsaurem Kalium nud KCN (?) (BENDER, *B.* 4, 518). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 179 bis 180° und zersetzt sich bei 182—184°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. Schwer löslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 entsteht das Anhydrid $C_8H_9NO_3$ (s. u.). Brom erzeugt das Derivat $C_8H_8BrNO_3$.

Oxyhydrocyanmesitenlakton $C_8H_9NO_3 = CH_3.\dot{C}{:}C(CN).\dot{C}(CH_3).OH$ (mit Brücke O—CO—CH_2). *B.* Bei allmählichem Auflösen von 10 g Methyloxycyanacetobutyronitril in 140 ccm doppelt-normaler Schwefelsäure (OBRÉGIA, *A.* 266, 345). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 65°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in koncentrirten Mineralsäuren. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, NH_3 und *β*-Oxy-*γ*-Acetoisovaleriansäure $C_7H_{12}O_4$. Verbindet sich, nur in alkalischer Lösung, mit 2 Mol. NH_3O.

Oxim $C_8H_{13}N_3O_4 + 3H_2O = CH_3.C(N.OH).\dot{C}H.C(CH_3).(OH)\dot{C}H_2 + 3H_2O$ (mit Brücke OH.N:C——OH——CO). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Oxyhydrocyanmesitenlakton in wenig Natronlauge mit 2 Mol.

$NH_3O.HCl$ (OBRÉGIA, *A.* 266, 355). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 179—180°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem; leicht in Alkalien und verdünnten Säuren.

Bromoxyhydrocyanmesitenlakton $C_8H_8BrNO_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Lösung von Methyloxycyanacetobutyronitril (OBRÉGIA, *A.* 266, 348). — Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 98—100°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

M. Nitrile der Säuren mit 7 und 8 Atomen Sauerstoff.

1. Pentaacetylglykonsäurenitril $C_{16}H_{21}NO_{10} = C_2H_3O_2.CH_2.(CH.O.C_2H_3O)_4.CN$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 25 g d-Glykoseoxim mit 25 g Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid, in einem 2 l-Kolben (WOHL, *B.* 26, 732). Man giefst, sobald alles in Lösung gegangen ist, sofort in 250 ccm Wasser und giebt 60 g NaOH hinzu. — Trimetrische hemiëdrische (TRAUBE, *B.* 26, 733). Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Ag_2O (+ NH_3) entsteht das Derivat $C_9H_{18}N_2O_6$ der d-Arabinose (s. d.).

2. Lävulosecyanhydrin $C_7H_{13}NO_6$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Stehen von 10—20 g Lävuloselösung (1 Thl. Wasser, 3 Thle. Lävulose) mit (1 Mol.) Blausäure (in 50procentiger Lösung) und 1 Tropfen verd. NH_3 (KILIANI, *B.* 18, 3068; 19, 221; 23, 449). Man schüttelt die völlig erstarrte Masse mit Alkohol (von 92%) und saugt sofort ab. — Seideglänzende, monokline Nadeln. Erweicht bei 110—115° unter Gelbfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Stehen mit Wasser oder beim Kochen damit. Wird von rauchender, kalter Salzsäure in NH_4Cl und Lävulincarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ zerlegt. Alkalien bewirken Spaltung in HCN und Lävulose.

XXXXVI. Isonitrile (Carbylamine) RNC.

Lässt man Alkyljodide auf zwei Moleküle Cyansilber einwirken, so entstehen Alkylcyanide, in denen das Cyan vermittelst des Stickstoffes mit dem Alkoholradikal zusammenhängt. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine nicht flüchtige Doppelverbindung des Isonitrils mit AgCN, aus welcher, durch Destillation mit Cyankaliumlösung, das Isonitril isolirt werden kann (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 203). Nach CALMELS (*Bl.* 43, 82) liefern auch $Hg(CN)_2$ und $Zn(CN)_2$ mit Alkyljodiden Isonitrile. Diese entstehen ferner bei der heftigen Reaktion von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Chloroform und primären Alkoholbasen (HOFMANN, *A.* 144, 114; 146, 107). $C_2H_5.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = C_2H_5.NC + 3KCl + 3H_2O$. Isonitrile entstehen ferner beim Destilliren der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin (HOFMANN, *B.* 3, 766). $C_2H_5.N.CS.P(C_2H_5)_3 = C_2H_5.NC + P(C_2H_5)_3S$, und in kleiner Menge bei der Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit KCN.

Die Isonitrile sieden niedriger als die Nitrile, werden von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, zerfallen aber mit Mineralsäuren sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen und ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. $C_nH_{2n+1}.NC + 2H_2O = C_nH_{2n+1}.NH_2 + CH_2O_2$. Mit (trockenem) Chlorwasserstoff gehen sie Verbindungen ein, welche durch Wasser sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen zerlegt werden. Organische Säuren wirken lebhaft ein und erzeugen substituirte Ameisensäureamide. Die Isonitrile verbinden sich mit C_2H_5J (Unterschied von Nitrilen). Quecksilberoxyd oxydirt sie zu Alkylcarbonimiden $C_nH_{2n+1}.N.CO$, doch entstehen gleichzeitig substituirte Ameisensäureamide (GAUTIER).

A. Isonitrile $C_nH_{2n-1}N$.

1. Methylisocyanid (Isoacetonitril, Methylcarbylamin) $C_2H_3N = CH_3.NC$. *B.* Siehe oben. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf Knallquecksilber (CALMELS, *J. pr.* [2] 30, 319). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —45°. Siedep.: 59,6°; spec. Gew. = 0,7557 bei 4° (GAUTIER). Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 15°. Essigsäure wirkt nach der Gleichung ein: $CH_3.NC + 2C_2H_3O.OH = NH(CHO)(CH_3) + (C_2H_3O)_2O$.

Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Methylisocyanid in Methylcarbonimid über. Erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung von cyanursaurem Trimethylester und Formamid. $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.N.CO)_3.NH_2(CHO) + CO$. Lässt man HgO auf eine ätherische Lösung von Methylisocyanid einwirken, so entsteht eine analoge Verbindung: $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.N.CO)_3.NH(CHO)_2$. Verhalten der Verbindung von Methylisocyanid mit Methyljodid (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 226) gegen Baryt, Ag_2O u. s. w.: LIUBAWIN, *Ж.* 17, 194. — $2CH_3.NC.3HCl$. *D.* Man leitet HCl in eine ätherische Lösung von $CH_3.NC$. — Krystallinisch; giebt mit Kalilauge: Ameisensäure, $CH_3.NH_2$ und $CH_3.NC$. — $CH_3.NC.AgCN$. Schmelzp.: 80—90° (MEYER, *J.* 1856, 523).

2. Aethylisocyanid (Isopropionitril, Aethylcarbylamin) $C_3H_5N = C_2H_5.NC$. *B.* Siehe oben. Entsteht auch aus Knallquecksilber und Aethyljodid (CALMELS, *J. pr.* [2] 30, 319). — Bleibt bei —66° flüssig. Siedep.: 78,1°, spec. Gew. = 0,7591 bei 4°; 0,7150 bei 44,5° (G., *A. ch*, [4] 17, 233). Bei längerem Erhitzen auf 190° entsteht eine kleine Menge einer flüssigen, polymeren Verbindung, die bei 200° explodirt. Essigsäure setzt sich mit Aethylisocyanid um in Aethylformamid und Essigsäureanhydrid. Quecksilberoxyd wirkt auf, in Aether gelöstes, Aethylisocyanid und erzeugt eine Verbindung $C_9H_{22}N_4O_2$ [$= 2N(CHO.C_2H_5.H) + C_2H_5.NC + NH_3$], die krystallisirt und bei 112° schmilzt. Daneben entsteht Formamid. — $2C_2H_5.NC.3HCl$. Giebt beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich Aethylformamid, neben Ameisensäure, Aethylamin und Aethylisocyanid.

Bromid $C_2H_5.NC.Br_2$. *B.* Man trägt Brom in eine Lösung von Aethylisocyanid in CS_2 ein (TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 185). — Schweres, nicht flüchtiges Oel. Zersetzlich.

3. Isopropylisocyanid (Isopropylcarbylamin) $C_4H_7N = (CH_3)_2.CH.NC$. Siedep.: 87°; spec. Gew. = 0,7596 bei 0° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 249). Wässerige Salzsäure wirkt nicht so rasch zersetzend ein, wie auf Aethylisocyanid; es entsteht dabei Isopropylformamid.

4. Isobutylisocyanid (Isobutylcarbylamin) $C_5H_9N = (CH_3)_2.CH.CH_2.NC$. Bleibt bei —66° flüssig. Siedep.: 114—117; spec. Gew. = 0,7873 bei 4° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 245).

5. Isoamylisocyanid (Isoamylcarbylamin) $C_6H_{11}N = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.NC$. Siedep.: 137° (HOFMANN, *A.* 146, 109).

B. Isonitril $C_nH_{2n-3}N$.

Allylisocyanid (Allylcarbylamin) $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.NC$ oder $CH_2:CH.CH_2.NC$(?). *B.* Aus Allyljodid und AgCN (LIEKE, *A.* 112, 316). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 96—106°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°. In Wasser etwas löslich. Zerfällt mit Alkalien in Ameisensäure und Allylamin (?).

XXXXVII. Amidoxime.

Die Nitrile verbinden sich direkt mit Hydroxylamin zu Amidoximen. $CH_3.CN + NH_3O = CH_3.C(NH_2):N.OH$. Die Amidoxime krystallisiren, sind aber sehr unbeständig und zerfallen, beim Erwärmen mit Wasser, in Hydroxylamin und Säureamide. Von salpetriger Säure werden sie in Stickoxydul und Säureamide zerlegt. Sie verbinden sich mit Säuren und (schwachen) Basen [$Cu(OH)_2$].

1. Methenylamidoxim (Isuretin) $CH_4N_2O = NH_2.CH:N.OH$. *B.* Eine alkoholische Hydroxylaminlösung bleibt 48 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und wird dann bei 40° koncentrirt (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 295). — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem, absolutem Alkohol. Erzeugt in den Lösungen von Cu, Pb- und Quecksilbersalzen Niederschläge. Scheidet aus $AgNO_3$, beim Erwärmen, Silber aus. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 140°, in CO_2, NH_3 und Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Beim Kochen von 1 Thl. Isuretin mit 1 Thl. Wasser entstehen NH_3, CO_2, Stickstoff, Biuret, Harnstoff und Guanidin; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, NH_3 und Stickstoff auf. Verbindet sich mit Säuren; die

Salze sind aber sehr unbeständig und zersetzen sich in der Wärme. Erwärmt man Isuretin mit verdünnten Säuren, so zerfällt es in Ameisensäure, NH_3 und Hydroxylamin. $CH_4N_2O + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3 + NH_3O$. Mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzhydroxamsäure $NH(C_7H_5O)_2O$.

$CH_2N_2OHg.HgCl_2$. Isuretinlösung giebt mit $HgCl_2$ einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der nach einiger Zeit dichter und dunkelgelb wird. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in HCl. — $CH_4N_2O.HCl$. Aeufserst zerfliefsliche, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(CH_4N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Oxalat $CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich. — Pikrat $CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Aethenylamidoxim $C_2H_6N_2O = CH_3.C(NH_2):N.OH$. *B.* Man löst 69,5 g salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser, gieſst 41 Thle. Acetonitril hinzu und so viel absoluten Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgt (NORDMANN, *B.* 17, 2746). Dann trägt man allmählich, unter starker Abkühlung, die Lösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol ein, lässt 60—80 Stunden bei 30—40° stehen und verdunstet die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung, unter einem Druck von 20—40 mm, auf $^1/_4$ des Volumens ein. Man versetzt nun mit einer dem Hydroxylamin äquivalenten Menge Salzsäure und verdunstet im Vakuum bis zur Krystallisation. Das auskrystallisirte salzsaure Aethenylamidoxim reinigt man durch öfteres Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether, löst es hierauf in absolutem Alkohol und versetzt mit der äquivalenten Menge Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, sowie mit Aether. Die Lösung des Aethenylamidoxims wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet und der Rückstand mit Aether und $CHCl_3$ gewaschen. — Lange Spieſse (aus Alkoholäther). Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Sehr unbeständig; zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Hydroxylamin und Acetamid. Wird von salpetriger Säure in Stickoxydul und Acetamid zerlegt. Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Anilin entsteht das Anilinderivat $CH_3.C(NH.C_6H_5).N.OH$. Beim Erwärmen von Aethenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid entsteht **Diäthenylazoxim** $C_4H_6N_2O$ (?). Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $C_2H_6N_2O.HCl$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 140°. Ist im trockenen Zustande ziemlich beständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $C_2H_5N_2O.Cu.OH$. Blaugrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Hydrochlorids mit $CuSO_4$ und NH_3.

3. Propenylamidoxim $C_3H_8N_2O = C_2H_5.C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus Aethylcyanid und Hydroxylamin (NORDMANN, *B.* 17, 2756). — $C_3H_8N_2O.HCl$.

4. Amenylamidoxim $C_5H_{12}N_2O = (CH_3)_3C.C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus $(CH_3)_3C.CN$ mit $NH_3O.HCl$ und Natriumäthylat bei 55°. — Krystalle. Schmelzp.: 115—116° (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2154).

5. Amidoxime $C_6H_{14}N_2O$.

1. ***Normalhexenylamidoxim*** $C_5H_{11}.C(NH_2).N.OH$. Schmelzp.: 48° (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 [2] 637).

2. ***Isocapramidoxim*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH_2):N.OH$. *B.* Man digerirt 30 Stunden lang bei 100° 10 g Isocapronitril mit 8 g $NH_3O.HCl$, 2,8 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und mit absolutem Alkohol (JACOBY, *B.* 19, 1500). — Silberglänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 58°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Alkalien und Säuren. — $C_6H_{14}N_2O.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Verbindung mit Chloral. $C_6H_{14}N_2O.C_2HCl_3O$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Isocapramidoxim mit überschüssigem Chloral (JACOBY, *B.* 19, 1506). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol um. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in heifsem Wasser und in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethyläther $C_8H_{18}N_2O = C_5H_{11}.C(NH_2):N.OC_2H_5$. *B.* Aus Capramidoxim, C_2H_5J und C_2H_5ONa (JACOBY, *B.* 19, 1502). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 35°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl.

Acetat $C_8H_{16}N_2O_2 = C_5H_{11}.C(NH_2):N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Isocapramidoxim und Essigsäureanhydrid (JACOBY, *B.* 19, 1501). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn,

in äufserst feinen, seideglänzenden Schuppen gefällt. Schmelzp.: 87°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Carbonat $C_{13}H_{26}N_4O_3 = [C_5H_{11}.C(NH_2).N.O]_2CO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Isocapramidoxim in Benzol mit einer Benzollösung von $COCl_2$ (JACOBY, *B.* 19, 1505). Man verdunstet die filtrirte Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser, löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Wasser. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Benzol, leicht löslich in HCl, in starkem Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether.

6. Normalheptenylamidoxim $C_7H_{16}N_2O = C_6H_{13}.C(NH_2).N.OH$. Schmelzp.: 48—49° (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* 25 [2] 636).

7. Nonenylamidoxim $C_9H_{20}N_2O = CH_3.[CH_2]_5.CH(CH_3).C(:N.OH).NH_2$. *B.* Aus (2 g) Methylhexylcarbincyanid $CH_3.CH(CN).C_6H_{13}$, (1 g) $NH_3O.HCl$ und Natriumäthylat bei 0° (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3355). — Kurze Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°.

8. Trichlor-α-Oxypropenylamidoxim $C_3H_5Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(OH).C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus Trichlormilchsäurenitril, NH_3O HCl und Soda (RICHTER, *B.* 24, 3676). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 145° unter Zerzetzung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $C_3H_5Cl_3N_2O_2.HCl$. Blättchen.

β-Trichlor-α-Oxypropenylazoximäthenyl $C_5H_5Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(OH).C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Trichlor-α-Oxypropenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (RICHTER, *B.* 24, 3677). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether schwer in Benzol.

9. Oxalendiamidoxim $C_2H_6N_4O_2 = {}^{NH_2}_{N(OH)}\rangle C.C\langle{}^{NH_2}_{N.OH}$. *B.* Man löst (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin in Wasser, fügt (1 Mol.) Kali hinzu und leitet in die eiskalte Lösung Cyangas ein. Man filtrirt von den sich bald ausscheidenden Krystallen ab und behandelt das Filtrat von neuem mit Cyan, bis ein amorpher Niederschlag auftritt (E. FISCHER, *B.* 22, 1931). Aus Cyananilin (TIEMANN, *B.* 22, 1936; ZINKEISEN, *B.* 22, 2946) oder Rubeanwasserstoff (EPHRAIM, *B.* 22, 2306) und Hydroxylamin. — Dicke Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 196°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure zerlegt in NH_4Cl, $NH_3O.HCl$ und Oxalsäure. Chloral erzeugt, beim Erhitzen, Chloraloxalendiamidoxim $C_8H_5Cl_6N_4O_4$ (s. u.). FEHLING'sche Lösung erzeugt einen rothbraunen, amorphen Niederschlag.

Diäthyläther $C_6H_{14}N_4O_2 = [-C(N.O.C_2H_5).NH_2]_2$. Bei dreistündigem Erhitzen am Kühler von (1 Mol.) Oxalendiamidoxim, gelöst in Alkohol mit (2 Mol.) C_2H_5J und (2 Mol.) C_2H_5ONa (ZINKEISEN, *B.* 22, 2950). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Diacetyloxalendiamidoxim $C_6H_{10}N_4O_4 = [-C(N.O.C_2H_3O).NH_2]_2$. *B.* Beim Eintragen von Oxalendiamidoxim in siedendes Essigsäureanhydrid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2949). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol) Schmelzp.: 184—187°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Oxalendiazoximdiäthenyl $C_6H_6N_4O_2 = \left[-C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3\right]_2$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Oxalendiamidoxim mit Essigsäureanhydrid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2950). Beim Behandeln von Oxalendihydrazoximdiäthyliden mit $KMnO_4$ (VORLÄNDER, *B.* 24, 815). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Oxalendiuramidoxim $C_4H_8N_6O_4 = [-C(N.OH)NH.CO.NH_2]_2$. *B.* Aus Oxalendiamidoxim mit KCON und Salzsäure (ZINKEISEN, *B.* 22, 2952). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191—192°. Unlöslich in kaltem Wasser, in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

Oxalendiazoximdipropenyldi-ω-Carbonsäure $C_{10}H_{10}N_4O_6 = \begin{array}{l} C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H \\ C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H \end{array}$.

B. Beim Erhitzen auf 140° von (1 Mol.) Oxalendiamidoxim und (2 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2951). Man löst die Schmelze in verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung durch Salzsäure. — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt gegen

200°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Oxalendiamidoximdikohlensäurediäthylester $C_8H_{14}N_4O_6 = [-C(NH_2)N.O.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) Oxalendiamidoxim mit (2 Mol.) Chlorameisensäureäthylester (ZINKEISEN, *B.* 22, 2952) — Lange, dünne Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w.

Oxalendihydrazoximdiäthyliden $C_6H_{10}N_4O_2 = CH_3.CH\langle{NH \atop O.N}\rangle C.C\langle{NH \atop N.O}\rangle CH.CH_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) Oxalendiamidoxim mit (30 Thln.) Acetaldehyd (VORLÄNDER, *B.* 24, 814). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Heifses Wasser bewirkt theilweise Rückbildung von Oxalendiamidoxim. $KMnO_4$ oxydirt zu Oxalendiazoximdiäthenyl $C_6H_6N_4O_2$.

Chloraloxalendiamidoxim $C_8H_6Cl_8N_4O_4$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von (1 Thl.) Oxalendiamidoxim mit (7 Thln.) Chloral (VORLÄNDER, *B.* 24, 815). — Glänzende Blättchen (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 196—197°. Unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w. Sehr beständig.

10. Succinendiamidoxim $C_4H_{10}N_4O_2 = [-CH_2.C(N.OH).NH_2]_2$. *B.* Bei 3—4stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Succinonitril mit einer konc. wässerigen Lösung von (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Soda (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2958). — Monokline (FOCK, *B.* 22, 2959) Prismen oder Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 188°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Löst sich in Säuren und Alkalien.

Diäthyläther $C_8H_{18}N_4O_2 = [-CH_2.C(N.O.C_2H_5)NH_2]_2$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 119° (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2958). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heifsem Fuselöl und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Diacetylsuccinendiamidoxim $C_8H_{14}N_4O_4 = [-CH_2.C(N.O.C_2H_3O).NH_2]_2$. *B.* Aus Succinendiamidoxim und Essigsäureanhydrid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2961). — Monokline (FOCK, *B.* 22, 2962) Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol.

Succinendiuramidoxim $C_6H_{12}N_6O_4 + 2H_2O = [-CH_2.C(N.OH)NH.CO.NH_2]_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Succinendiamidoximhydrochlorid und KCON (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2963). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Verliert bei 100—105° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 163,5° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Succinimidoxim $C_4H_6N_2O_2 = {CH_2.C(:N.OH) \atop CH_2.CO}\rangle NH$. *B.* Bei 8stündigem Erwärmen auf 60—70°, in der Druckflasche, von (1 Mol.) Bernsteinsäurenitril oder Succinaminsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, gelöst in Wasser, und ($^1/_2$ Mol.) Soda (GARNY, *B.* 24, 3427). Aus Succineniminodioxim und HNO_2 (GARNY). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 197°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. HNO_2 erzeugt Succinimid. Die Lösung in Natronlauge ist blaugrün. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 98°. — Das Pikrat schmilzt bei 212°.

Disucciniminodihydroxamsäure $C_8H_{13}N_3O_6 = \left({CH_2.CO.NH.OH \atop CH_2.CO}\right)_2 NH$. *B.* Aus (1 Mol.) Succinimid oder Succinamid mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, ($^1/_2$ Mol.) Soda (und Alkohol) bei 60—70° (GARNY, *B.* 24, 3434). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Wird durch Wasser und Eisessig zersetzt. $FeCl_3$ bewirkt eine dunkel kirschrothe Färbung. — Das Pikrat schmilzt bei 266°.

Succineniminodioxim $C_4H_7N_3O_2 + 2H_2O = {CH_2.C(N.OH) \atop CH_2.C(N.OH)}\rangle NH + 2H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen auf 60—70° von (1 Mol.) Succinonitril mit (2 Mol.) Hydroxylamin (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2964). — Krystalle. Schmelzp.: 207°; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 198° (GARNY, *B.* 24, 3430). Löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist anfangs blau und färbt sich bald grün. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ dunkelviolett gefärbt. HNO_2 erzeugt Succinimidoxim. — $Ag_2.C_4H_5N_3O_2$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Diacetylsuccineniminodioxim $C_8H_{11}N_3O_4 = {CH_2.C(N.O.C_2H_3O) \atop CH_2.C(N.O.C_2H_3O)}\rangle NH$. *B.* Aus Succineniminodioxim und Essigsäureanhydrid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2966). — Krystallpulver

(aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

11. Glutarendiamidoxim $C_5H_{12}N_4O_2 + H_2O = CH_2[CH_2.C(N.OH).NH_2]_2 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Glutareniminodioxim, bei 10stündigem Erhitzen auf 60—70° einer Lösung von Trimethylendicyanid und Hydroxylamin in Alkohol (J. Biedermann, *B.* 22, 2967). Beim Eindampfen scheidet sich zuerst das Glutarendiamidoxim aus. Man filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und zieht den Trockenrückstand mit siedendem Wasser aus; beim Erkalten scheidet sich noch Glutarendiamidoxim aus. Man filtrirt, dampft ein und kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol. Das in den Alkohol übergegangene Glutareniminodioxim reinigt man durch wiederholtes Lösen in $CHCl_3$ und Fällen mit Ligroïn. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn und Benzol.

Diacetylglutarendiamidoxim $C_9H_{16}N_4O_4 = CH_2[CH_2.C(N.O.C_2H_3O).NH_2]_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Glutarendiamidoxim mit Essigsäureanhydrid (J. Biedermann, *B.* 22, 2969). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

Glutarendiazoximdiäthenyl $C_9H_{12}N_4O_2 = CH_2\left[CH_2.C\left\langle{N.O \atop N}\right\rangle C.CH_3\right]_2$. *B.* Beim Kochen von Glutarendiamidoxim mit Essigsäureanhydrid (J. Biedermann, *B.* 22, 2969). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 138—139°. Unlöslich in Ligroïn und $CHCl_3$.

Glutarimidoxim $C_5H_8N_2O_2 = CH_2\left\langle{CH_2.C(:N.OH) \atop CH_2 \quad\quad CO}\right\rangle NH$. *B.* Aus Trimethylencyanid und NH_3O, wie Succinimidoxim (Garny, *B.* 24, 3432). Aus Glutarendiamidoxim und (1 Mol.) HNO_2 (Garny). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Kaum löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Liefert mit HNO_2 Glutarsäureimid.

Glutareniminodioxim $C_5H_9N_3O_2 = CH_2\left\langle{CH_2.C(N.OH) \atop CH_2.C(N.OH)}\right\rangle NH$. *B.* Siehe Glutarendiamidoxim (J. Biedermann, *B.* 22, 2970). — Schmelzp.: 193°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn und Benzol. Löst sich in Säuren und Alkalien. — $Ag.C_5H_8N_3O_2$. Niederschlag.

Diacetylglutareniminodioxim $C_9H_{13}N_3O_4 = CH_2\left\langle{CH_2.C(N.OC_2H_3O) \atop CH_2.C(N.OC_2H_3O)}\right\rangle NH$. *B.* Aus Glutareniminodioxim und Essigsäureanhydrid, in der Wärme (J. Biedermann, *B.* 22, 2971). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Körper $C_5H_9N_3O$. *B.* Aus 1 Mol. Trimethylencyanid und 1 Mol. Hydroxylamin, gelöst in kaltem, verdünntem Alkohol (J. Biedermann, *B.* 22, 2972). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Löst sich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Erzeugt in Fehling'scher Lösung keinen Niederschlag.

12. 2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäureamidoxim $C_6H_{11}N_3O_2 = NH\left\langle{C(CH_3).C(NH_2):N.OH \atop CO.CH_2.CH_2}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) 2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril $HN\left\langle{C(CH_3, CN).CH_2 \atop CO \quad\quad\quad CH_2}\right.$ mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf 100° (Kühling, *B.* 22, 2370). Man engt die Lösung etwas ein, fällt mit Kupfersulfat und zersetzt das Kupfersalz durch H_2S. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156°. — $Cu(C_6H_{10}N_3O_2)_2$. Niederschlag, aus mikroskopischen, stahlblauen Blättchen bestehend.

2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäureamidoxim $C_8H_{15}N_3O_2 = C_2H_5.N\left\langle{C(CH_3, CO.NH_2).CH_2 \atop C(N.OH) \quad\quad CH_2}\right.$. *B.* Man erhitzt gleiche Moleküle 2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Thiocarbonsäureamid und Hydroxylaminlösung, am Kühler, so lange noch Schwefelwasserstoff entweicht (Kühling, *B.* 23, 712). — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

XXXXVIII. Iminoäther (Imidoäther) $NH:R.OR_1$.

Litteratur: A. PINNER. *Die Imidoäther und ihre Derivate.* Berlin 1892.

Beim Einleiten von etwas über 1 Mol. trocknem Salzsäuregas in ein gut gekühltes Gemisch aus gleichen Molekülen Nitril und Alkohol entstehen salzsaure Iminoäther. $HCN + C_2H_5.OH + 2HCl = CHCl(NH_2).OC_2H_5.HCl$ und $CHCl(NH_2).OC_2H_5.HCl = HCl + NH:CH.OC_2H_5.HCl$. Ist das Nitril im Alkohol unlöslich, so gießt man absol. Aether oder Benzol hinzu und lässt jedenfalls das verstöpselte Gefäß einige Tage unter einer Glocke, über Vitriolöl und festem Aetznatron, stehen.

Die salzsauren Iminoäther zerfallen, beim Erhitzen, rasch in Säureamide und Alkylchloride. $NH:C(CH_3).OC_2H_5.HCl = CH_3.CO.NH_2 + C_2H_5Cl$. Von Wasser werden sie in Säureester und NH_4Cl zerlegt. $NH:C(CH_3).OC_2H_5.HCl + H_2O = NH_4Cl + CH_3.CO_2.C_2H_5$. Ebenso durch Alkohole, mit Ausnahme des salzsauren Formiminoäthers. Essigsäureanhydrid erzeugt acetylirte Säureamide. $NH:C(CH_3).OC_2H_5.HCl + (C_2H_3O)_2O = CH_3.CO.NH.C_2H_3O + C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. Mit Anilin entstehen Amidine und substituirte Iminoäther. $NH:CR.OC_2H_5.HCl + NH_2.C_6H_5 = N(C_6H_5):CR.OC_2H_5 + NH_4Cl$. Mit sekundären Basen entstehen nur a-substituirte Amidine. $NH:CR.OC_2H_5.HCl + NHR_2 = NH:CR.NR_2 + C_2H_5.OH + HCl$. Hydroxylamin erzeugt Amidoxime $NH.CR:N.OH$ und Hydroxamsäuren $OH.N:CR.OR_1$. Phenylhydrazin erzeugt Hydrizidoäther $N_2HR_{11}.CR.OC_2H_5$ und Hydrazidine $NH:CR.N_2H_2R_{11}$ und $N_2HR_{11}:CR.N_2H_2R_{11}$.

Die freien Iminoäther erhält man durch Eintragen der trocknen Hydrochloride in Potaschelösung (von 33%), unter Abkühlen und Ausschütteln mit Aether. Die über $CaCl_2$ entwässerte Aetherlösung destillirt man ab. Die freien Iminoäther sind beständig gegen Wasser.

A. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-1}N$.

1. Formiminoäthyläther $C_3H_7NO = NH:CH.OC_2H_5$. *B.* Man leitet, unter fortwährendem Umschütteln, (etwas über 1 Mol.) trocknes Salzsäuregas in ein in einem Kältegemisch befindliches Gemenge aus (1 Mol.) wasserfreier Blausäure, (1 Mol.) absolutem Alkohol und der 3—4fachen Menge absol. Aethers. Nach dem Einleiten des Gases wird das Gemisch noch eine halbe Stunde lang im Kältegemisch geschüttelt (PINNER, *B.* 16, 354, 1644). — Das salzsaure Salz $C_3H_7NO.HCl$ bildet stark glänzende Prismen. Zerfällt beim Aufbewahren unter Abscheidung von NH_4Cl. Zersetzt sich beim Erhitzen in C_2H_5Cl, Ameisenester, salzsaures Formamidin und etwas Salmiak. $2C_3H_7NO.HCl = C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5 + CH_4N_2.HCl$. Beim Stehen mit (4—5 Mol.) Aethylalkohol, unter Abkühlen, entsteht Orthoameisenäther. $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2C_2H_5.OH = CH(OC_2H_5)_3 + NH_4Cl$. Wendet man verschiedene Alkohole an, so entstehen gemischte Aether. Kalilauge scheidet aus dem salzauren Salz ein bei 80° siedendes Oel ab, doch wird der größte Theil des Salzes, unter Entwickelung von NH_3, zersetzt. Beim Stehen des salzsauren Formiminoäthers mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol scheidet sich zunächst NH_4Cl ab, dann verbindet sich der freie Aether mit NH_3 zu Formamidin CH_4N_2, und zuletzt entsteht salzsaures Formamidin. Dimethylamin erzeugt a-Dimethylformamidin $NH:CH.N(CH_3)_2$, während Diäthylamin eine Base $C_{10}H_{21}N_3$ erzeugt und mit Methylanilin Methylformanilid $C_6H_5.N(CH_3)(CHO)$ gebildet wird. Beim Stehen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Formylacetamid. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methenylazidin $C_{13}H_{14}N_4$.

Aethylenäther $C_4H_8N_2O_2 = (NH:CH.O)_2.C_2H_4$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man in ein durch Eis gut gekühltes Gemisch von (1 Mol.) Glykol und (2 Mol.) Blausäure (verdünnt mit dem vierfachen Gewicht absoluten Aethers) trockenes Salzsäuregas einleitet (PINNER, *B.* 16, 1653). — Das Hydrochlorid $C_4H_8N_2O_2.2HCl$ verhält sich im Allgemeinen wie das Hydrochlorid des Formiminoäthyläthers.

Iminoferrocyanwasserstoffmethyläther $C_{12}H_{28}FeN_6O_6 = (NH)_6:C_6H_4Fe.(OCH_3)_6$. *B.* Das Salz $C_{12}H_{28}FeN_6O_6.2HCl$ entsteht beim Sättigen einer gekühlten methylalkoholischen Lösung von $H_4Fe(CN)_6$ mit Salzsäuregas (FREUND, *B.* 21, 934). — Das Salz bildet feine Nadeln. Sehr leicht zersetzlich.

Aethyläther $C_{18}H_{40}N_6O_6Fe = (NH)_6:C_6H_4Fe(OC_2H_5)_6$. *B.* Das salzsaure Salz $C_{18}H_{40}FeN_6O_6.2HCl$ entsteht beim Sättigen einer absolut alkoholischen Lösung von $H_4Fe(CN)_6$ mit Salzsäuregas (BUFF, *A.* 91, 253; FREUND, *B.* 21, 932). Entsteht auch (?) beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in, mit absolutem Alkohol übergossenes, Ferridcyankalium (FREUND). — Krystalle, die sich rasch zersetzen. Löslich in Wasser und Alkohol. Bei längerem Stehen an der Luft hinterbleibt $H_4Fe(CN)_6$. Beim Versetzen der

heifsen alkoholischen Lösung mit Aether fällt $H_4Fe(CN)_6$ aus. Liefert, mit alkoholischem Ammoniak, $4NH_4.CN.Fe(CN)_2 + 2NH_4Cl$.

Propyläther $C_{24}H_{52}N_6O_6Fe = (NH)_6:H_4FeC_6(O.C_3H_7)_6$. *B.* Das salzsaure Salz $C_{24}H_{52}N_6FeO_6.2HCl$ entsteht aus $H_4Fe(CN)_6$, Propylalkohol und HCl (FREUND). — Das Salz krystallisirt in Nadeln.

Isoamyläther $C_{36}H_{76}N_6O_6Fe = (NH)_6:H_4FeC_6.(OC_5H_{11})_6$. *B.* Das Salz $C_{36}H_{76}N_6FeO_6.2HCl$ entsteht aus $H_4Fe(CN)_6$, Isoamylalkohol und HCl (FREUND).

2. Acetiminoäthyläther $C_4H_9NO = CH_3.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Sättigen einer Mischung gleicher Moleküle Acetonitril und Alkohol, die mit $^1/_3$ Vol. Aether verdünnt ist, bei 0° mit Salzsäuregas (PINNER, *Imidoäther*, S. 27). Man lässt das Gemisch einige Tage lang kalt stehen. — Der freie Acetiminoäthyläther, aus dem Hydrochlorid durch Natronlauge abgeschieden, ist eine bei 92—95° siedende Flüssigkeit. Das Hydrochlorid liefert mit Phenylhydrazin salzsaures Aethenylphenylazidin $C_8H_{11}N_3.HCl.—C_4H_9NO.HCl$. Farnkrautartig zusammengewachsene, rhombische Blätter. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei 98—100°.

Acetimino-β-chloräthyläther $C_4H_8ClNO = CH_3.C(NH).O.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas, unter Kühlung, in ein Gemenge aus gleichen Theilen Acetonitril und Chloräthylalkohol (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2387). — Oel. Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Essigsäure-β-chloräthylester und μ-Methyloxazolin. — Pikrat $C_4H_8ClNO.C_6H_3N_3O_7$. Goldglänzende sechseckige Blättchen. Schmelzp.: 106—107°.

3. Propioniminoäthyläther $C_5H_{11}NO = C_2H_5.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Propionitril, Alkohol und HCl (PINNER, *B.* 16, 1654). — $C_5H_{11}NO.HCl$. Oel; erstarrt nach wochenlangem Stehen zu glänzenden Prismen, die sich bei 92° unter Aufschäumen zersetzen.

4. Butyriminoäther $C_4H_8NO.R$.

1. ***Butyrimino-Isoamyläther*** $C_9H_{19}NO = CH_3.CH_2.CH_2.C(NH).O.C_5H_{11}$. — $C_9H_{19}NO.HCl$. Feine Nadeln. Schmilzt unter Zerfall bei 98° (BÜTZENBACH, *Pinner*, *Imidoäther*, S. 30). Leicht löslich in Alkohol.

Chlorbutyriminoäthyläther $C_6H_{12}ClNO = CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_6H_{12}ClNO.HCl$ entsteht, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Allylcyanid und 1 Mol. Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung einige Tage über Vitriolöl und Natron stehen lässt (PINNER, *B.* 17, 2007). $C_3H_5.CN + C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}ClNO.HCl$. — Das Hydrochlorid bildet grofse, dicke Prismen. Wird von Wasser rasch zersetzt unter Bildung von β-Clorbuttersäureäthylester und NH_4Cl. Das trockne Hydrochlorid zerfliefst an der Luft unter Bildung von Chlorbuttersäureester und Crotonsäureamid.

2. ***Isobutyrimino-Isoamyläther*** $C_9H_{19}NO = (CH_3)_2.CH.C(NH).O.C_5H_{11}$. — $C_9H_{19}NO.HCl$ (BÜTZENBACH).

5. Amenyliminoäthyläther $C_7H_{15}NO = (CH_3)_3C.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas bei 0° in eine Lösung von Trimethylacetonitril in absol. Alkohol (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2155). — $C_7H_{15}NO.HCl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 118—119°.

6. Caproniminoäthyläther $C_8H_{17}NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 168° (PINNER, *B.* 17, 178).

7. Steariniminoäthyläther $C_{20}H_{41}NO = C_{17}H_{35}.C(NH).OC_2H_5$. — $C_{20}H_{41}NO.HCl$. Kleine Blättchen. Schmilzt, unter Zerfall, bei 85° (PINNER, *Imidoäther*, S. 32). Leicht löslich in Alkohol und $CNCl_3$.

B. Derivate der Nitrile $C_nH_{n-1}NO$.

1. Iminokohlensäure, Imidokohlensäure $CH_3N_2O_2 = NH:C(OH)_2$. Es sind nur Ester dieser Säure bekannt, welche man durch Reduktion der Ester der Chloriminokohlensäure erhält. Diese entstehen durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Natron, Cyankalium und einem Alkohol (SANDMEYER, *B.* 19, 862). I. $C_2H_5.OH + NaOH + Cl_2 =$

$ClOC_2H_5$ + NaCl + H_2O. — II. $ClOC_2H_5$ + KCN = $C_2H_5O.CN$ + KCl. — III. $C_2H_5O.CN$ + $C_2H_5.OH$ = $(C_2H_5O)_2.C.NH$. — IV. $(C_2H_5O)_2.C.NH$ + $ClOC_2H_5$ = $(C_2H_5O)_2.CNCl$ + $C_2H_5.OH$.

Dimethyläther $C_3H_7NO_2 = (CH_3O)_2.C.NH$. *B.* Beim Schütteln von Chloriminokohlensäuremethylester mit einer Lösung von arseniger Säure in wässeriger Kalilauge (S., *B.* 19, 866). — Gleicht dem Aethylester, kann aber aus der wässerigen Lösung nicht durch Kali abgeschieden werden.

Diäthyläther $C_5H_{11}NO_2 = (C_2H_5O)_2.C:NH$. *B.* Man schüttelt 15 g Chloriminokohlensäureäthylester mit der Lösung von 11 g As_2O_3 und 30 g KOH in 120 g H_2O bei höchstens 50°. Das abgeschiedene Oel wird über KOH entwässert (S., *B.* 19, 874). — Nach Trimethylamin riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich stark bei der Destillation. Mischt sich mit Wasser; kann aus der koncentrirten, wässerigen Lösung durch KOH gefällt werden. Reagirt alkalisch. Wird von wässerigen Säuren in NH_3 und $CO_3(C_2H_5)_2$ zerlegt. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Esters in absolutem Aether, so scheidet sich ein zähes Hydrochlorid aus, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst und beim Erhitzen glatt zerfällt in C_2H_5Cl und Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak entsteht Guanidin. Alkalihypochlorite erzeugen Chloriminokohlensäureester. Liefert mit salzsaurem o-Phenylendiamin Phenylenharnstoff $C_6H_4(NH)_2.CO$. Mit salzsaurem o-Aminophenol entsteht ebenso der Aethyläther $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle O.C_2H_5$ und mit salzsaurer o-Aminobenzoësäure der Körper $CO_2H.C_6H_4.NH.C(O.C_2H_5):N.C_6H_4.CO_2H$.

Chloriminokohlensäuredimethyläther $C_3H_6ClNO_2 = (CH_3O)_2.C:NCl$. *B.* Wie der Diäthyläther (S., *B.* 19, 864). — Krystallmasse. Schmelzp.: 20°.

Diäthyläther $C_5H_{10}ClNO_2 = (C_2H_5O)_2.C:NCl$. *B.* Man leitet Chlor in eine abgekühlte Lösung von 80 g NaOH, 80 g KCN (von 96—98%), 200 g Alkohol und 600 g Wasser, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und die, über KOH getrocknete, ätherische Lösung verdunstet (S., *B.* 19, 862). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 39°. Riecht eigenthümlich, reizend. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch heifse, koncentrirte, wässerige Kalilauge nicht angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort Spaltung in NH_3, $CO_3(C_2H_5)_2$ und Chlorstickstoff. Schwefelwasserstoff wirkt, in Gegenwart von Wasser, nach der Gleichung: $(C_2H_5O)_2CNCl + H_2S + H_2O = CO_3(C_2H_5)_2 + NH_4Cl + S$. Scheidet aus HJ Jod ab.

Bromiminokohlensäurediäthyläther $C_5H_{10}BrNO_2 = (C_2H_5O)_2.C:NBr$. *B.* Aus Iminokohlensäureester und Acetbromamid (SELIWANOW, *B.* 26, 425). — Nadeln.

2. Laktiminoäther $CH_3.CH(OH).C(NH).OH$. **Propyläther** $C_6H_{13}NO = CH_3.CH(OH).C(NH).OC_3H_7$. *B.* Das Hydrochlorid $C_6H_{13}NO.HCl$ entsteht aus Aldehydcyanhydrin, Propylalkohol und Salzsäuregas (PINNER, *B.* 23, 2947). — Das Hydrochlorid bildet lange Nadeln, die bei 68—69°, unter Zersetzung, schmelzen.

Isoamyläther $C_8H_{15}NO = CH_3.CH(OH).C(NH).OC_5H_{11}$. — Das Hydrochlorid $C_8H_{15}NO.HCl$ bildet dünne Nadeln, die bei 69°, unter Zerfall in $C_5H_{11}Cl$ und Laktamid, schmelzen.

3. Oxyisobutyriminoäthyläther $C_6H_{13}NO_2 = OH.C(CH_3)_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_6H_{13}NO_2.HCl$ entsteht, wenn man ein Gemisch aus Acetonhydrocyanid $(CH_3)_2.C(OH).CN$ und (1 Mol.) Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung dann längere Zeit über Vitriolöl und Natron stehen lässt (PINNER, *B.* 17, 2009). — Das Hydrochlorid krystallisirt. Mit NH_3 liefert es Oxyisobutyramidin $C_4H_{10}N_2O$.

4. Trichlorvalerolaktiminoäthyläther $C_7H_{12}Cl_3NO_2 = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).C(NH):OC_2H_5$. — $C_7H_{12}Cl_3NO_2.HCl$. Sehr unbeständig (PINNER, *Imidoäther*, S. 39). — $C_7H_{12}Cl_3NO_2.H_2SO_4$. Prismen.

C. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Oximinodiäthyläther $C_6H_{12}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$. *B.* Die salzsaure Verbindung des Diäthyläthers schlägt sich nieder (gemengt mit Salmiak und Oxamid) beim Einleiten von Cyan in, mit Salzsäure nicht völlig gesättigten, absoluten Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). $2CN + 2C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}N_2O_2.2HCl$. Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Aether die Oximidätherverbindung ausgezogen und die

ätherische Lösung mit festem Kali geschüttelt. — Lange dicke Prismen. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 170°. Sehr unbeständig. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Oxamidin $C_2H_6N_4$. Mit Anilin entsteht Cyananilin $NH:C(NH.C_6H_5).C(NH.C_6H_5):NH$.

2. Succiniminodiäthyläther $C_8H_{16}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH$. *B.* Der salzsaure Succiniminoäther scheidet sich aus beim Einleiten von (4 Mol.) trocknem Salzsäuregas in ein, mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetztes, Gemisch aus 1 Mol. Aethylencyanid und 2 Mol. absoluten Alkohols, unter starker Abkühlung (PINNER, *Imidoäther*, S. 45). — Der salzsaure Succiniminoäther $C_8H_{16}N_2O_2.2HCl$ bildet seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 115° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser sofort in NH_4Cl und Bernsteinsäurediäthylester zerlegt. Liefert mit kaltem, wässerigem Ammoniak Succinamid, während mit alkoholischem Ammoniak Succinamidin $C_4H_{10}N_4$ entsteht. Mit Methylamin wird salzsaures Dimethylsuccinimidin $C_4H_5N_3(CH_3)_2.HCl$ gebildet.

Der freie Succiniminoäther, aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge abgeschieden, zersetzt sich rasch unter Abgabe von NH_3.

3. Glutariminodiisobutyläther $C_{13}H_{26}N_2O_2 = CH_2[CH_2.C(NH).OC_4H_9]_2$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{13}H_{26}N_2O_2.2HCl$ entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Trimethylencyanid in 2 Mol. Isobutylalkohol und absol. Aether (PINNER, *Imidoäther*, S. 48). — Das Hydrochlorid bildet Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Zerfällt bei 110°, ohne zu schmelzen, in NH_4Cl, Glutarsäureimid und Isobutylchlorid. Aethylamin spaltet in NH_4Cl und Diäthylglutarimidin $C_9H_{17}N_3$.

Glutariminodiacetat $C_9H_{14}N_2O_4 = CH_2[CH_2.C(NH).O.C_2H_3O]_2$. *B.* Aus salzsaurem Glutarimidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 23, 2944). — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 210—211°.

XXXXIX. Diazoverbindungen.

Diazosäuren.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminokörper entstehen zunächst Nitrite, die aber sehr leicht und meist sofort Wasser verlieren und in Diazoverbindungen übergehen. $HNO_2.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$. Diese Reaktion, welche in der aromatischen Reihe ganz allgemein stattfindet, ist in der Fettreihe nur unter gewissen Bedingungen ausführbar. Sie gelingt nicht mit freien Aminosäuren, sondern nur mit deren Estern (oder Amidsäureestern). Durch Schütteln der salzsauren Ester der Aminosäuren mit trockenem Aether und $AgNO_2$ erhält man die Nitrite der Aminosäureester, welche beim Aufbewahren, schneller durch Erwärmen auf 50° oder durch Destillation mit Wasser, in Wasser und Ester der Diazosäuren zerfallen (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 399).

Die Ester der Diazosäuren sind beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren lebhaft angegriffen. Sie verhalten sich wie schwache Säuren und lösen sich in Alkalien (auch in NH_3). Bleibt die alkalische Lösung kurze Zeit in der Kälte stehen, so können die Ester wieder durch Säuren ausgefällt werden. Bei längerer Einwirkung erfolgt natürlich Spaltung in Alkohol und Diazosäuresalz (resp. Diazosäureamid). Die Diazosäuresalze können einige Zeit unzersetzt in Lösung gehalten werden; bei längerem Stehen tritt aber völlige Zersetzung ein. Versetzt man die Lösung eines Diazosäuresalzes mit verdünnten Säuren, so entweicht sofort Stickstoff. Diese totale Zerlegung erfolgt sogar beim Einleiten von CO_2. Erhitzt man die Ester längere Zeit bis nahe auf ihren Siedepunkt, so zerfallen sie in Stickstoff und β-Azinsäureester, z. B. der Diazobernsteinsäureester in den Ester $C_8H_4N_2O_8(R_4)$. Mit Vitriolöl in Berührung, explodiren die Diazosäureester. Trockne Haloïdsäuren erzeugen Haloïdsäureester. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + HCl = CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Wendet man wässerige Lösungen der Säuren an, so erhält man, aufser den Haloïdsäureestern, auch noch Ester der Oxysäuren, welche auch beim Kochen der Diazoester mit Wasser entstehen. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = OH.CH_2.CO_2H + N_2 + C_2H_5.OH$. Freies Chlor, Brom oder Jod erzeugen dihalogensubstituirte Säureester. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + Cl_2 = CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Organische Säuren wirken erst bei höherer Temperatur ein, dann aber sehr heftig und erzeugen Säurederivate der Oxysäuren. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Mit Zinkstaub und Eisessig entstehen sehr unbeständige Hydrazinsäureester, welche gleich weiter zu NH_3 und Aminosäureester reducirt werden.

Die Konstitution der Diazokörper der Fettreihe ist eine andere, als jene der Diazoverbindungen der aromatischen Reihe; blos bei jenen sind zwei Stickstoffatome an ein Kohlenstoffatom gebunden: $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\rangle CH.CO_2.C_2H_5$. Es finden daher auch mancherlei Abweichungen im Verhalten statt. So verbinden sich z. B. die Diazokörper der Fettreihe nicht mit Aminokörpern zu Diazoaminoderivaten. Beim Austreiben des Stickstoffes durch Haloïde treten je zwei Atome Cl, Br, J in das Molekül ein. Giebt man den Diazokörpern der Fettreihe folgende Konstitution, z. B. $\begin{matrix} CH.N \\ C_2H_5O.\ddot{C}.O.\dot{N} \end{matrix}$ so treten die Analogien im Verhalten dieser Körper mit jenem der Diazokörper der aromatischen Reihe deutlicher hervor.

I. Diazoessigsäure $C_2H_2N_2O_2 = \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\rangle CH.CO_2H$.

Nicht im freien Zustande bekannt; man kennt nur ihre Ester. Diese lassen sich durch Barytwasser und Kalilauge, in der Kälte, verseifen. Die entstandenen Salze sind, in wässeriger Lösung, längere Zeit beständig. Beim Ansäuern erfolgt aber völlige Zersetzung unter Entwickelung von Stickstoff.

Methylester $C_3H_4N_2O_2 = C_2HN_2O_2.CH_3$. *B.* Wie der Aethylester. — Citronengelbes Oel. Siedep.: 129° bei 721 mm; spec. Gew. = 1,139 bei 21° (Curtius, *J. pr.* [2] 38, 406). Siedep.: 73° bei 80 mm (Curtius, Lang, *J. pr.* [2] 44, 564).

Aethylester $C_4H_6N_2O_2 = C_2HN_2O_2.C_2H_5$. *D.* Man löst 50 g salzsauren Aminoessigsäureäthylester (durch Abdampfen auf dem Wasserbade von freier Salzsäure befreit) in möglichst wenig Wasser, giebt die koncentrirte Lösung von 25 g $NaNO_2$ und dann einige Tropfen verd. H_2SO_4 hinzu. Das Gemisch wird sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgehoben. Den Rückstand versetzt man wieder mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4, schüttelt wieder mit Aether aus und wiederholt dies, unter zeitweiligem Zusatz von (15 g) $NaNO_2$, bis durch H_2SO_4 nur HNO_2 ausgetrieben wird. Die ätherischen Auszüge wäscht man mit wenig Soda, dann mit Wasser, entwässert sie über $CaCl_2$ und destillirt sie, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Dann lässt man erkalten und schüttelt mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Lösung von reinem Aetzbaryt. Das Gemisch wird in Portionen von 15—20 g im Dampfstrome erhitzt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zwei Wochen lang über $CaCl_2$ stehen gelassen und dann abdestillirt. Um die letzten Beimengungen (Aether u. s. w.) zu entfernen, läſst man den Ester 2—3 Tage über Vitriolöl im Vakuum stehen oder destillirt ihn im Vakuum (Curtius, *J. pr.* [2] 38, 401).

Citronengelbes, durchdringend riechendes Oel, das im Kältegemisch blätterig erstarrt und bei — 22° schmilzt. Siedet im Vakuum unzersetzt. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140—141° bei 720 mm; gegen das Ende der Destillation erfolgt Verpuffung. Siedep.: 84° bei 61 mm (Curtius, Lang). Spec. Gew. = 1,083 bei 24°. Explodirt nicht durch den Schlag, wohl aber sehr heftig beim Uebergieſsen mit Vitriolöl. Wenig löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether. Liefert beim Kochen mit Wasser: Glykolsäure, Stickstoff und Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol wird Glykoläthyläthersäureester $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ gebildet. Ebenso erhält man mit Benzoësäure Benzoëglykolsäure $C_7H_5O_2.CH_2.CO_2H$. Verpufft mit konc. HCl unter Bildung von Chloressigester und etwas Glykolsäureester. Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung, so entsteht quantitativ Chloressigester. Ebenso wirkt HBr. Beim Eintropfen von Diazoessigester in verd. wässerige Flusssäure entsteht aber Glykolsäureester. Tropft man konc. Flusssäurelösung in die Lösung von Diazoessigester in wenig Aether, so resultirt Diglykolsäurediäthylester. Jod erzeugt Dijodessigsäureester. Reducirt, schon in der Kälte, Silber aus einer wässerigen Lösung von $AgNO_3$; reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst ein Hydrazinderivat $NH_2.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$, das aber äuſserst unbeständig ist und leicht weiter in NH_3 und Glycinester $NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ zerfällt. Das Hydrazinderivat reducirt, schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung und regenerirt mit HNO_2 wieder den Diazoessigester. Verbindet sich mit Aldehyden zu Ketonsäureestern. $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CHO = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Wandelt sich beim Stehen für sich oder beim Kochen mit Wasser (oder wenig Toluol) in s-Azinbernsteinsäureester um. Kocht man mit gröſseren Mengen Benzol oder Toluol, so entstehen besondere Ester. $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_6 = C_7H_7.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Verbindet sich direkt mit Estern der ungesättigten Säuren zu sehr beständigen Pyrazolderivaten. Beim Kochen mit Anilin wird Anilinoessigester $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ gebildet. Bei längerem Stehen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak entstehen Diazoacetamid $N_2.CH.CO.NH_2$, Triaziminoacetamid und Triazoacetamid. Mit Natrium

entsteht ein Salz $N_2.CNa.CO_2.C_2H_5$ (?); durch Natriumäthylat und Aether wird ein Salz $C_4H_5N_2O_2.Na + C_2H_5ONa$ gefällt.

Isoamylester $C_7H_{12}N_2O_2 = C_2HN_2O_2.C_5H_{11}$. Citronengelbes, fruchtätherartig riechendes Oel. Siedep.: 160° bei 721 mm (C.); 89° bei 13 mm (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 564).

Diazoacetamid $C_2H_3N_3O = N_2.CH.CO.NH_2$. *B.* Siehe Pseudodiazoacetamid. Bei sechswöchentlichem Stehen von 5 g Diazoessigsäureäthylester mit 50 g Ammoniak (von 25%), in der Kälte (CURTIUS, *B.* 18, 1284; *J. pr.* [2] 38, 411). Man verdunstet die filtrirte Lösung im Vakuum und krystallisirt den Rückstand aus kaltem, absolutem Alkohol um. — Durchsichtige, goldgelbe Prismen. Wird bei 112° undurchsichtig und schmilzt unter heftiger Gasentwickelung bei 114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unzersetzt löslich in koncentrirtem, wässerigem Ammoniak; entwickelt mit verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, NH_3. Unzersetzt löslich in Eiswasser; zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Glykolsäureamid. Verdünnte, kalte Säuren bewirken Abspaltung von Stickstoff. Jod zerlegt eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid unter Bildung von Dijodcetamid. Scheidet aus $Hg_2(NO_3)_2$ sofort Quecksilber aus. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, scheidet aber aus Kupferacetat Cu_2O ab. Färbt kalte FEHLING'sche Lösung blutroth. Silbernitrat bewirkt in einer Lösung von Diazoacetamid zunächst eine blutrothe Färbung und dann Abscheidung von Silber.

Triazoessigsäure $C_6H_6N_6O_6 + 3H_2O = N_2\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H).N_2\\CH(CO_2H).N_2\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H + 3H_2O$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 50 g Diazoessigsäureäthylester in eine auf 100° erhitzte Lösung von 80 g NaOH in 120 g Wasser (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 532). $3C_2HN_2O_2.C_2H_5 + 3NaOH = C_6H_3N_6O_6.Na_3 + 3C_2H_5.OH$. Man fällt, nach dem Erkalten, mit 800 ccm Alkohol (von 95%), saugt das gefällte Salz ab und löst es dann in heifsem Wasser, neutralisirt die Lösung genau durch verd. H_2SO_4 und kühlt sofort durch Eis ab. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird abgesogen und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Man löst es dann in kaltem Wasser, säuert die Lösung mit verd. H_2SO_4 an und filtrirt, nach einigen Stunden, die freie Säure ab. Dieselbe wird mit etwas Eiswasser gewaschen. Das Filtrat vom Natriumsalz wird sofort durch verd. H_2SO_4 gefällt. — Kleine, tieforangegelbe, glänzende Tafeln. Zersetzt sich, bei raschem Erhitzen, bei 149°, schmilzt bei 152° und entwickelt bei 155° CO_2. Krystallisirt auch, mit H_2O, in goldglänzenden Blättchen oder in Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich leicht in kochendem Wasser, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Die trockene Säure wird von gasförmiger, salpetriger Säure karminroth gefärbt (Bildung der Säure $C_6H_6N_6O_9$). Färbt kalte FEHLING'sche Lösung grün. Verpufft, beim Erhitzen auf dem Platinbleche, unter Entwickelung von CNH. Zerfällt, bei mehrtägigem Erwärmen auf 60°, in CO_2, H_2O und Trimethintriazimid $C_3H_6N_6$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren, zunächst in Hydrazin und Oxalsäure: $C_6H_6N_6O_6 + 6H_2O = 3C_2H_2O_4 + 3N_2H_4$. Daneben entstehen CO_2 und Ameisensäure. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, zunächst in CO_2 und die Säure $C_5H_6N_6O_4$ und dann in CO_2 und einen Körper $(CH_2N_2)_x$. Sehr verdünnte Kalilauge bewirkt, schon in der Kälte, eine Spaltung in CO_2 und einen Körper $C_3H_6N_6$. — $(NH_4)_3.C_6H_3N_6O_6$. Orangegelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Na_3.\bar{A}$. Hellgelbe Nädelchen. Unlöslich in Alkohol. — $K_3.\bar{A}$. Feine, citronengelbe Nädelchen oder orangegelbe Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ag_3.\bar{A}$. Hellgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen.

Trimethylester $C_9H_{12}N_6O_6 = C_6H_3N_6O_6(CH_3)_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und 1 Mol. CH_3J (CURTIUS, LANG). — Kleine, ziegelrothe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167—168°. Sublimirbar.

Triäthylester $C_{12}H_{18}N_6O_6 = C_6H_3N_6O_6(C_2H_5)_3$. Grofse, morgenrothe, monokline (LIWEH, *J. pr.* [2] 38, 540) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110°; destillirt unter starker Zersetzung gegen 270° (CURTIUS, LANG). Sublimirbar. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Wird von gasförmiger, salpetriger Säure karminroth gefärbt. Bei 16stündigem Stehen mit konc. wässerigem NH_3 entsteht die Base $C_3H_6N_6$.

Amid $C_6H_9N_6O_3 = C_3H_3N_6(CO.NH_2)_3$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung des Triäthylesters durch alkoholisches NH_3 (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 543). Entsteht, neben Diazoacetamid, bei der Einwirkung von wässerigem NH_3 auf Diazoessigsäureester (C., L.). — Hellgelbes Pulver oder goldglänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren. Wird von HNO_2 karminroth gefärbt. Wird durch Erwärmen mit Kalilauge in NH_3 und Triazoessigsäure zerlegt.

Triaziminoacetamid (Pseudodiazoacetamid) $(C_2H_3N_3O)_3$. *B.* Das Ammoniaksalz dieses Körpers ist das erste Einwirkungsprodukt von NH_3 auf Diazoessigsäureäthyl-

ester (CURTIUS, *B.* 18, 1288; CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 545). — *D.* Man lässt 7 g Diazoessigsäuremethylester mit 60 ccm Ammoniak (von 25%) zwölf Tage lang (bei Winterkälte) stehen, löst die abgeschiedenen Krystalle in Wasser und fällt sie bei 0° mit Essigsäure. — Hellgelbes Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schwer löslich in kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und Eisessig. Die lufttrockne Substanz schmilzt unter völliger Zersetzung bei 170°, die im Vakuum getrocknete Substanz bei 132—133°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in verd. Säuren, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verpufft bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen erst beim Kochen. Färbt kalte FEHLING'sche Lösung grün. Entwickelt mit verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, Stickstoff und Ammoniak. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entweichen (4 At.) Stickstoff und werden (4 Mol.) NH_3 gebildet. Mit Jod entsteht kein Dijodacetamid. — Beim Kochen mit Säuren entsteht Hydrazin. Zweibasische Säure. Die Salze sind theilweise schwer löslich. Verdunstet man das Ammoniaksalz mit Ammoniak, im Vakuum, so wandelt sich das Pseudodiazoacetamid wieder in Diazoacetamid um.

Salze: CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 547. — $2NH_3.C_6H_9N_9O_3$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schmilzt gegen 155° unter völliger Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_6H_7N_9O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Voluminöser, eigelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. Sehr lichtempfindlich.

Dicarbonsäure $C_5H_6N_6O_4$. *B.* Beim Kochen von 3 Thln. triazoessigsaurem Kalium mit 13 Thln. Kalilauge (1:1), bis Lösung erfolgt (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 553). Man fällt mit Alkohol und neutralisirt das gelbe Kaliumsalz genau mit H_2SO_4. — Schmilzt bei 170°, dabei in CO_2 und den Körper $C_3H_6N_6$ zerfallend. Schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht CO_2.

Trimethintriazimid $C_3H_6N_6 = \begin{matrix} N:CH.NH.N \\ NH.CH:N.NH \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Triazoessigsäure auf 60° (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 549). $C_6H_6N_6O_6 = C_3H_6N_6 + 3CO_2$. — Rhombische Tafeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in warmem, absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entstehen NH_3 und CNH. — $C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$. Niederschlag. Tafeln (aus heißem Wasser). — $C_3H_6N_6 + 2AgNO_3$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

Base $C_3H_6N_6$. *B.* Beim Stehen einer mit etwas Natron versetzten, wässerigen Lösung von triazoessigsaurem Natrium (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 555). Entsteht auch bei 10stündigem Erhitzen von 1 Vol. Triazoessigsäuretriäthylester mit 2 Vol. konc. wässerigem NH_3 (C., L.). Man fällt die Lösung durch Alkohol. — Amorphes Pulver. Aeußerst löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Reagirt stark alkalisch. Giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von $2AgNO_3 + C_3H_6N_6$, der kleine Krystalle bildet und sich schwer in Wasser löst. — $C_3H_6N_6.HgCl_2$. Amorpher Niederschlag.

Körper $C_3H_6N_6$. *B.* Die Dicarbonsäure $C_5H_6N_6O_4$ zerfällt, bei längerem Schmelzen, in CO_2 und den Körper $C_3H_6N_6$ (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 554). — Rosetten (aus Wasser). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Wasser. — $C_3H_6N_6 + 2AgNO_3$. Unlöslicher Niederschlag.

Säure $C_6H_6N_6O_9$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triazoessigsäure und deren Derivate (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 557). — *D.* Man leitet HNO_2 in eine eiskalte, wässerige Lösung von triazoessigsaurem Natrium. — Glänzende, karminrothe Blättchen. Verpufft gegen 140°.

Azimethylendicarbonsäurediäthylester (?) $C_8H_{12}N_2O_4 = C_2H_5.CO_2.CH:N.N:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Diazoessigsäureäthylester (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 564). — Flüssig. Siedep.: 42° bei 12 mm. Beim Eindampfen mit saurer Silbernitratlösung entstehen CO_2 und AgCN.

2. α-Diazopropionsäure (Methylazomethylencarbonsäure) $C_3H_4N_2O_2 = CH_3.C\left(\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right.\right).CO_2H$.

Methylester $C_4H_6N_2O_2 = C_3H_3N_2O_2.CH_3$. *B.* Aus Hydrazopropionsäuremethylester (siehe S. 587) gelöst in Benzol und HgO (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 559). Aus α-Amidopropionsäuremethylesterhydrochlorid und $NaNO_2$ bei 0° (C., L.). — Flüssig. Siedep.: 53—55° bei 13 mm. Unbeständig.

3. Diazooxyakrylsäure (?) $C_3H_2N_2O_3$.

Aethylester $C_5H_6N_2O_3 = C_3HN_2O_3.C_2H_5$. *B.* Man übergießt in wenig Wasser gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol und leitet, unter Erwärmen (20 Stunden lang),

Salzsäuregas ein, bis Lösung erfolgt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand auf einige Wochen über Kalk gestellt, hierauf in wenig Wasser gelöst und, in kleinen Antheilen, mit $NaNO_2$ behandelt. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug weiter wie beim Diazoessigsäureäthylester (Buchner, Curtius, *B.* 19, 850). — Citronengelbes Oel. Siedep.: 110—112° bei 150 mm; 141—142° bei 711 mm. Dampfdichte = 5,0 (ber. = 4,9). Riecht stark. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge nur langsam zersetzt, unter Abspaltung von CO_2 und Alkohol. Mineralsäuren entwickeln, schon in der Kälte, Stickstoff. Durch eine ätherische Jodlösung wird Dijodvinylamin $C_2HJ_2.NH_2$ gebildet.

4. Kohlensäurederivate. **Azodicarbonamidin** $C_2H_6N_6 = NH:C(NH_2)N:N.C(NH_2):NH$. *B.* Das Dinitrat $C_2H_6N_6.2HNO_3$ scheidet sich aus beim Eintröpfeln von 850 bis 900 ccm einer kaltgesättigten Chamäleonlösung in eine abgekühlte Lösung von 100 g Aminoguanidinnitrat in 500—600 ccm (5fach-normaler) Salpetersäure (Thiele, *A.* 270, 39). Man lässt einige Zeit bei 0° stehen, filtrirt und wäscht den gebildeten Niederschlag nach einander mit verd. HNO_3 und Alkohol von 50% und 90%. — Das Nitrat ist ein intensiv gelbes Krystallpulver, das sich sehr schwer in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Aether löst. Es verpufft bei 180—184°, ohne zu schmelzen. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in $NH_4.NO_3$ und Azodicarbonamid $NH_2.CO.N_2.CO.NH_2$. Wird von Reduktionsmitteln sofort zu Hydrazodicarbonamidin reducirt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein orangerother Niederschlag. — Pikrat $C_2H_6N_6.2C_6H_3N_3O_7$. Orangerother Niederschlag. Schmilzt bei 179—180°, unter Zersetzung.

Hydrazodicarbonamidin $C_2H_8N_6 = NH:C(NH_2).NH.NH.C(NH_2):NH$. *B.* Das Nitrat $C_2H_8N_6.2HNO_3 + H_2O$ entsteht beim Einleiten von H_2S in, mit Wasser angerührtes, Azodicarbonamidin (Thiele, *A.* 270, 42). — Das Nitrat krystallisirt, aus Wasser, in leicht löslichen, grofsen Krystallen, die bei 138°, unter Zersetzung, schmelzen.

Azodicarbonsäure $C_2H_2N_2O_4 = CO_2H.N:N.CO_2H$. *B.* Man verreibt 10 g Azodicarbonamid bei 0° mit 25 ccm Kalilauge (1 Thl. KHO, 1 Thl. H_2O), saugt das gefällte Salz ab, löst es rasch in Eiswasser und giefst in das 4—5fache Vol. eiskalten, absol. Alkohols (Thiele, *A.* 271, 130). Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit Holzgeist gewaschen. — Das Kaliumsalz $K_2C_2N_2O_4$ ist ein gelbes Pulver, das oberhalb 100° verpufft, dabei in K_2CO_3, Stickstoff und CO zerfallend. Zersetzt sich, beim Lösen in Wasser, rasch nach der Gleichung: $2K_2C_2N_2O_4 + 2H_2O = 2K_2CO_3 + N_2H_4 + N_2 + 2CO_2$. In Gegenwart von Kalilauge ist es beständiger. — $Ba.C_2N_2O_4$. Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Azodicarbonamid $C_2H_4N_4O_2 = NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$. *B.* Bei ¼stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Azodicarbonamidinnitrat (s. o.) mit Wasser (Thiele, *A.* 270, 42). Man erhitzt 10 g Hydrazodicarbonamid (s. u.) mit 1 l Wasser zum Kochen, giebt ein Gemisch aus 16 g $K_2Cr_2O_7$, 15 ccm H_2SO_4 und 60 ccm H_2O hinzu und kühlt die klare Lösung rasch auf 0° ab (Thiele, *A.* 271, 129). — Orangerothes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen auf 180—200° entstehen NH_3 und Cyansäure. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl oder mit Soda, in Stickstoff, NH_3, CO_2 und Hydrazodicarbonamid.

Hydrazodicarbonamid $C_2H_6N_4O_2 = NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Azodicarbonamid $C_2H_4N_4O_2$ mit H_2S, oder beim Kochen desselben mit konc. HCl oder mit Soda (Thiele, *A.* 270, 44). Beim Versetzen einer (erkalteten) Lösung von 130 g Hydrazinsulfat und 136 g kryst. Natriumacetat in 1300 ccm H_2O mit 180 g KCNO (Th., *A.* 270, 45; 271, 128). Man erhält die Lösung, durch Essigsäure, schwach sauer, setzt nach 2 Stunden noch 25—30 g KCNO hinzu und lässt über Nacht stehen. — Mikroskopische Tafeln. Schmilzt bei 244—245° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Diazoguanidin $CH_5N_5O = NH:C(NH_2).NH.N:N.OH$. *B.* Das Nitrat $CH_4N_5.NO_3$ entsteht beim Eintröpfeln von überschüssigem (5fach normalem) $NaNO_2$ in eine Lösung von 137 g Aminoguanidinnitrat in 200 ccm (5fach-normaler) Salpetersäure, bei höchstens 40° (Thiele, *A.* 270, 46). Man verdunstet die Lösung, in flachen Schalen, an der Luft und krystallisirt das ausgeschiedene Nitrat aus kochendem absol. Alkohol um. — Das Nitrat krystallisirt (aus Alkohol) in Tafeln oder Prismen, die bei 129° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in absol. Alkohol, aber gar nicht in Aether. H_2S reducirt zu Guanidin. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt die Silbersalze des Cyanamids und der Stickstoffwasserstoffsäure. $CH_4N_5.NO_3 = CN.NH_2 + N_3H + HNO_3$. Die gleiche Spaltung erfolgt sofort durch kalte Natronlauge. Beim Kochen mit verd. Säuren

entsteht Aminotetrazotsäure. — Pikrat $CH_4N_5.C_6H_2N_3O_7$. Gelbe Nädelchen; sehr schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_2H_8N_{10}O$. *B.* Beim Versetzen von Guanidinnitrat abwechselnd mit $NaNO_2$ und Essigsäure, unter Abkühlen (THIELE, *A.* 270, 48). — Halb amorph.

Aminotetrazotsäure $CH_3N_5 + H_2O = NH_2.C\langle{N.N \atop NH.\dot{N}}$ $+ H_2O$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Diazoguanidinnitrat mit (1 Mol.) Natriumacetat (THIELE, *A.* 270, 55). — Glänzende Blätter oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 203° (kor.). 1 Thl. wasserhaltiger Säure löst sich bei 18,4° in 85,25 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Aether. Liefert mit HNO_2 Diazotetrazol, das von salzsaurem Zinnchlorür zu Tetrazylhydrazin C_4N_6 reducirt wird. — $Na.CH_2N_5 + 3H_2O$. Sehr große Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5\,(?)\,H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleisteriger Niederschlag. — $CH_3N_5.HCl + H_2O$. Prismen. Giebt an Wasser die Salzsäure ab.

Diazotetrazol $CN_6 = $ N:N / N:Ċ.Ṅ / Ṅ—Ṅ. *B.* In die eiskalte Lösung von 20,6 g Aminotetrazotsäure in 1,5—2 l Wasser tröpfelt man die theoretische Menge N_2O_3, gelöst in $CHCl_3$, fügt dann 16 g (chemisch-reines) NaOH hinzu und verdunstet, im Vakuum, im Luftstrome, unterhalb 80° bis auf 100 ccm. Hierbei fällt das Salz $Na_2.C_2N_{10}O$ aus. Aus dem Filtrat davon wird, durch absol. Alkohol, das Salz $CN_6.Na_2O$ gefällt (THIELE, MARAIS, *A.* 273, 147). — Das freie Diazotetrazol ist höchst unbeständig, explosiv und zerfällt, beim Kochen mit Wasser, fast ganz in Cyan und Stickstoff. Die Salze sind viel beständiger. — $CN_6.Na_2O$. Nädelchen. Aeußerst löslich in Wasser. Liefert mit essigsaurem β-Naphtylamin Tetrazolazo-β-Naphtylamin. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Salz $Na_2.C_2N_{10}O$ (s. u.).

Oxyazotetrazol $C_2H_2N_{10}O = $ N.NH.C.N:N.N . N : N / Ṅ——Ṅ Ċ(OH):Ṅ. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Einleiten von CO_2 in eine kochende, wässerige Lösung des Natriumsalzes des Diazotetrazols (THIELE, MARAIS, *A.* 273, 150). $2CN_6Na_2O + H_2O = Na_2.C_2N_{10}O + 2NaHO$. Man kühlt nach kurzer Zeit ab, filtrirt das ausgefällte Salz ab und leitet in das Filtrat wieder, bei Siedehitze, CO_2 ein. — $Na_2.C_2N_{10}O + 5H_2O$. Gelbe Blätter. Explodirt äußerst heftig beim Erhitzen. — $Ba.C_2N_{10}O + 4H_2O$. Gelbe, mäßig lösliche Kryställchen.

5. Diazobernsteinsäure $C_4H_4N_2O_4 = CO_2H.CN_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Behandeln der getrockneten Hydrochloride der Asparaginsäureester mit $NaNO_2$ (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1294). — *D.* Das völlig säurefreie (nöthigenfalls durch Soda abgestumpfte) Hydrochlorid des Asparaginsäurediäthylesters wird in Eiswasser gelöst, mit (1 Mol.) $NaNO_2$, gelöst in Eiswasser, und dann tropfenweise so lange mit verd. H_2SO_4 versetzt, als noch eine Trübung entsteht, welche man durch Schütteln mit (immer neuen Mengen) Aether entfernt. Die ätherischen Auszüge werden mit Soda gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und dann verdunstet (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 563). — Die Ester sind flüchtig; sehr unbeständig. Von kaltem, säurehaltigem Wasser werden sie zerlegt in Fumaraminsäureester und Malaminsäureester. Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in Stickstoff, Fumarsäureester und Azinbernsteinsäureester. Mit NH_3 entsteht Diazosuccinaminsäureester. Der Diäthylester wird, von Zinkstaub und Essigsäure, zu Asparaginsäureester und NH_3 reducirt (C., K., *B.* 19, 2460).

Diazosuccinaminsäuremethylester $C_5H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CN_2.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Analog dem Aethylester (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2460). — Zolllange, goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 84°.

Aethylester $C_6H_9N_3O_3 = NH_2.CO.CN_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei fünftägigem Stehen von 10 g rohem Diazobernsteinsäureester mit 80 ccm Ammoniak (von 25%) bei Winterkälte (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1298). Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus trockenem Aether um. Das wässerige Filtrat liefert, bei fünfzehnmaligem Ausschütteln mit Aether, weitere Mengen von Diazosuccinaminester. — Zolllange, hell goldgelbe Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 110—112°. Schwer löslich in kaltem Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser. Wird von verdünnten Alkalien oder Säuren sofort zersetzt, unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte. Reducirt Kupferacetat, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Jod erzeugt a-Dijodsuccinaminsäureester; ebenso wirkt Brom. Beim

Erhitzen mit Benzoësäure auf 140—150° entsteht Benzoylmalaminsäureester $NH_2.CO.CH(O.C_7H_5O).CH_2.CO_2.C_2H_5$.

Azinbernsteinsäure $C_8H_8N_2O_8$. 1. (a-)*α-Säure* $CO_2H.CH_2.C(CO_2H)N_2.C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Stehen von Diazobernsteinsäureestern oder schneller beim Erwärmen dieser Ester auf 80° (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1299; *J. pr.* [2] 39, 53). Die Ester verseift man durch Kochen mit Barytwasser. — Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich. — $Ba_2.C_8H_4N_2O_8$ (bei 150°). Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Wasser.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}N_2O_8 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$. Lange, seideglänzende Büschel (aus Wasser). Schmelzp.: 149—150° (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1301). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol und in kochendem Aether.

2. (s-)*β-Säure* $CO_2H.CH.CH(CO_2H)N.N.CH(CO_2H)CH.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Diazoessigsäurester auf 10° unterhalb ihres Siedepunktes (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 56). $4N_2.CH.CO_2.CH_3 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4 + N_6$. Man verseift die gebildeten Azinsäureester durch Kochen mit Barytwasser. — Glänzende Nadelbüschel (aus Wasser). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 245°. Zerfliefslich. Ueberaus leicht löslich in Wasser. — $Ba_2.C_8H_4N_2O_8$ (bei 150°). Aeufserst schwer löslich in Wasser.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}N_2O_8 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$. Syrup. Zerfällt bei 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester.

L. Phosphorverbindungen.

A. Phosphine $C_nH_{2n+3}P$.

Die Phosphine entsprechen, ihrer Konstitution nach, den Alkoholbasen und leiten sich von PH_3 ab, wie diese von NH_3. Auch hier können ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff im PH_3 durch Alkoholradikale vertreten werden, und man kennt daher primäre PH_2R, sekundäre PHR_2 und tertiäre PR_3 Phosphine.

Die Phosphine werden durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 150° dargestellt. Die Reaktionen verlaufen proportional den angewandten Mengen:

$$\text{I. } 2C_2H_5J + 2PH_4J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$
$$\text{II. } 2C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

Es entstehen also nur primäre und sekundäre Phosphine. Uebergiefst man das Produkt mit Wasser, so wird nur das Salz der primären Base zerlegt und das freie Aethylphosphin gewonnen. Zum Rückstande giebt man Natronlauge und erhält nun auch die sekundäre Base. Die tertiären Phosphine gewinnt man aus Chlorphosphor und Zinkalkylen: $2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5) = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$.

In ihren Eigenschaften sind die Phosphine von den Alkoholbasen um ebenso viel verschieden, wie der Phosphor vom Stickstoff. Die primären und sekundären Phosphine sind flüchtige, heftig riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche sich direkt mit Säuren verbinden, aber auch negative Elemente begierig aufnehmen. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist so grofs, dass einige von ihnen sich an der Luft entzünden. Die Phosphine bilden dadurch den natürlichen Uebergang von den Alkoholbasen zu den Arsenalkylen. Wie Letztere sind sie in Wasser unlöslich und werden (durch rauchende Salpetersäure) in gleicher Weise oxydirt. Ein primäres Phosphin RPH_2 giebt hierbei eine zweibasische Säure, ein sekundäres Phosphin R_2PH eine einbasische Säure und ein tertiäres Phosphin R_3P — ein indifferentes Oxyd. Die Oxyde R_3PO verbinden sich mit Säuren.

$$C_2H_5P^{III}H_2 + O_3 = (C_2H_5)P^{V}O(OH)_2,$$
$$(C_2H_5)_2P^{III}H + O_2 = (C_2H_5)_2P^{V}O(OH),$$
$$(C_2H_5)_3P^{III} + O = (C_2H_5)_3P^{V}O.$$

Die primären, sekundären und tertiären Phosphine verbinden sich zwar mit Säuren, die Salze sind aber meist sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt. (Nur die Salze der Phosphoniumbasen sind beständig.) Die tertiären Phosphine verbinden sich direkt mit CS_2 zu krystallisirten Verbindungen: $P(C_2H_5)_3.CS_2$.

Die tertiären Phosphine [z. B. $P(C_2H_5)_3$] verbinden sich direkt mit Alkyljodiden zu Jodiden von Phosphoniumbasen [$(C_2H_5)_4PJ$], welche in jeder Hinsicht den Jodiden der Ammoniumbasen entsprechen. Wie diese nur von Silberoxyd zerlegt werden, geben

auch die Jodide der Phosphoniumbasen, bei gleicher Behandlung, stark kaustische, in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Körper, dem Aetzkali durchaus vergleichbar. Da nun auch die analogen Arsen- und Antimonverbindungen ein ganz übereinstimmendes Verhalten zeigen, so sieht man, dass in den Körpern:

$$(C_2H_5)_4N.OH, \quad (C_2H_5)_4P.OH, \quad (C_2H_5)_4As.OH \quad (C_2H_5)_4Sb.OH$$

die Anhäufung von vier Alkoholradikalen die specifischen Unterschiede der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon völlig verwischt hat.

Bei der Zersetzung der Phosphoniumbasen durch trockene Destillation macht sich aber die Gegenwart des Phosphors geltend. Die Ammoniumbasen liefern hierbei Nitrilbasen, die Phosphoniumbasen hingegen Oxyde des tertiären Phosphins:

$$(CH_3)_4N.OH = (CH_3)_3N + CH_3.OH \text{ und } (C_2H_5)_4N.OH = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$$
$$(CH_3)_4P.OH = (CH_3)_3PO + CH_4 \text{ und } (C_2H_5)_4P.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

Die Salze äthylhaltiger Phosphoniumbasen verlieren, bei der Destillation, Aethylen. $(C_2H_5)_3(C_3H_7)PCl = (C_2H_5)_2(C_3H_7)P.HCl + C_2H_4$. In der Methylreihe ist aufserdem eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung $P(CH_3)_2$ bekannt.

Gesättigte Aldehyde (der aliphatischen und aromatischen Reihe) verbinden sich mit 1 und ½ Mol. unterphosphoriger Säure. I. $2R.CHO + H_3PO_2 = [R.CH(OH).]_2PO.OH$. — II. $R.CHO + H_3PO_2 = R.CH(OH).PHO.OH$. Die erhaltenen Verbindungen sind starke, einbasische Säuren, welche, durch Kochen mit Alkalien, nicht zerlegt werden. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 130° zerfallen sie in ihre Komponenten. Beim Erhitzen, für sich, entwickeln sie Aldehyde und PH_3. Die Säuren von der Form $R.CHO.H_3PO_2$ reduziren ammoniakalische Silberlösung u. s. w., die Säuren der anderen Reihe thun dies nicht. — (Isobutyraldehyd verbindet sich mit ¼ Mol. H_3PO_2).

Die Oxyphosphinsäuren $C_nH_{2n+3}PO_4 = OH.C_nH_{2n}PO(OH)_2$ schliefsen sich den Phosphinen eng an. Diese Säuren entstehen durch Eintröpfeln von (1 Mol.) Phosphortrichlorid in (4 Mol.) Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und Versetzen des Produktes mit Wasser (Fossek, *M.* 5, 627). $C_5H_{10}O + PCl_3 + 3H_2O = C_5H_{13}PO_4 + 3HCl$. Die Oxyphosphinsäuren sind krystallinisch, nicht flüchtig. Sie reduciren weder alkalische Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol oder Aether und fast gar nicht in $CHCl_3$ oder Benzol. Von HJ werden sie zu Phosphinsäuren $C_nH_{2n+3}PO_3$ reducirt. Es sind starke zweibasische Säuren.

I. Methylphosphin $CH_5P = CH_3.PH_2$. *B.* Aus CH_3J, PH_4J und ZnO (Hofmann, *B.* 4, 605). Wird auch gebildet beim Erhitzen von Chloroform mit PH_4J und ZnO (Hofmann, *B.* 6, 302). — Heftig riechendes Gas, wird bei 0° und 1¾ Atmosphäre Druck flüssig. Siedep.: —14° bei 758,5 mm. Bildet an der Luft Dämpfe und entzündet sich, wenn es dabei gelinde erwärmt wird. 1 Vol. Aether löst bei 0° 70 Vol. Methylphosphin. Wird von koncentrirter Salzsäure und noch leichter von koncentrirtem Jodwasserstoff verschluckt. Es entstehen krystallisirte Salze $CH_3.PH_2.HJ$ u. a., die aber schon durch Wasser gespalten werden. — $CH_3.PH_2.HCl$. Vierseitige Blättchen, mit Aetherdämpfen flüchtig. — $CH_3.PH_2.HJ$. Blättchen.

Methylphosphinsäure $CH_5PO_3 = CH_3.PO(OH)_2$. *D.* Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade (Hofmann, *B.* 5, 106). — In Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 105°; verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Sehr beständig. Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure (Unterschied von der isomeren methylphosphorigen Säure). Die neutralen Salze reagiren alkalisch, die sauren Salze sauer. — $Ba.(CH_4PO_3)_2$, leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt. — $Pb.CH_3.PO_3$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$, amorpher Niederschlag.

PCl_5 wirkt lebhaft auf die Säure und erzeugt das **Chlorid** $CH_3.POCl_2$. Dasselbe ist krystallinisch, schmilzt bei 32° und siedet bei 163°. Von Wasser wird es explosionsartig in HCl und Methylphosphinsäure zersetzt (Hofmann, *B.* 6, 306).

Dimethylphosphin $C_2H_7P = (CH_3)_2PH$. Bei 25° siedende Flüssigkeit; entzündet sich sofort an der Luft (Hofmann, *B.* 4, 610). Rauchende Salpetersäure oxydirt das salzsaure Salz zu

Dimethylphosphinsäure $C_2H_7PO_2 = (CH_3)_2PO.OH$ (Hofmann, *B.* 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse, in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.: 76°, unzersetzt flüchtig. — $(CH_3)_2PO_2Ag$, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

PCl_5 erzeugt mit der Säure das **Chlorid** $(CH_3)_2POCl$, Krystalle, die bei 66° schmelzen und bei 204° sieden. Von Wasser wird das Chlorid weniger heftig zerlegt als jenes der Methylphosphinsäure (Hofmann, *B.* 6, 307).

Trimethylphosphin $C_3H_9P = (CH_3)_3P$. *B.* Aus PCl_3 und Zinkmethyl (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 29). Bei der Einwirkung von PH_3 auf Methyljodid (DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 354; HOFMANN, *B.* 4, 205, 430). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Jodphosphonium auf 140° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). $3CS_2 + 4PH_4J = (CH_3)_3P.HJ + 3H_2S + 3PSJ$ (?). — Unerträglich riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Siedep.: 40—42°. — $[(CH_3)_3P.HCl]_2.PtCl_4$. Undeutlich krystallisirter Niederschlag. — $2(CH_3)_3P.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662). — $(CH_3)_3PS$. Vierseitige Prismen, Schmelzp.: 105°. — $(CH_3)_3PSe$. Schmelzp.: 84°.

Trimethylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(CH_3)_3.CS_2$. *B.* Beim Zusammenbringen von CS_2 mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 59). — Blassrothe Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Aethylverbindung. Geht in ätherischer Lösung, schon nach 24 Stunden, in Trimethylphosphinsulfid $P(CH_3)_3S$ über.

Trimethylphosphinoxyd $C_3H_9PO = (CH_3)_3PO$. *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylphosphoniumhydrat (HOFMANN, COLLIE, *Soc.* 53, 636). — Krystallinisch; zerfliefslich. Schmelzp.: 137—138°; Siedep.: 214—215° (kor.) (C.) — $3(C_3H_9PO) + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Tafeln und Nadeln (C.)

Trimethylphosphinoxydhydrat $(CH_3)_3P(OH)_2$ vgl. Triäthylphosphinoxydhydrat siehe S. 1501.

Aethylester (**Trimethyläthoxylphosphoniumhydrat**) $C_5H_{15}PO_2 = C_2H_5O.P(CH_3)_3.OH$. *B.* Aus dem Bromid der gebromten Base $(C_2H_4Br)P(CH_3)_3.Br$ und Ag_2O (HOFMANN *A. Spl.* 1, 286). — $(C_5H_{14}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in Wasser äufserst leicht löslich.

Tetramethylphosphoniumjodid $C_4H_{12}PJ = (CH_3)_4PJ$. *B.* Aus $(CH_3)_3P$ und CH_3J (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 31). Durch Erhitzen von 1 Mol. PH_4J mit 3 Mol. Holzgeist auf 180°, neben $(CH_3)_3P$ (HOFMANN, *B.* 4, 208). — Glänzende Krystalle. Giebt mit Ag_2O das stark kaustische Tetramethylphosphoniumhydrat $(CH_3)_4P.OH$, welches sich bei der Destillation zersetzt in $(CH_3)_3PO$ und CH_4. Das Chlorid zerfällt, bei starkem Erhitzen, nach der Gleichung: $2(CH_3)_4PCl = 2(CH_3)_3P.HCl + C_2H_4$ (COLLIE, *Soc.* 53, 638). Beim Erhitzen des Sulfats entstehen $(CH_3)_3PO$ und $(CH_3)_3PS$. Das Benzoat zerfällt, bei 250 bis 300° wesentlich in $(CH_3)_3PO$ und $C_6H_5.CO.CH_3$ (COLLIE). — $[(CH_3)_4P.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, unlöslich in Wasser. — $(CH_3)_4PCl.AuCl_3$.

Dimethylphosphor $(C_2H_6P)_x = (CH_3)_2P$ entsteht, neben Trimethylphosphin, beim Ueberleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (P. THÉNARD, *Berz. Jahresb.* 26, 598; *J.* 1847/48, 645) oder aus Phosphornatrium und Methyljodid (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 4). — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.: 250°. Unlöslich in Wasser, entzündet sich an der Luft. Durch Oxydation geht es in eine Säure über. Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zersetzung ein. $10(CH_3)_2P + 6HCl = 6(CH_3)_3P.HCl + (CH_3)_2P_4$ (gelbes Pulver).

2. Aethylphosphin $C_2H_7P = C_2H_5.PH_2$. *B.* Aus PH_4J, C_2H_5J und ZnO (HOFMANN, *B.* 4, 432). Entsteht auch aus Aethylenbromid, PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Siedep.: 25°; reagirt nicht auf Pflanzenfarben, bleicht den Kork wie Chlor. Wird durch Chlor, Brom oder rauchende Salpetersäure entzündet. — $(C_2H_5)PH_2.HJ$. Vierseitige Tafeln, wird durch Wasser völlig zersetzt; auch Alkohol bewirkt theilweise Zersetzung.

Aethylphosphorchlorür $C_2H_5.PCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quecksilberäthyl mit 4 Thln. PCl_3 auf 230° (MICHAELIS, *B.* 13, 2174). $Hg(C_2H_5)_2 + PCl_3 = C_2H_5.PCl_2 + Hg(C_2H_5).Cl$. — Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. Siedep.: 110°. Raucht an der Luft. Wird von Wasser lebhaft zersetzt; die Lösung, mit rauchender Salpetersäure verdampft, liefert Aethylphosphinsäure.

Aethylphosphortetrachlorid $C_2H_5.PCl_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in Aethylphosphorchlorür (MICHAELIS). — Fest. Bildet mit wenig Wasser Aethylphosphoroxychlorid. Zersetzt sich, beim Erhitzen im Rohr auf 160°, in PCl_3, C_2H_5Cl und Aethylphosphorchlorür.

Aethylphosphoroxychlorid $C_2H_5.PCl_2O$. *B.* Aus dem Tetrachlorid und Wasser (M.). — Flüssig. Siedep.: 175°. Wird lebhaft von Wasser zersetzt.

Aethylphosphinsäure $C_2H_7PO_3 = C_2H_5.PO(OH)_2$. In Wasser äufserst lösliche Krystalle, die bei 44° schmelzen und unzersetzt sieden (HOFMANN, *B.* 5, 110). — $C_2H_5.PO_3Ag_2$. Gelbes unlösliches Pulver.

Oxyäthylunterphosphorige Säure $C_2H_7PO_3 = CH_3.CH(OH).PHO.OH$. *B.* Bei 60stündigem Erhitzen (im CO_2-Strom) auf 70° von 15 g Paraldehyd mit 67,5 g H_3PO_2, gelöst in 183 ccm H_2O (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 353). — Syrup. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Entwickelt von 130° an Aldehyd und PH_3. Reducirt $Ag.NO_3$. — $Ba.\bar{A}_2$. Erstarrt langsam krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxyäthylphosphinsäure $C_2H_7PO_4 = OH.CH(CH_3).PO(OH)_2$. *B.* Aus Acetaldehyd, PCl_3 und H_2O wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (s. S. 1504) (FOSSEK, *M.* 7, 31). Man fällt die mit Wasser stark verdünnte rohe Säure, in der Kälte, mit überschüssigem NH_3 und $Ca(NO_3)_2$, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleizucker und zerlegt den Bleiniederschlag durch H_2S. — Krystallmasse. Schmelzp.: 74—78°. — $C_2H_5.PO_4.Ca$. Niederschlag, erhalten durch Kochen der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$.

Diäthylphosphin $C_4H_{11}P = (C_2H_5)_2PH$ (HOFMANN, *B.* 4, 433). Penetrant (aber anders als Aethylphosphin) riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85°; leichter als Wasser. Zieht begierig Sauerstoff an, so dass Entzündung eintreten kann. Seine Verbindungen mit Säuren krystallisiren schwierig. Verbindet sich direkt mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu flüssigen Verbindungen.

Diäthylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO.OH$ ist flüssig (H., *B.* 5, 110). — $Ag(C_2H_5)_2PO_2$. Feine Nadeln.

Diäthyldithiophosphinsäure $C_4H_{11}PS_2 = (C_2H_5)_2PS.SH$. *B.* Man vermischt bei 0° 31 g rohes Diäthylphosphin mit 22 g, unter Aether befindlichem Schwefel (A. W. HOFMANN, MAHLA, *B.* 25, 2439). Bei geringer Verdunstung des Aethers scheidet sich Diäthyldithiophosphinsulfid $C_8H_{20}P_2S_5$ aus. Man filtrirt, kocht das Filtrat mit NH_3 und filtrirt wieder. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich Triäthylphosphinsulfid aus, während diäthyldithiophosphinsaures Ammonium in Lösung bleibt. — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Aether. — $NH_4.C_4H_{10}PS_2$. Schmelzp.: 193°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag..Ā Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Diäthyldithiophosphinsulfid $C_8H_{20}P_2S_5 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2PS.S\\(C_2H_5)_2PS.S\end{matrix}\Big\rangle S$. *B.* Siehe Diäthyldithiophosphinsäure (HOFMANN, MAHLA, *B.* 25, 2439). — Diamantglänzende sechsseitige Säulen (aus CS_2). Schmelzp.: 105°. Löst sich in warmem $(NH_4)_2S$, dabei diäthyldithiophosphinsaures Ammonium liefernd.

Triäthylphosphin $C_6H_{15}P = P(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Phosphornatrium und Aethyljodid (BERLÉ, *J.* 1855, 590). Beim Erhitzen von Phosphor mit Aethyljodid und Zink auf 160° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 4). I. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_3P.HJ]ZnJ_2 + 2C_2H_4 + 2ZnJ_2$ und II. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_4PJ].ZnJ_2 + 2ZnJ_2$. Aus PCl_3 und $Zn(C_2H_5)_2$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 1; *Spl.* 1, 2). Aus PH_3 und Aethyljodid wie bei Trimethylphosphin (s. d.). — *D.* Man erhitzt 1 Mol. PH_4J und 3 Mol. Alkohol acht Stunden lang auf 180°. Die Reaktion erfolgt ausschliefslich nach den Gleichungen: I. $PH_4J + 3C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3P.HJ + 3H_2O$ und II. $PH_4J + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_4PJ + 4H_2O$. Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und durch Aetzkali Triäthylphosphin abgeschieden (HOFMANN, *B.* 4, 207). — Betäubend riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 127,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,812 bei 15°. Brechungsvermögen μ_D = 1, 45799 (ZECCHINI, *G.* 23 [1] 100). Entzündet sich im Chlorgase und zuweilen auch im Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit O, S, Se und mit Säuren. Die Salze sind meist zerfliefslich. — $[(C_2H_5)_3P.HCl]_2.PtCl_4$. — $2(C_2H_5)_3P.HJ].ZnJ_2$ entsteht, neben $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$, beim Erhitzen von Aethyljodid mit Phosphorzink auf 180° (CAHOURS, *A.* 122, 331). Aus Aethyljodid und PHZn (Einwirkungsprodukt von PH_3 auf Zinkäthyl bei — 4°) (DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 352). — Krystalle.

Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung entstehen zwei isomere Verbindungen $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, die durch Aether getrennt werden können. Ungelöst bleibt ein weifser Körper, während aus dem Aether gelbe Prismen krystallisiren. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht der gelbe Körper in den weifsen über, ebenso wenn man eine ätherische Lösung des gelben Körpers mit $(C_2H_5)_3P$ versetzt. Der gelbe Körper ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 150°. Wird er mit Wasser und $(C_2H_5)_3P$ gekocht, so entsteht die Verbindung $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, welche aber leicht Triäthylphosphin verliert und in den weifsen Körper $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ übergeht. Beide Isomere verbinden sich direkt mit 2 Atomen Brom oder Jod (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 350, 437). — $2(C_2H_5)_3P.PdCl_2$. — $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2.PtCl_4$. — $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2.2AuCl_3$. — $2(C_2H_5)_3P.AuCl$.

Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Beide Körper vereinigen sich heftig. Leitet man CS_2 in eine ätherische (oder alkoholische) Triäthylphosphinlösung, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. (COS verbindet sich nicht mit $P(C_2H_5)_3$ — Unterschied und Nachweis von CS_2) (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 26). — Rothe Blättchen (monokline Krystalle) Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mäfsig löslich in CS_2, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Löst sich in koncentrirter Salzsäure zur farblosen Lösung und wird daraus, durch Alkalien, unverändert gefällt. Wird, beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100°, zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid u. s. w. $4P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2H_2O = 2P(C_2H_5)_3S + P(C_2H_5)_3O + P(CH_3)(C_2H_5)_3.OH + 3CS_2$. Auch beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und Ag_2O oder $AgNO_3$

entsteht Triäthylphosphinsulfid. $P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2Ag_2O = P(C_2H_5)_3S + CO_2 + Ag_2S + 2Ag$. Mit H_2S entstehen Triäthylphosphinsulfid und ein Körper $C_8H_{17}PS_3$. — $[P(C_2H_5)_3.CS_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelb, amorph.; unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung $C_8H_{17}PS_3 = P(C_2H_5)_3.CS_2.CH_2S$. Erhitzt man den Körper $P(C_2H_5)_3.CS_2$ mit gesättigtem Schwefelwasserstoff im Rohr auf 100°, so werden Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung $C_8H_{17}PS_3$ gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 489). $3P(C_2H_5)_3CS_2 + H_2S = 2P(C_2H_5)_3S + C_8H_{17}PS_3 + CS_2$. — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Aether, löslich in heifsem, absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Lösen in heifsem Wasser, in CS_2 und eine Base $P(C_2H_5)_3(SCH_3).OH$. — $C_8H_{17}PS_3 + H_2O = C_7H_{19}PSO + CS_2$.

Die **Base** $C_7H_{19}POS$ liefert ein Jodid $C_7H_{18}PSJ$, das schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisirt. Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber, AgJ und Ag_2S bestehender Niederschlag, während $P(CH_3)(C_2H_5)_3.OH$ und andere Körper in Lösung bleiben.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}PO = (C_2H_5)_3PO$. *B.* Bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 18). Aus Aethylphosphorigsäurechlorid $Cl_2P(OC_2H_5)$ und Zinkäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. weifsen Phosphor mit 13 Thln. C_2H_5J 24 Stunden lang auf 180° und kocht dann den Röhreninhalt so lange mit Alkohol (97%), bis die Flüssigkeit farblos ist. Nun wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. Aetzkali aus einer kupfernen Retorte destillirt (CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359; vergl. CARIUS *A.* 137, 119) $P_2 + 7C_2H_5J = P(C_2H_5)_3J_4 + P(C_2H_5)_4J_3$ und $P(C_2H_5)_3J_4 + H_2O = P(C_2H_5)_3O + 2HJ + J_2$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52,9° (PEBAL, *A.* 120, 194). Siedep.: 242,9° (CRAFTS, SILVA), In Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich; scheidet sich daraus beim Verdampfen zunächst flüssig aus. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nur sehr wenig. Sehr beständig: Cl, Br, H_2S, Na sind ohne Wirkung.

$2(C_2H_5)_3PO.ZnJ_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 11). — $2(C_2H_5)_3PO.CuSO_4$. Grüne, vierseitige Prismen (PEBAL). — $(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2$. Aeufserst zerfliefsliche Krystallnadeln, welche beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd entstehen (HOFMANN, A. *Spl.* 1, 19). Nach CRAFTS, SILVA (*l. c.*) entsteht hierbei die bei 127,5° schmelzende Verbindung $(C_2H_5)_3PO.HCl$. — $3(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2.PtCl_4$. Orangerothe, monokline, sechsseitige Tafeln. Entsteht aus $(C_2H_5)_3PO$ und einer Lösung von $PtCl_4$ in absolutem Alkohol (HOFMANN). — $(C_2H_5)_3PS$. Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 94°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $(C_2H_5)_3PSe$. Bei 112° schmelzende Krystalle.

Ein Triäthylphosphinoxydhydrat $P(C_2H_5)_3(OH)_2$ ist nicht bekannt, wohl aber existiren Monoalkylderivate (Aether) desselben. Sie entstehen aus den substituirten Phosphinen $(C_nH_{2n}Br).PR_3.Br$ und Silberoxyd. $(C_nH_{2n}Br)PR_3.Br + Ag_2O + H_2O = (C_nH_{2n}.OH).PR_3.OH + 2AgBr$.

Methyläther (Methoxyltriäthylphosphoniumhydrat) $C_7H_{19}PO_2 = CH_3O.P(C_2H_5)_3.OH$. Das Jodid $C_7H_{18}POJ = CH_3O.P(C_2H_5)_3J$ entsteht direkt bei der Einwirkung von Methylenjodid auf eine ätherische Lösung von $P(C_2H_5)_3$, neben anderen Jodiden (HOFMANN, *J.* 1860, 342). Es ist in Wasser und Alkohol äufserst löslich. — Die freie Base ist stark kaustisch. — Das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Aus dem Jodid der jodirten Base $CH_2J.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht, durch Silberoxyd, nur $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$.

Aethyläther (Triäthyläthoxylphosphoniumhydrat) $C_8H_{21}PO_2 = C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$. *B.* Aus $(C_2H_4Br).P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 165). — Ein äufserst zerfliefslicher Syrup, der beim Erhitzen zerfällt. $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH = P(C_2H_5)_3O + C_2H_4 + H_2O$. — Das Chlorid giebt, beim Behandeln mit PBr_5, das Chlorid des Triäthylbromoäthylphosphoniums $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl$. — $(C_8H_{20}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, reguläre Oktaëder, in heifsem Wasser leicht löslich. — $C_8H_{20}POCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. — $C_8H_{20}PO.J$. Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Teträthylphosphoniumjodid $C_8H_{20}PJ = (C_2H_5)_4PJ$. *B.* Aus $(C_2H_5)_3P$ und C_2H_5J (CAHOURS, HOFMANN, *B.* 104, 16). Aus Phosphorzink und Aethyljodid oder $PH_3.HJ$ und Alkohol (s. Triäthylphosphin). Bei 22-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phosphor mit 30 Thln. C_2H_5J auf 180—185° (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 140; vergl. CARIUS, *A.* 137, 118; CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359). $P_2 + 7C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J_3 + P(C_2H_5)_3J_4$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser, leitet H_2S ein, um die Superjodide zu zerstören und fällt dann, durch festes Kali, $P(C_2H_5)_4J$. — In Wasser sehr lösliche Krystalle, die durch Kalilauge nicht verändert werden. Brechungsvermögen $\mu_D = 1,33294$ (ZECCHINI, *G.* 23 [1] 101). Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt (LETTS, COLLIE, *Phil. mag.*

[5] 22, 184). Mit Silberoxyd erhält man daraus die freie Phosphoniumbase $(C_2H_5)_4P(OH)$, eine zerfliefsliche, stark kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali gleich. Die Base zersetzt sich bei der Destillation glatt in Triäthylphosphinoxyd. Bei der trockenen Destillation des Sulfates $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4$ entstehen $P(C_2H_5)_3O$ und $P(C_2H_5)_3S$ (LETTS, COLLIE). Bei der trocknen Destillation des Carbonates entstehen: Diäthylketon, $(C_2H_5)_3PO$, CO_2, $(C_2H_5)_3P$ ... (L., C.). Das Chlorid $(C_2H_5)_4PCl$ zerfällt hierbei glatt in $(C_2H_5)_3P.HCl$ und C_2H_4, das Sulfid und Hydrosulfid $(C_2H_5)_4P.SH$ in $P(C_2H_5)_3.P(C_2H_5)_3S$ u. s. w. Das Cyanid zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in $(C_2H_5)_3PO$, KCN und C_2H_6 (L., C.). Die Salze sind sehr zerfliefslich. — $(C_2H_5)_4PCl$. Sehr zerfliefsliche Krystalle (L., C.). Absorbirt bei 110° Chlor und erzeugt gelbe zerfliefsliche Krystalle $P(C_2H_5)_4Cl_3$, die unlöslich in Aether sind, an Wasser oder Alkohol aber wieder 2 At. Chlor abgeben (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 132). — $2(C_2H_5)_4PCl.ZnCl_2$. *B.* Aus $PO.Cl_3$ und Zinkäthyl (PEBAL, *A.* 120, 198). — Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $3P(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$. Farblose, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 345). — $(C_2H_5)_4PCl.AuCl_3$ (H., C.). — $P(C_2H_5)_4Br$ (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 130). Absorbirt Brom unter Bildung von scharlachrothen Krystallen $P(C_2H_5)_4Br_7$, die sich in Alkohol lösen unter Bildung von rothen Krystallen $P(C_2H_5)_4Br_3$. Dieses Tribromid verbindet sich nicht mit NH_3. — $3P(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Hellgelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342. — $(C_2H_5)_4PJ_3$. Braune Blätter. Schmelzp.: 66—67° (JÖRGENSEN, *J.* 1871, 770). — $P(C_2H_5)_4JCl_4$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlor über trocknes $P(C_2H_5)_4J$ bei 70° (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 129). — Dunkelgelb, krystallinisch. Wird von Alkohol zersetzt unter Bildung von gelben Krystallen $P(C_2H_5)_5JCl_2$. — $P(C_2H_5)_4J.Br_2$. Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Absorbirt 2 Mol Ammoniakgas und bildet ein schwarzes Pulver, das an der Luft alles NH_3 verliert. — $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$ (CAHOURS). — $(C_2H_5)_4PJ.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 82). — $3P(C_2H_5)_4J.2BiCl_3$. Goldgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 345). — $3P(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Ziegelrothe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). — $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4.Cl_4$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlor bei 130° über das Sulfat (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 133). Gelb. Löst sich in Wasser unter Abgabe des Chlors. — $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4.Br_{12}$. Feste, rothe Masse, erhalten durch Ueberleiten von Brom über das Sulfat bei 110° (M., K.). Löst sich in Alkohol unter Bildung von $P(C_2H_5)_4Br_3$. — Acetat $(C_2H_5)_4PO.C_2H_3O$. Sehr zerfliefsliche Krystalle (LETTS, COLLIE). Zerfällt bei der trocknen Destillation in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$, CO_2, CH_4, C_2H_4 und Methyläthylketon. — Oxalat $[(C_2H_5)_4P]_2.C_2O_4$. Feine Krystalle (L., C.). Liefert bei der trocknen Destillation $(C_2H_5))_3PO$, neben wenig $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_2CO$, CO, CO_2. — Bei der trocknen Destillation des Benzoates entstehen $(C_2H_5)_3PO$, $(C_2H_5)_3P$, Benzol, Aethylbenzoat $C_7H_5O_2.C_2H_5$ Aethylphenylketon $C_2H_5.CO.C_6H_5$, CO_2 und C_2H_4 (L., C.).

Chloräthyltriäthylphosphoniumchlorid $C_8H_{19}PCl_2 = CH_2Cl.CH_2.P(C_2H_5)_3Cl$. B. Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Aethylenchlorid in der Kälte (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 276). — Nadeln. Durch Silberoxyd entsteht daraus die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$. — $[C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid $C_8H_{19}PBr_2 = CH_2Br.CH_2.P(C_2H_5)_3Br$. *B.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und überschüssigem Aethylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 154). — Rhombendodekaëder. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. — Silbersalze entziehen, in der Kälte, der Verbindung nur ein Bromatom; mit Silberoxyd entsteht aber sofort die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$. Erhitzt man das Bromid mit Silberacetat und Wasser auf 100°, so bildet sich das Acetat der Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$. — Von Zink und Schwefelsäure wird das Bromid in Teträthylphosphoniumbromid $(C_2H_5)_4PBr$ übergeführt. — Das Bromid $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ kann mit alkoholischem Kali ohne Zersetzung gekocht werden; durch ammoniakalische Silberlösung werden ihm aber leicht beide Bromatome entzogen. Es verbindet sich mit $P(C_2H_5)_3$, $As(C_2H_5)_3$, NH_3 etc. zu Bromiden zweisäuriger Basen, wie $P_2(C_2H_5)_6Br_2$ .... — Die freie Base $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.OH$ gewinnt man durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt. Sie ist unbeständig und wandelt sich rasch in die Oxyäthylbase um.

$[C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Hellorangegelbe, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3J$. Schuppen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser sehr lösliche Nadeln.

Gemischte Phosphorbasen. **Methyldiäthylphosphin** $C_5H_{13}P = CH_3.P(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid $C_5H_{13}P.HCl$ entsteht bei der trocknen Destillation von $(CH_3)P(C_2H_5)_3Cl$ (COLLIE, *Soc.* 53, 719). — Flüssig. Siedep.: 110—112°.

Dimethyläthylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)_2P(C_2H_5)$. *B.* Das Hydrochlorid $C_4H_{11}P.HCl$ entsteht bei der trocknen Destillation von $(CH_3)_2P(C_2H_5)_2Cl$ (COLLIE, *Soc.* 53, 720). — Flüssig. Siedep.: 83—85°.

Dimethyldiäthylphosphoniumjodid $C_6H_{16}PJ = (CH_3)_2P(C_2H_5)_2J$. *B.* Aus $CH_3.P(C_2H_5)_2$ mit CH_3J (COLLIE, *Soc.* 53, 710). — $(C_6H_{16}PCl)_2.PtCl_4$.

Methyltriäthylphosphoniumjodid $C_7H_{18}PJ = (CH_3)(C_2H_5)_3PJ$. *B.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und CH_3J (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 26). — Krystalle. Das Salz $(CH_3)(C_2H_5)_3PCl$ zerfällt, in der Hitze, in C_2H_4 und $(CH_3)(C_2H_5)_2P.HCl$. — $(P.C_7H_{18}Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder; unlöslich in Alkohol.

Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorid $C_7H_{17}PCl_2 = CH_2Cl.P(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Entsteht, neben $P_2(CH_2)(C_2H_5)_6.Cl_2$, aus CH_2Cl_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1861, 487); beim Zerlegen der Verbindung von $P(C_2H_5)_3$ und CCl_4 mit Wasser (H.). — $2[CH_2Cl.P(C_2H_5)_3Cl].PtCl_4$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Jodmethyltriäthylphosphoniumjodid $C_7H_{17}PJ_2 = CH_2J.P(C_2H_5)_3J$. *B.* Aus CH_2J_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 341). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Durch Silbersalze und selbst durch Silberoxyd wird nur ein Jodatom eliminirt, unter Bildung von $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$ etc. — $[CH_2J.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethyläthylphosphoniumjodid $C_5H_{14}PJ = (CH_3)_3(C_2H_5)PJ$. Krystalle (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 33). — $(CH_3)_3(C_2H_5)PCl$. Zerfliefslich, krystallinisch. Zersetzt sich weit oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von C_2H_4 und Bildung von $(CH_3)_3P.HCl$ und $(CH_3)_2(C_2H_5).P.HCl$ (COLLIE, *Soc.* 53, 717). — $(P.C_5H_{14}Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder.

3. Phosphine C_3H_9P.

1. ***Diäthylpropylphosphin*** $C_7H_{17}P = (C_2H_5)_2P(C_3H_7)$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von $(C_2H_5)_3P(C_3H_7)Cl$ (COLLIE, *Soc.* 53, 721). — Flüssig. Siedep.: 146—149°.

Triäthylpropylphosphoniumchlorid $C_9H_{22}PCl = (C_2H_5)_3P(C_3H_7)Cl$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Propylchlorid bei 130° (COLLIE, *Soc.* 53, 720). — $(C_9H_{22}PCl)_2.PtCl_4$.

Oxypropylphosphinsäure $C_3H_9PO_4 = OH.CH(C_2H_5).PO(OH)_2$. *B.* Aus Propionaldehyd, PCl_3 und H_2O, wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (s. S. 1504) (FOSSEK, *M.* 7, 29). — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (ZEPHAROVICH, *M.* 7, 30). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. — $Ca\,C_3H_7PO_4$. Wird durch Kochen der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$ gefällt. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

2. ***Isopropylphosphin*** $(CH_3)_2.CH.PH_2$. Siedep.: 41° (HOFMANN, *B.* 6, 294). — Leichter als Wasser und darin unlöslich. — $C_3H_7.PCl_2$. *B.* Aus $Hg(C_3H_7)_2$ und PCl_3 (MICHAELIS, *B.* 13, 2175). — Flüssig. Siedep.: 135°.

Isopropylphosphinsäure $C_3H_9PO_3 = C_3H_7.PO(OH)_2$. Paraffinartige Masse. Schmelzp.: 60—70° (HOFMANN, *B.* 6, 304).

Methylisopropylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)(C_3H_7)PH$. *B.* Aus $C_3H_7.PH_2$ und CH_3J (H., *B.* 6, 299). — Siedep.: 78—80°.

Diisopropylphosphin $C_6H_{15}P = (C_3H_7)_2PH$. Siedep.: 118° (HOFMANN, *B.* 6, 294). — Die **Diisopropylphosphinsäure** $(C_3H_7)_2PO(OH)$ ist ölig, in Wasser unlöslich.

Triisopropylphosphin $C_9H_{21}P = (C_3H_7)_3P$. Flüssig (H., *B.* 6, 295). — $(C_3H_7)_3P.HJ$. Schöne Krystalle; äufserst löslich in Wasser.

Tetraisopropylphosphoniumjodid $C_{12}H_{28}PJ = (C_3H_7)_4PJ$ (HOFMANN, *B.* 6, 295). Würfel und Oktaëder.

4. Isobutylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)_2.CH.CH_2.PH_2$. Siedep.: 62° (HOFMANN, *B.* 6, 296).

Isobutylphosphinsäure $C_4H_{11}PO_3 = C_4H_9.PO(OH)_2$. Paraffinartig. Schmelzp.: 100° (H., *B.* 6, 304). — $Ag_2.C_4H_9PO_3$. Amorpher Niederschlag.

Oxyisobutylphosphinsäure $C_4H_{11}PO_4 = OH.CH[(CH_3)_2.CH].PO(OH)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und PCl_3, wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (FOSSEK, *M.*, 5, 641). — Krystallinische Masse oder trimetrische Tafeln. Schmelzp.: 168—169°. Wird von HJ zu Isobutylphosphinsäure reducirt. — $Ba(C_4H_{10}PO_4)_2$. — $Ba.C_4H_9PO_4$.

Diisobutylphosphin $C_8H_{19}P = (C_4H_9)_2PH$. Siedep.: 153° (H., *B.* 6, 296).

Diisobutylphosphinsäure $C_8H_{19}PO_2 = (C_4H_9)_2PO.OH$ ist ein Oel; ihr Silbersalz ist amorph (H.).

Triisobutylphosphin $C_{12}H_{27}P = (C_4H_9)_3P$. Siedep.: 215° (H., *B.* 6, 296).

Tetraisobutylphosphoniumjodid $C_{16}H_{36}PJ = (C_4H_9)_4PJ$. Krystallinisch (H., *B.* 6, 297).

Isopropylisobutylphosphin $C_7H_{17}P = (C_3H_7)(C_4H_9)PH$. *B.* Aus $C_3H_7.PH_2$ und C_4H_9J (H., *B.* 6, 300). — Siedep.: 139—140°.

Aethylisopropylisobutylphosphin $C_9H_{21}P = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$. Siedep.: 190° (H., *B.* 6, 300). — $C_9H_{21}P.HJ$. Krystalle.

Methyltriisobutylphosphoniumjodid $(CH_3)(C_4H_9)_3PJ$. Krystalle (HOFMANN, *B.* 6, 300).

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)PJ$. Krystalle (H.).

Säure $C_{16}H_{35}PO_6 = [C_3H_7.CH(OH).C_3H_6.CH(OH)-]_2PO.OH$. *B.* Bei dreitägigem Erhitzen auf 100° (im CO_2-Strome) von 20 g Isobutyraldehyd mit 4,5 g H_3PO_2, gelöst in 5 ccm Wasser (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 343). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. — $Ba.(C_{16}H_{34}PO_6)_2 + 2H_2O$ Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tetracetylderivat $C_{24}H_{43}PO_{10} = C_{16}H_{31}(C_2H_3O)_4PO_6$. Dicker Syrup, der allmählich zu feinen Nadeln erstarrt (VILLE).

5. Isoamylphosphin $C_5H_{13}P = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.PH_2$. Siedep.: 106—107° (HOFMANN, *B.* 6, 297).

Isoamylphosphinsäure $C_5H_{13}PO_3 = C_5H_{11}.PO(OH_2)$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 160° (H., *B.* 6, 305). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ag_2.C_5H_{11}PO_3$. Amorph (H., *B.* 6, 305).

Chlorisoamylphosphinsäure $C_5H_{12}ClPO_3 = CHCl(C_4H_9).PO(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen des Chlorids $C_5H_{10}POCl_3$ (s. u.) mit Wasser (FOSSEK, *M.* 7, 24). — Krystallinisch. Wird durch Zn + HCl und durch Natriumamalgam nicht verändert. — $Ca.C_5H_{10}ClPO_3$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{20}ClPO_3 = C_5H_{10}ClPO_3(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_5H_{10}POCl_3$ und Aethylalkohol (FOSSEK). — Gelbliches Oel.

Chlorid $C_5H_{10}POCl_3 = (C_5H_{11})ClPO.Cl_2$. *B.* Aus Oxyisoamylphosphinsäure und (3 Mol.) PCl_5 (FOSSEK, *M.* 7, 22). — Dickflüssig. Siedep.: 106—109° bei 12 mm. Giebt mit Wasser Chlorisoamylphosphinsäure.

Oxyisoamylunterphosphorige Säure $C_5H_{13}PO_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).PHO.OH$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen (im CO_2-Strome) auf 85—90° von 20 g Isovaleraldehyd mit 61,3 g H_3PO_2 (gelöst in 166 ccm H_2O), wie bei oxyönanthylunterphosphoriger Säure (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 330). Man übersättigt mit Baryt, leitet dann CO_2 ein und verdunstet die filtrirte Lösung bei 100° zur Trockne. Dem Rückstande wird das Baryumsalz durch Holzgeist entzogen und durch die theoretische Menge H_2SO_4 zerlegt. — Dicker Syrup. Entwickelt oberhalb 170° Isovaleraldehyd, PH_3 u. s. w. Reducirt $AgNO_3$. — $Ba.A_2 + 4H_2O$. (Im Vakuum) mikroskopische Nadeln.

Oxyisoamylphosphinsäure $C_5H_{13}PO_4 = OH.CH[(CH_3)_2.CH.CH_2].PO(OH)_2$. *D.* Man tröpfelt, unter Kühlung, in (4 Mol.) Isovaleraldehyd (1 Mol.) PCl_3 und gießt das Produkt in die 20fache Menge Wasser. Es bilden sich hierbei zwei Schichten; die untere, wässerige Schicht wird abgehoben, durch ein nasses Filter filtrirt und im Wasserbade verdunstet (FOSSEK, *M.* 5, 627). — Perlmutterglänzende, wallrathähnliche Schuppen oder monokline Tafeln. Schmelzp.: 183—184°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in H_3PO_4 (resp. PH_3 und H_3PO_4) und Isovaleraldehyd. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Auch koncentrirte Salpetersäure und Königswasser wirken sehr schwer ein. Chamäleonlösung bewirkt aber rasch Spaltung in Isovaleraldehyd und H_3PO_4. Mit PCl_5 entsteht das **Chlorid** $C_5H_{10}POCl_3$. Wird von HJ zu Isoamylphosphinsäure reducirt. — $Ba(C_5H_{12}PO_4)_2$. Sauer reagirende Krystalle. In heißem Wasser leichter löslich als in kaltem. — $Ba.C_5H_{11}PO_4 + 2H_2O$. Eine mit Aetzbaryt neutralisirte Lösung der Säure scheidet, beim Aufkochen, einen flockigen Niederschlag des neutralen Salzes aus, der bald körnig-krystallinisch wird. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — $Ag_2.C_5H_{11}PO_4$. Käsiger Niederschlag.

Diisoamylphosphin $C_{10}H_{23}P = (C_5H_{11})_2PH$. Siedep.: 210—215° (HOFMANN, *B.* 6, 298). — $(C_5H_{11})_2PH.HJ$.

Diisoamylphosphinsäure $C_{10}H_{23}PO_2 = (C_5H_{11})_2PO.OH$ ist ölig (H., *B.* 6, 305).

Dioxydiisoamylunterphosphorige Säure $C_{10}H_{23}PO_4 = [(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH)]_2PO.OH$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen auf 85—90° von 20 g Isovaleraldehyd mit 7,7 g H_3PO_2 (gelöst in 21 ccm H_2O), wie bei dioxydiönanthylunterphosphoriger Säure (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 325). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 160° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol;

löslich in verd. HCl. Zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure bei 135°, in Isovaleraldehyd und H_3PO_2. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. — $K.C_{10}H_{22}PO_4 + 3H_2O$ Blättchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln oder Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{27}PO_6 = C_{10}H_{21}PO_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE). — Syrup. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

Triisoamylphosphin $C_{15}H_{33}P = (C_5H_{11})_3P$. Siedep.: 300° (H., *B.* 6, 298).

Triisoamylphosphinoxyd $C_{15}H_{33}PO = (C_5H_{11})_3PO$. Krystallinisch. Schmelzp.: 60 bis 65° (H., *B.* 6, 306).

Tetraisoamylphosphoniumjodid $C_{20}H_{44}PJ = (C_5H_{11})_4PJ$. Krystallinisch (H., *B.* 6, 299).

Trimethylisoamylphosphoniumjodid $C_8H_{20}PJ = (CH_3)_3(C_5H_{11})PJ$. Nadeln (aus absolutem Alkohol) (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 34). — $(C_8H_{20}PCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Diäthylisoamylphosphin $C_9H_{21}P = (C_2H_5)_2P.C_5H_{11}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von $(C_2H_5)_3P(C_5H_{11})Cl$ (COLLIE, *Soc.* 53, 722). — Flüssig. Siedep.: 185—187°. — $C_9H_{21}P.HCl$. Sehr zerfließlich.

Triäthylisoamylphosphoniumjodid $C_{11}H_{26}PJ = (C_2H_5)_3(C_5H_{11})PJ$. Krystalle (C., H.). — $(C_2H_5)_3(C_5H_{11})PCl$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Isoamylchlorid bei 130° (COLLIE, *Soc.* 53, 721). — Sehr zerfliefsliche Krystalle. — $(C_{11}H_{26}PCl)_2.PtCl_4$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

6. Oenanthylphosphinsäure $C_7H_{17}PO_3 = C_6H_{13}.CH_2.PO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Oxyönanthylphosphinsäure mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° (FOSSEK, *M.* 7, 29). — Schmelzp.: 106°. Quillt in wenig Wasser zu einer Gallerte auf. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Oxyönanthylphosphinsäure $C_7H_{17}PO_4 = OH.CH(C_6H_{13}).PO(OH)_2$. *B.* Aus Oenanthol mit PCl_3 u. s. w. (FOSSEK, *M.* 7, 27). — Monokline (ZEPHAROVICH, *M.* 7, 28) Täfelchen (aus Wasser). Erweicht bei 165° und schmilzt bei 185°. — $Ca.C_7H_{15}PO_4$. Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem.

Oxyönanthylphosphorige Säure $C_7H_{17}PO_3 = C_6H_{13}.CH(OH).PHO.OH$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 85—90° (im CO_2-Strome) von 20 g Oenanthol mit 46,5 g H_3PO_2 (gelöst in 126 ccm H_2O) und 40 ccm Alkohol (von 90%) (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 320). Man verjagt den Alkohol, durch Erhitzen im CO_2-Strome, giebt dann das 15—20fache Vol. Wasser hinzu und fällt durch Bleizucker. Der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag wird durch H_2S (in Gegenwart von H_2O zersetzt), die wässerige Lösung eingeengt und mit Aether ausgeschüttelt. — Dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 55—57°. Entwickelt oberhalb 120° Oenanthol, H_3P u. s. w. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_9H_{19}PO_4 = C_6H_{13}.CH(O.C_2H_3O).PHO.OH$. *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE). — Dickflüssig.

Dioxydiönanthylunterphosphorige Säure $C_{14}H_{31}PO_4 = [C_6H_{13}.CH(OH)]_2PO.OH$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 95° (im CO_2-Strome) von 30 g Oenanthol mit 9 g H_3PO_2, gelöst in 25 ccm H_2O und 30 ccm Alkohol (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 312). Man fügt das gleiche Vol. Wasser hinzu, verjagt, durch Erhitzen im CO_2-Strome auf 100°, den Alkohol und fällt den Rückstand durch das 10—15fache Vol. Wasser. Der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag wird wiederholt in verdünnter Kalilauge gelöst und durch HCl gefällt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Abscheidung von Oenanthol, PH_3 u. s. w., gegen 160°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure bei 135°, in Oenanthol und H_3PO_2. — $K.C_{14}H_{30}PO_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{35}PO_6 = C_{14}H_{29}PO_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

7. Normaloktylphosphin $C_8H_{19}P = C_8H_{17}.PH_2$. *B.* Aus (Heracleumöl-)Oktyljodid, PH_4J und ZnO bei 170° (MÖSLINGER, *A.* 185, 65). — Siedep.: 184—187°; spec. Gew. = 0,8209 bei 17°. — $C_8H_{19}P.HJ$. Krystallinisch, löslich in Aether.

B. Phosphine $C_nH_{2n+1}P$.

1. Vinyltriäthylphosphoniol $C_8H_{19}PO = C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$. *B.* Das Acetat entsteht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$, Silberacetat und H_2O bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 173). Die freie Base bildet sich beim Erhitzen der gemischten Aethylenbase $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3(HO)_2$. Auch beim Erhitzen von $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6(HO)_2$ auf 200° (*J.* 1860, 338), der Oxäthylbase $(C_2H_4.OH)P(C_2H_5)_3(OH)$ oder des Bromids $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ [$= C_2H_3.P(C_2H_5)_3Br + HBr$] scheint die Vinylbase gebildet zu werden. Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O entsteht fast ausschliefslich die Aethoxylbase $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH$. — $(C_8H_{18}P.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder.

2. Triäthylallylphosphoniumjodid $C_9H_{20}PJ = (C_3H_5)(C_2H_5)_3PJ$. *B.* Aus Triäthylphosphin und C_3H_5J (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 52). — Nadeln. — Das Sulfat krystallisirt schwer, das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch.

C. Diphosphine.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin ganz wie auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus welcher überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.

$$CH_2Cl.CH_2Cl + P(C_2H_5)_3 = P(C_2H_5)_3(CH_2Cl.CH_2).Cl \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3.(CH_2Cl.CH_2).Cl + P(C_2H_5)_3 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2.$$

Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten werden. Beim Behandeln der gechlorten Base mit NH_3, $As(C_2H_5)_3$ u. s. w. entstehen gemischte zweisäurige Basen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 145 und 275).

1. Methylenhexäthyldiphosphoniumchlorid $C_{13}H_{32}P_2Cl_2 = CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$. *B.* Aus $CH_2.Cl_2$ und (2 Mol.) $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 487). — Das Chlorid zerfällt mit H_2O augenblicklich: $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3.P(C_2H_5)_3.Cl + (C_2H_5)_3PO + HCl$.

2. Hexamethyläthylendiphosphondiol $C_2H_4.P_2(CH_3)_6(HO)_2$. *B.* Das Bromid $C_8H_{22}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_6Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und überschüssigem $P(CH_3)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 287). — Monokline, äufserst zerfliefsliche Krystalle. — Das entsprechende Jodid $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.J_2$ bildet schwer lösliche Nadeln. — $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt (aus Salzsäure) in goldgelben Blättchen; in Wasser fast unlöslich.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumbromid $C_{14}H_{34}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und 2 Mol. $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 177). — Nadeln, leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. — $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$. In H_2O und Alkohol äufserst lösliche Blätter. — $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.J_2$. Trikline Nadeln. Schmelzp.: 231°. Es löst sich schwer in Alkohol. 100 Thle. H_2O lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei 12° 3,08 Thle. Salz. Es ist unlöslich in mäfsig konc. Kalilauge. — $C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt (aus HCl) in orangerothen, monoklinen Nadeln. Selbst in siedendem Wasser fast unlöslich. — $C_{14}H_{34}P_2Br_2.AgBr$. Weifse Krystalle; entsteht aus dem Bromid und Ag_2O. Wird durch H_2O zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äufserst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über 160° in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$ und C_2H_4. Unterbricht man das Erhitzen, wenn die Temperatur auf 190° gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradiphosphoniumbase), welche auch beim Erhitzen von $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$ auftritt (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 208). Sie giebt mit HCl und $PtCl_4$ einen amorphen, schmutziggelben Niederschlag $C_{14}H_{34}P_2Cl_2.PtCl_4$, der sich leicht in siedendem Wasser löst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gehen die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

Trimethyläthylentriäthyldiphosphoniumbromid $C_{11}H_{28}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_3(C_2H_5)_3.Br_2$. Entsteht aus dem Bromid $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3Br$ und $P(CH_3)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 280). — $C_{11}H_{28}P_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe Schuppen.

Gemischte Phosphine (Phosphamine). **Aethylentriäthylphosphammoniumbromid** $C_8H_{22}NPBr_2 = Br.NH_3.CH_2.CH_2.P(C_2H_5)_3Br$. *B.* Entsteht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 290). — Die freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in NH_3 und $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$ zerfällt. — $C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe, trikline Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_9H_{24}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_2(CH_3)Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Methylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 295). — $C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, in H_2O ziemlich schwer löslich.

Trimethyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_{11}H_{28}NPBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.N(CH_3)_3.Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und Trimethylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 303). — $C_{11}H_{28}NPCl_2.PtCl_4$. Nadeln.

Aethylenteträthylphosphammoniumbromid $C_{10}H_{26}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_2(C_2H_5).Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Aethylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 296). — $C_{10}H_{26}PNCl_2.PtCl_4$. Monokline, orangegelbe Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid $C_{12}H_{30}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH(C_2H_5)_2.Br$. *B.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Diäthylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 302). — $C_{12}H_{30}PNCl_2.PtCl_4$. Rektanguläre Tafeln.

D. Triphosphine.

Formylnonäthyltriphosphoniumchlorid $C_{19}H_{46}P_3Cl_3 = CH.P_3(C_2H_5)_9.Cl_3$. *B.* Perchlormethan wirkt sehr heftig auf Triäthylphosphin. Wird das Produkt der Einwirkung in Wasser gelöst, so fällt $PtCl_4$ zunächst $[CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$. Die Mutterlauge liefert Krystalle von $[(CH_2Cl).P(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$ (HOFMANN, *J.* 1861, 488). Man hat also wahrscheinlich: I. $CCl_4 + 4P(C_2H_5)_3 = C(C_2H_5)_{12}P_4.Cl_4$ und $C(C_2H_5)_{12}P_4Cl_4 + H_2O = CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + (C_2H_5)_3PO + HCl$. — II. $CCl_4 + 3P(C_2H_5)_3 = CCl(C_2H_5)_9P_3.Cl_3$ und $CCl(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + 2H_2O = CH_2Cl(C_2H_5)_3P.Cl + 2(C_2H_5)_3PO + 2HCl$. — Das Platindoppelsalz ist blassgelb, in H_2O unlöslich, krystallisirt (aus heifser Salzsäure) in rektangulären Blättchen (HOFMANN, *J.* 1859, 377).

Formylnonäthyltriphosphoniumjodid $C_{19}H_{46}P_3J_3 = CH.P_3(C_2H_5)_9.J_3$. *B.* Aus Jodoform und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln mit Silbersalzen können andere Salze dargestellt werden, z. B. $[CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$ (s. o.). Silberoxyd wirkt jedoch nach der Gleichung ein: $2CH(C_2H_5)_9P_3J_3 + 3Ag_2O + 3H_2O = 4(C_2H_5)_3PO + 2P(C_2H_5)_3(CH_3).OH + 6AgJ$.

E. Säurephosphide.

1. Chloracetylphosphid $C_2H_4ClPO = CH_2Cl.CO.PH_2$. *B.* Beim Einleiten von PH_3 in Chloracetylchlorid (STEINER, *B.* 8, 1179). — Pulver. Zerfällt in feuchtem Zustande langsam in PH_3 und Chloressigsäure.

Trichloracetylphosphid $C_2H_2Cl_3PO = CCl_3.CO.PH_2$. *B.* Aus Trichloracetylchlorid und PH_3 (CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 309). — Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

2. Triäthylallylphosphorthioharnstoff $C_{10}H_{20}NPS = P(C_2H_5)_3.CS.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *B.* Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin, in Gegenwart von Aether (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 47). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zerfällt, beim Erhitzen, in Triäthylphosphinsulfid und Allylisocyanid (H., *B.* 3, 766). $CS.NP(C_2H_5)_3(C_3H_5) = P(C_2H_5)_3S + C_3H_5.NC$. — $(C_{10}H_{20}NPS.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, schuppiger Niederschlag; schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Oele.

3. Phosphortrianhydrobrenztraubensäure $C_9H_9PO_6 = \left(CH_3.CP\langle{}^{O}_{CO}\right)_3$. *B.* Man leitet in eine ätherische Brenzweinsäurelösung einen starken Strom Salzsäuregas und dann einen langsamen Strom von PH_3 (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2919). $3C_3H_4O_3 + PH_3 = C_9H_9PO_6 + 3H_2O$. — Feine, seideglänzende Nadeln. Sublimirt, ohne zu schmelzen, in langen, dünnen Fäden. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. Unzersetzt löslich in Essigsäure. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Brenztraubensäure und PH_3. Beim Behandeln mit Alkohol und HCl oder mit Benzoylchlorid wird Phosphor abgeschieden. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Anilin, mit 2 Mol. Toluylendiamin, mit 3 Mol. Phenylhydrazin.

F. Phosphinocarbonsäuren.

1. Trimethylphosphinoessigsäure (Phosphorbetaïn) $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *B.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei 100° (A. MEYER, *B.* 4, 736). — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $(C_5H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhom-

bische Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser. — $C_5H_{11}PO_2.HJ$. Leicht in Wasser lösliche Blättchen.

Das Chlorid des **Triäthylphosphinoessigsäureesters** $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (Hofmann, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2 = (C_2H_5)_3P\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$.

2. Isopropylphosphincarbonsäure $C_4H_9PO_5 = CH_3.CH(CO_2H).CH_2.PO(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure (Michaelis, *B.* 18, 906). Man verdampft das Gemenge, löst den Rückstand in möglichst wenig heifsem Wasser und übersättigt die filtrirte Lösung mit einer heifsen Barytlösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser behandelt, wobei Bleiphosphat ungelöst bleibt. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba_3(C_4H_6PO_5)_2$ (bei 180°). Glänzende, sehr dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in heifsem. — $Ag_3.C_4H_6PO_5$. Krystallinischer Niederschlag.

3. Cholphosphinsäure. Siehe Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ S. 783.

G. Phosphorhaltige Ketonderivate.

Acetonylphosphinige Säure (Acetonphosphorige Säure) $C_3H_7PO_3 = CH_3.CO.CH_2.P(OH)_2$. *B.* Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (Mulder, *J.* 1864, 329). — $Ba(C_3H_6PO_3)_2$. Amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Durch 24stündiges Kochen von Aceton mit Phosphor erhielt Zeise (*A.* 43, 67) drei phosphorhaltige, amorphe Säuren von unbekannter Zusammensetzung.

Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl = \frac{(CH_3)_2 . C-O}{CH_3.CO.CH.PCl}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 80 g sublimirtem Chloraluminium in ein Gemisch aus 500 g PCl_3 und dem $2^1/_2$fachen Volumen reinen (durch $CaCl_2$ von Holzgeist befreitem) Aceton (Michaelis, *B.* 18, 899). Man erwärmt zuletzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und behandelt die dicke Masse wiederholt mit Ligroïn. Die filtrirte Ligroïnlösung wird erst im Wasserbade, dann direkt bis auf 130° abdestillirt und der Rückstand wieder mit Ligroïn ausgeschüttelt. Hierbei bleibt ein Rest A ungelöst. Die Ligroïnlösung wird im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. Den bei 154° bei 100 mm Druck übergehenden Antheil kühlt man ab und presst das auskrystallisirte Produkt ab. — Krystalle. Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 154° bei 100 mm, 235° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,209 bei 17,5°. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in HCl und Diacetonphosphinsäure; mit Alkohol entsteht ein Ester. Löst sich unzersetzt in absolutem Aether und Ligroïn. Nimmt direkt (2 Atome) Chlor und Brom auf. Durch Bromwasser wird leicht Phosphorsäure abgespalten.

Diacetonphosphortrichlorid $C_6H_{10}O_2PCl_3 = \frac{(CH_3)_2.C.O.PCl_2}{CH_3.CO.CHCl}$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung des Chlorürs $C_6H_{10}O_2PCl$ in Ligroïn (Michaelis, *B.* 18, 901). — Krystallmasse. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Ligroïn und besonders in Aether. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit $AgNO_3$ fallen nur 2 Mol. AgCl aus. Erst bei längerem Kochen fällt noch 1 Mol. AgCl aus; die Lösung hält dann Phosphorsäure und Mesityloxyd. $C_6H_{10}O_2.PCl_3 + 2H_2O = C_6H_{10}O_2.P(OH)_2Cl + 2HCl$ und $C_6H_{10}O_2.P(OH)_2Cl + H_2O = C_6H_{10}O + H_3PO_4 + HCl$.

Chlorobromid $C_6H_{10}O_2PClBr_2 = \frac{(CH_3)_2.C.O.PClBr}{CH_3.CO.CHBr}$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Brom in Ligroïn in eine Lösung von Diacetophosphorchlorür in Ligroïn (Michaelis, *B.* 18, 900). Man wäscht das ausgefällte Produkt mit Ligroïn und dann mit etwas Aether. — Krystallmasse. Schmelzp.: 142°. Raucht schwach an der Luft. Schwer löslich in Ligroïn, leichter in Aether. Wird von Wasser langsam zerlegt in HCl, HBr, H_3PO_4 und Mesityloxyd.

Diacetonphosphinsäure (Isopropylacetonylphosphinsäure) $C_6H_{13}PO_4 + H_2O = (CH_3)_2.CH.CH(CO.CH_3).PO(OH)_2 + H_2O$. *B.* Beim Uebergiefsen von Diacetonphosphorchlorür mit Wasser (Michaelis, *B.* 18, 902). $C_6H_{10}O_2.PCl + 2H_2O = C_6H_{13}PO_4 + HCl$. — *D.* Siehe Diacetonphosphorchlorür. Der Rest A wird mit Wasser behandelt und die erhaltene Lösung eingedampft. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63—64°. Wird bei 100—110° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in

Aether. Wird von rauchender Salpetersäure zu Isopropylphosphincarbonsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird aller Phosphor als H_3PO_4 abgeschieden. — $NH_4.C_6H_{12}PO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(NH_4)_3(C_6H_{11}PO_4)_2H + 2H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K.C_6H_{12}PO_4$. Zerfliefsliches Gummi. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $K.C_6H_{12}PO_4 + C_6H_{13}PO_4$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Mg.C_6H_{11}PO_4 + 6H_2O$. Blättchen. In heifsem Wasser schwerer löslich als kaltem. — $Ba(C_6H_{12}PO_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.C_6H_{11}PO_4 + 6H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $Ba(OH)_2$ erhalten. Trimetrische Tafeln. Wird erst bei 170° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, mit $4^1/_2H_2O$ niedergeschlagen. — $Pb.C_6H_{11}PO_4$. Niederschlag. Löst man das Salz in Essigsäure und versetzt mit NH_3, so fällt ein Salz $Pb.C_6H_{11}PO_4 + {}^1/_2PbO$ als Pulver aus. — $Ag_2.C_6H_{11}PO_4$. Niederschlag.

Diacetonphosphinsäureoxim $C_6H_{14}NPO_4 = (CH_3)_2.CH.CH\langle{PO(OH)_2 \atop C(N.OH).CH_3}$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen einer wässerigen Lösung von Diacetonphosphinsäure mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ($^1/_2$ Mol.) Na_2CO_3 (MICHAELIS, *B.* 18, 906). Man verdampft zur Trockene und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 169—170°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. Starke zweibasische Säure.

H. Phospho- und Arsenonitrile.

1. Cyanphosphor $C_3N_3P = P(CN)_3$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von Cyansilber mit PCl_3 auf 130—140° (HÜBNER, WEHRHANE, *A.* 128, 254; 132, 279). Der gebildete Cyanphosphor wird aus dem Oelbade im Kohlensäurestrome abdestillirt. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 200°. Entzündet sich schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, PCl_3, CS_2 und Aether. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in HCN und Phosphorigsäureester.

Cyanäthylphosphid $C_3H_6NP = C_2H_5.PH.CN$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° (DARMSTÄDTER, HENNINGER, *B.* 3, 179). $CNCl + PH_3 + (C_2H_5)_2O = C_2H_5.PH.CN + HCl + C_2H_6O$. — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Rhodanphosphor $C_3N_3PS_3 = P(CNS)_3$. *D.* Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit gleich viel Sand, giebt 1 Thl. PCl_3 hinzu und destillirt das Produkt ab (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 349). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Fängt bei 260—270° zu kochen an und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abgabe von CS_2. Spec. Gew. = 1,625 bei 18°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, CS_2. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff.

2. Arsencyanid $As(CN)_3$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen auf 100°, bei Luftabschluss, von 7 g fein gepulvertem Arsen mit 22,9 g CNJ und 65 ccm CS_2 (GUENEZ, *B.* 25 [2] 561). — Hellgelbes Krystallpulver. Zerfällt, in der Hitze, in Cyan, Paracyan und Arsen. Wird durch Wasser augenblicklich in CNH und As_2O_3 zerlegt. Jod erzeugt AsJ_3 und CNJ.

3. Rhodanarsen $As(CNS)_3$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge aus $AsCl_3$ und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, Chlorschwefel, Ligroïn. Zerfällt, mit Wasser, in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

LI. Arsenverbindungen.

A. Arsine $C_nH_{2n+3}As$.

Arsen verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; Arsenalkyle bilden sich auch aus Alkyljodiden und Arsennatrium. Arsendimethylverbindungen entstehen aufserdem bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat (CADET'sche Flüssigkeit). Durch Erhitzen von Natriumarsenit mit Methyljodid wird Arsenmethylsäure gebildet.

I. Methylverbindungen. 1. **Arsenmonomethylchlorid** $As(CH_3)Cl_2$. *B.* Kakodyltrichlorid $As(CH_3)_2Cl_3$ zerfällt, schon bei 40—50°, in Arsenmethylchlorid und CH_3Cl (BAEYER, *A.* 107, 263). — Flüssig, siedet bei 133°. Raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt. Absorbirt bei —10° Chlor unter Bildung von krystallisirtem **Tetrachlorid** $As(CH_3)Cl_4$, das aber schon bei 0° in CH_3Cl und $AsCl_3$ zerfällt. Schwefelwasserstoff erzeugt aus dem Dichlorid Arsenmethylsulfid $As(CH_3)S$.

Arsenmethyljodid $As(CH_3)J_2$. *B.* Aus Arsenmethyloxyd und HJ (BAEYER, *A.* 107, 285). Bei der Reduktion von Arsenmethyltetrajodid durch SO_2 (KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 152). — Zolllange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 25°. Verflüchtigt sich oberhalb 200° unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Liefert mit H_2S: $As(CH_3)S$.

Arsenmethyloxyd $As(CH_3)O$ erhält man aus dem Chlorid und Potasche. Es krystallisirt (aus CS_2) würfelförmig, schmilzt bei 95°, riecht nach Asa foetida und zersetzt sich beim Destilliren (BAEYER). Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas.

Das Oxyd $As(CH_3)O$ verbindet sich mit HJ zum **Jodid** $As(CH_3)J_2$, welches auch aus Kakodyl oder Kakodyljodid und Jod entsteht. Es bildet gelbe Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen.

Arsenmethylsulfid $As(CH_3)S$. *B.* Aus $As(CH_3)Cl_2$ und H_2S (BAEYER). — Blättchen oder kleine Säulen. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2.

Arsenmethyldisulfid $As(CH_3)S_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine angesäuerte Lösung von Arsenmethylsäure (G. MEYER, *B.* 16, 1440; KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 153). $H_2.As(CH_3)O_3 + 2H_2S = As(CH_3)S_2 + 3H_2O$. — Gelbe, gummiartige Masse (aus $CHCl_3$). Riecht sehr widrig. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2 und $CHCl_3$; ziemlich leicht in Natronlauge, schwer in NH_3 und daraus durch HCl fällbar. Schäumt beim Erhitzen und entwickelt Methylsulfid. $2As(CH_3)S_2 = (CH_3)_2S + As_2S_3$. Wird durch verd. Salpetersäure zu Arsenmethylsäure oxydirt.

Arsenmethylsäure $CH_3.AsO(OH)_2$ kann aus dem Chlorid $As(CH_3)Cl_2$ mit überschüssigem Silberoxyd oder aus dem Oxyd $As(CH_3)O$ und HgO bereitet werden. In beiden Fällen erzeugt man vermittelst Aetzbaryt das Barytsalz und erhält aus diesem, durch H_2SO_4, die freie Säure (BAEYER). Entsteht auch beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Natriumarsenit mit Methyljodid und Alkohol (G. Meyer, *B.* 16, 1440; KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 149). $Na_3.AsO_3 + CH_3J = Na_2.As(CH_3)O_3 + NaJ$. — Grofse Blätter (aus Alkohol), die sich leicht in Wasser lösen. Liefert mit konc. Jodwasserstoffsäure $As(CH_3)J_4$. Mit H_2S entsteht $CH_3.As.S_2$. Starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt. — $Ca.As(CH_3)O_3 + H_2O$. Krystallinisch. Löslich in verdünnter Essigsäure; wird aus dieser Lösung, nach dem Uebersättigen mit NH_3, krystallinisch gefällt (M.). — $Ba.As(CH_3)O_3 + 5H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine Krystalle.

2. **Dimethylarsen (Kakodyl)** $(C_2H_6As)_2 = [As(CH_3)_2]_2$. Bei der Destillation von Kaliumacetat mit gleich viel Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Destillat, das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd, CADET'sche Flüssigkeit), neben wenig Kakodyl, besteht. $As_2O_3 + 4K.C_2H_3O_2 = [As(CH_3)_2]_2O + 2K_2CO_3 + 2CO_2$. Durch Quecksilberoxyd führt man beide Körper in Kadokylsäure über; mit rauchender Salzsäure und Sublimat erhält man daraus Kakodylchlorid $As(CH_3)_2Cl$. Beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer CO_2-Atmosphäre gewinnt man das freie Dimethylarsen (BUNSEN, *A.* 37, 1; 42, 14; 46, 1). Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge aus Methyljodid und Arsennatrium. — Widerlich riechendes, in Wasser wenig lösliches und darin untersinkendes Oel, das bei 170° siedet. Krystallisirt bei —6° in quadratischen Tafeln. Dampfdichte = 7,1, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4$. Sein Verhalten entspricht dem eines ein- oder dreiwerthigen Radikals (oder Metall). An der Luft entzündet es sich, ebenso im Chlorgase. Bei gemäfsigtem Luftzutritt geht es in Kakodyloxyd über. Es verbindet sich direkt mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Sublimat wird von ihm zu Calomel reducirt. Methyljodid wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodid: $2As(CH_3)_2 + 2CH_3J = As(CH_3)_4J + As(CH_3)_2J$. Ebenso wirkt Aethyljodid (CAHOURS, *A.* 122, 209).

Kakodyloxyd $C_4H_{12}As_2O = [As(CH_3)_2]_2O$ (BUNSEN, *A.* 31, 175; 37, 6). *D.* Durch Destillation von Kakodylchlorid mit Kalilauge im Kohlensäurestrome (BAEYER, *A.* 107, 282). — In Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch. Erstarrt bei —25° zu Krystallschuppen. Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,462 bei 15°. Dampfdichte = 7,55, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4O$. Oxydirt sich langsam an der Luft zu Kakodylsäure. Verbindet sich mit Säuren.

Die Verbindung $As_2(CH_3)_4O.2HgCl_2$ entsteht direkt aus Kakodyloxyd (CADET'scher Flüssigkeit) und Sublimat. Sie bildet rhombische Tafeln, löslich in 28,8 Thln. siedendem Wasser. Mit rauchender Salzsäure destillirt, geht $As(CH_3)_2Cl$ über.

$As(CH_3)_2Cl$. Etwas über 100° siedende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Metallchloriden. Absorbirt Chlor unter Bildung von $As(CH_3)_2Cl_3$. — $6As(CH_3)_2Cl + [As(CH_3)_2]_2O$. *B.* Durch Destillation von Kakodyloxyd mit verdünnter Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 109°. Dampfdichte gef. = 5,46 (= $^1/_7$ der theoretischen Dampfdichte). — $2As(CH_3)_2Cl.Cu_2Cl_2$ (BUNSEN, *A.* 42, 22). — $2As(CH_3)_2Cl.PtCl_4$. Rothbrauner Niederschlag (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 21, 500). Löst sich in kochendem Wasser; aus der Lösung krystallisiren farblose Nadeln: $As_2(CH_3)_4O.PtCl_2 + H_2O$, die bei 164° das Krystallwasser verlieren und citronengelb werden. Sie reagiren sauer und geben mit KBr und KJ die korrespondirenden Verbindungen: $As_2(CH_3)_4O.PtBr_2 + H_2O$ (farblose Krystalle), $As_2(CH_3)_4O.PtJ_2 + H_2O$ (gelbe, feine Schuppen, kaum löslich in Wasser). Durch Behandeln der Chlorverbindung mit Silbersalzen resultiren die Verbindungen $As_2(CH_3)_4O.Pt(NO_3)_2 + H_2O$ und $As_2(CH_3)_4O.PtSO_4 + H_2O$. — $As(CH_3)_2Br$. Gelbes Oel. — $6As(CH_3)_2Br + As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. — $As(CH_3)_2J$. Oel. Siedep.: 160° (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — $6As(CH_3)_2J + As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Krystalle. Destillirt unzersetzt. — $As(CH_3)_2.CN$ wird aus dem Oxyd und Blausäure oder aus Kakodyl und Cyanquecksilber bereitet (BUNSEN, *A.* 37, 23). $[As_2(CH_3)_4 + Hg(CN)_2 = 2As(CH_3)_2.CN + Hg]$. Glänzende Säulen, schmilzt bei 33°, siedet bei 140°. Aeufserst giftig. — $As_2(CH_3)_4S$ erhält man beim Destilliren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von $Ba(HS)_2$ (B., *A.* 37, 16). Widrig riechendes Oel. Verbindet sich direkt mit Schwefel zu Disulfid $As_2(CH_3)_4S_2$ — rhombische Tafeln; Schmelzp.: 50° (B., *A.* 46, 16). — $(AsC_2H_6)_2S.3CuS$ (B., *A.* 46, 47).

Kakodylsäure $C_2H_7O_2As = As(CH_3)_2.O(OH)$. *B.* Bei der Oxydation von Kakodyl oder Kakodyloxyd mit HgO (BUNSEN, *A.* 46, 2). — Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.: 200°. In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig; rauchende Salpetersäure, Königswasser, wässerige Chromsäure wirken nicht ein. Auch Kaliumpermanganat ist ohne Wirkung (LA COSTE, *A.* 208, 32). Phosphorige Säure reducirt zu Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser löslich und meist amorph. Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 533. Nicht Giftig (BUNSEN; MARSHALL, GREENE, *Am.* 8, 128).

Die Säure verbindet sich direkt mit Salzsäure zu $As(CH_3)_2HO_2.HCl$. Diese Verbindung krystallisirt in Blättern; sie wird durch Wasser in ihre Komponenten gespalten. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome tritt Zersetzung ein: $As(CH_3)_2HO_2.HCl + 2HCl = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl + 2H_2O$. — $As(CH_3)_2HO_2.HBr$. Syrup, sehr unbeständig. — $As(CH_3)_2HO_2.HFl + As(CH_3)_2Fl_3$ (?). *D.* Durch Auflösen von Kakodylsäure in koncentrirter Flusssäure. — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BUNSEN, *A.* 46, 45). — $Ag.As(CH_3)_2O_2$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.As(CH_3)_2O_2.2As(CH_3)_2HO_2$. — $Ag.As(CH_3)_2O_2.AgNO_3$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Schwefelwasserstoff reducirt eine wässerige Lösung der Kakodylsäure zu Kakodylsulfid. $2As(CH_3)_2HO_2 + 3H_2S = As_2(CH_3)_4S + 2S + 4H_2O$. Kakodylsaure Salze werden aber durch H_2S in **thiokakodylsaure** Salze verwandelt: $As(CH_3)_2MeO_2 + 2H_2S = As(CH_3)_2MeS_2 + 2H_2O$. Letztere erhält man gleichfalls bei der Einwirkung von Metallsalzen auf Kakodyldisulfid. Die freie Thiokakodylsäure (Sulfokakodylsäure) ist unbekannt (BUNSEN, *A.* 46, 23). — $Pb(As.C_2H_6.S_2)_2$. Kleine farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Sb(As.C_2H_6.S_2)_3$. Hellgelbe, kurze Nadeln. — $Bi(As.C_2H_6.S_2)_3$. Goldgelbe Schuppen. — $Cu_2(As.C_2H_6.S_2)_2$. Eigelbes, unlösliches Pulver. — $Au(As.C_2H_6.S_2)$. Gelblich-weifses, unlösliches Pulver.

Chlorphosphor wirkt auf Kakodylsäure unter Bildung von **Kakodyltrichlorid** (BAEYER, *A.* 107, 263). $As(CH_3)_2HO_2 + 2PCl_5 = As(CH_3)_2Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Das Trichlorid entsteht auch direkt aus dem Monochlorid und Chlor. Es krystallisirt (aus Aether) in Säulen, raucht an der Luft, zerfällt mit Wasser in HCl und Kakodylsäure und spaltet sich schon bei 40—50° in Arsenmonomethylchlorid und Methylchlorid.

3. **Trimethylarsen** $C_3H_9As = As(CH_3)_3$ entsteht aus $AsCl_3$ und Zinkmethyl (HOFMANN, *J.* 1855, 538), in kleiner Menge auch aus Methyljodid und Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). Zu seiner Darstellung destillirt man Tetramethylarsoniumjodid oder dessen Doppelsalze mit festem Kali. — Unter 100° siedende Flüssigkeit, die sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet. Mit Jod entsteht $As(CH_3)_3J_2$, das aber beim Destilliren zerfällt (CAHOURS, *A.* 112, 228). $As(CH_3)_3J_2 = As(CH_3)_2J + CH_3J$. Verhält sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Mit Methyljodid verbindet sich Trimethylarsen leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodid. — $As(CH_3)_3O$. Sehr zerfliefsliche Krystalle.

4. **Tetramethylarsoniumjodid** (**Arsenmethyliumjodid**) $C_4H_{12}AsJ = As(CH_3)_4J$ entsteht, neben wenig $As(CH_3)_2$ und $As(CH_3)_3$, bei der Einwirkung von Methyljodid auf Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). Beim Erhitzen von Arsen mit Methyljodid auf 160—200° erhält man orangerothe Krystalle der Verbindung $As(CH_3)_4J + AsJ_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 192). Beim Kochen mit Kali zerfallen diese Krystalle in $As(CH_3)_4J$, Jodkalium und Kaliumarsenit. — Tetramethylarsoniumjodid krystallisirt in Tafeln. Es verbindet sich mit Jod zu $As(CH_3)_4J_3$ — braune Nadeln (CAHOURS, *A.* 116, 364). — Doppelsalze des Jodids mit Jodzink oder Jodcadmium erhält man beim Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit Methyljodid auf 180° (CAHOURS). $2As(CH_3)_4J.ZnJ_2$; $2As(CH_3)_4.J.CdJ_2$. — Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodid bildet sich Trimethylarsen und daneben schwerer flüchtiges, flüssiges **Pentamethylarsen** $As(CH_3)_5$ (CAHOURS, *A.* 122, 337). Dieses wird durch Jod zersetzt nach der Gleichung: $As(CH_3)_5 + J_2 = As(CH_3)_4J + CH_3J$ und durch Salzsäure: $As(CH_3)_5 + HCl = As(CH_3)_4Cl + CH_4$.

Tetramethylarsoniumjodid wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen. Durch Silberoxyd wird ihm aber das Jod entzogen, und man erhält freies **Tetramethylarsoniol** $As(CH_3)_4.OH$, das in sehr zerfliefslichen Tafeln krystallisirt, stark alkalisch reagirt und sich leicht mit Säuren verbindet. — $As(CH_3)_4Br$. Sehr zerfliefslich (CAHOURS).

2. Aethylverbindungen. 1. **Arsenäthylchlorid** $As(C_2H_5)Cl_2$. Quecksilberäthyl und Chlorarsen wirken lebhaft auf einander ein (LA COSTE, *A.* 208, 33). $AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = As(C_2H_5)Cl_2 + C_2H_5.HgCl$. — Schwach obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156°. Reizt sehr heftig die Schleimhäute der Augen und Nase und bewirkt auf der Haut schmerzhafte Brandblasen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether, Benzol.

Arsenäthyljodid $As(C_2H_5)J_2$ entsteht aus Arsendiäthyljodid und Jod (CAHOURS, *A.* 116, 367). $As(C_2H_5)_2J + J_2 = As(C_2H_5)J_2 + C_2H_5J$. Durch Ag_2O erhält man aus dem Jodid Aethylarsinsäure.

Aethylarsinsäure $C_2H_7AsO_3 = C_2H_5.AsO(OH)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Arsenäthylchlorid mit mäfsig starker Salpetersäure (LA COSTE, *A.* 208, 34). Die Lösung wird mit K_2CO_3 neutralisirt, zur Trockene verdunstet und durch Alkohol das äthylarsinsaure Kalium ausgezogen. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Wird von $KMnO_4$ zum Theil ganz verbrannt, zum Theil in Essigsäure und Arsensäure gespalten. — $Ag_2(C_2H_5)AsO_3$. Gelbliche, perlmutterglänzende Schuppen.

2. **Arsendiäthyl** $(C_4H_{10}As)_2 = [As(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Arsennatrium und Aethyljodid (LANDOLT, *A.* 89, 319). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Siedep.: 185—190°; schwerer als Wasser. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Verbindet sich, entsprechend dem Kakodyl, direkt mit O, S, Cl, Br, J. — $As(C_2H_5)_2J$. In Wasser unlösliches Oel, Siedep.: 228 bis 232°; giebt, bei der Destillation mit Zinkamalgam, Arsendiäthyl (CAHOURS, RICHE). — $As(C_2H_5)_2Cl_3.2HgO$ (?). *B.* Aus $As(C_2H_5)_2$ und $HgCl_2$ (LANDOLT, *A.* 92, 369). — Krystallpulver.

Arsendiäthylsäure (**Aethylkakodylsäure**) $C_4H_{11}AsO_2 = As(C_2H_5)_2O.OH$. *B.* Aus $As(C_2H_5)_2$ und HgO (LANDOLT, *A.* 92, 365). — Grofse Blättchen, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 190°. Sehr beständig; wird von konc. HNO_3 oder Königswasser nicht angegriffen. — $Ba(As.C_4H_{10}O_2)_2.As(C_2H_5)_2HO_2 + 2H_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. **Arsentriäthyl** $C_6H_{15}As = As(C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Arsennatrium entstehen Arsendiäthyl und Arsentriäthyl. Destilllirt man hierauf, so geht zunächst nur Arsentriäthyl über. Arsenäthyliumjodid mit festem Aetzkali destillirt, giebt leicht völlig reines Arsentriäthyl (LANDOLT, *A.* 89, 321). Aus $AsCl_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (HOFMANN, *A.* 103, 357). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140° (bei 736 mm). Spec. Gew. = 1,151 bei 16,7°. Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erwärmen. Unlöslich im Wasser. Verbindet sich direkt mit Schwefel, Jod u. s. w. Reducirt nicht Silberlösung [Unterschied von $As(C_2H_5)_2$]. — $As(C_2H_5)_3O$. $As(C_2H_5)_3Cl_2.Hg_2Cl_2$ (?). Nadeln, leicht löslich in Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 370). — $As(C_2H_5)_3Br_2$. Zerfliefslich (L.). — $As(C_2H_5)_3J_2$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelzpunkt: 160°; Siedep.: 190°. Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 365). — $As(C_2H_5)_3S$. Grofse Säulen: schmilzt etwas über 100°.

Arsentriäthyloxyd $C_6H_{15}AsO = As(C_2H_5)_3O$ entsteht bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl an der Luft (LANDOLT, *A.* 89, 325). — In Wasser nicht lösliches Oel; wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Mit HNO_3 verbindet es sich zu salpetersaurem Salz. Dieses erhält man auch direkt aus

Arsentriäthyl und HNO_3 vom spec. Gew. = 1,42. — $2As(C_2H_5)_3.PdCl_2$. — $2As(C_2H_5)_3.PtCl_2$. — $4As(C_2H_5)_3.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662).

4. **Arsenäthyliumjodid** $C_8H_{20}AsJ = As(C_2H_5)_4J$. *B.* Aus $As(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J (LANDOLT, *A.* 89, 331). Arsen mit C_2H_5J auf 180° erhitzt, giebt rothe Nadeln von $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). C_2H_5J wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium ein unter Bildung von Doppelsalzen $2As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$; $2As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$ (CAHOURS, *A.* 122, 200). Alle diese Doppelsalze scheiden, beim Kochen mit Kalilauge, öliges Jodid $As(C_2H_5)_4J$ ab. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodid das stark kaustische Oxydhydrat.

$As(C_2H_5)_4Cl + 4H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle (L.). — $3As(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$. Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 374). — $[As(C_2H_5)_4Cl]_2.PtCl_4$. Kleine orangegelbe Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 371). — $As(C_2H_5)_4Br$. Zerfliefslich (L.). — $3As(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Citronengelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). — $As(C_2H_5)_4J$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (L.). — $As(C_2H_5)_4J_3$. Braune Nadeln (C., *A.* 122, 215; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 336). — $As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$. Prismatische Nadeln. — $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$. Rothbraune Tafeln oder dünne, röthliche Nadeln (C.). — $3As(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Ziegelrothe, glänzende, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). — $As(C_2H_5)_4.HSO_4$. Körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.)

Bromäthyltriäthylarsoniumbromid $C_8H_{19}AsBr_2 = CH_2Br.CH_2.As(C_2H_5)_3.Br$. *B.* Aus Aethylenbromid und $As(C_2H_5)_3$ bei 50° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311). — Rhombendodekaëder, äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. Geht, durch überschüssiges $As(C_2H_5)_3$, in $C_2H_4.As_2(C_2H_5)_6.Br_2$ über. Ebenso entstehen durch NH_3 u. s. w. gemischte, zweisäurige Basen. Beim Behandeln mit Silbersalzen entstehen Salze der gebromten Base $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.OH$. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Vinylbase $C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. (Die analoge (gebromte) Phosphinbase geht, bei gleicher Behandlung, in die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$ über.) — $[C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

Arsenmethyldiäthyl $C_5H_{13}As = As(C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Aus $As(CH_3).J_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (CAHOURS, *A.* 122, 220). — Flüssig.

Arsendimethyläthyl $C_4H_{11}As = As(C_2H_5)(CH_3)_2$ entsteht aus $As(CH_3)_2J$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (C.). — Flüssig.

Arsendimethyldiäthyliumjodid $C_6H_{16}AsJ = As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J$ entsteht leicht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 362; CAHOURS, *A.* 122, 209). $As_2(CH_3)_4 + 2C_2H_5J = As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J + As(CH_3)_2J$. Ebenso, aber langsamer, wirkt Aethylbromid auf Kakodyl. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl$. Sehr zerfliefsliche Nadeln. — $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Br$. Sehr zerfliefslich. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$. Prismen. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J_3$. Braune, metallglänzende Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2NO_3$. Zerfliefsliche Körner. — $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2]_2.SO_4$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol (C.).

3. Arsen und **Propyljodid** verbinden sich bei 180° zu $As(C_3H_7)_4J.AsJ_3$. Die Verbindung giebt, mit festem Kali destillirt, **Arsentripropyl** $As(C_3H_7)_3$ (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

4. Arsendimethyldiisoamyliumjodid $C_{12}H_{28}AsJ = As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J$. *B.* Kakodyl und Isoamyljodid reagiren bei 180°: $As_2(CH_3)_4 + 2C_5H_{11}J = As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J + As(CH_3)_2J$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — Dünne Tafeln. — $As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2Br$ (CAHOURS, *A.* 122, 212).

B. Arsine $C_nH_{2n+1}As$.

Vinyltriäthylarsoniol $C_8H_{19}AsO = C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. *B.* Die freie Base entsteht glatt aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313). — $(C_8H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Oktaëder. — $C_8H_{18}AsCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag.

C. Polyarsine.

Das Verhalten des Triäthylarsins $As(C_2H_5)_3$ gegen Aethylenbromid entspricht ganz dem des Triäthylphosphins (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311).

1. Aethylenhexaäthyldiarsoniumbromid $C_{14}H_{34}As_2Br_2 = C_2H_4.As_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 150°. — $C_{14}H_{34}As_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

2. Gemischte Arsenbasen.

Aethylentriäthylarsammoniumbromid $C_8H_{22}AsNBr_2 = C_2H_4.As(C_2H_5)_3.NH_3.Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.Br$ und NH_3 (Hofmann, *A. Spl.* 1, 318). — $C_8H_{22}AsNCl_2.PtCl_4$. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Aethylenhexaäthylphospharsoniumbromid $C_{14}H_{34}PAsBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.As(C_2H_5)_3.Br_2$. *B.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ (Hofmann, *A. Spl.* 1, 306). — Die freie Base zerfällt, beim Kochen mit Wasser nach, der Gleichung: $C_2H_4.PAs(C_2H_5)_6(HO)_2 = As(C_2H_5)_3 + (C_2H_5.O)P(C_2H_5)_3.OH$. — $C_{14}H_{34}PAsCl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus HCl in orangerothen, triklinen Prismen.

LII. Antimon- und Wismuthverbindungen.

A. Antimonverbindungen.

1. Methylverbindungen. Antimondimethylsulfid $C_4H_{12}Sb_2S_3 = [Sb(CH_3)_2]_2S_3$ entsteht, neben $Sb(CH_3)_3S$, beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl, welche an der Luft gestanden und sich oxydirt hat (Landolt, *J.* 1861, 571). — Gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Schwefelammonium. Schmilzt unter 100°.

Antimontrimethyl $C_3H_9Sb = Sb(CH_3)_3$. *D.* Antimonnatrium (1 Thl. Na und 4 Thle. Sb), mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, wird mit Methyljodid übergossen und nach beendeter Einwirkung destillirt. Es gehen CH_3J und $Sb(CH_3)_3$ über, die sich in der Vorlage zu $Sb(CH_3)_4J$ vereinigen. Das trockene Antimonmethyliumjodid destillirt man mit Antimonkalium im CO_2-Strome (Landolt, *J.* 1861, 569). — Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80,6°; spec. Gew. = 1,523 bei 15°. In Wasser wenig löslich; oxydirt sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung gröfserer Quantitäten. Im Chlorgase tritt Entzündung ein. Reducirt Au, Hg und Ag aus ihren Lösungen. Verbindet sich direkt mit S, Cl u. s. w.

Das **Oxyd** $Sb(CH_3)_3O$ gewinnt man aus dem Sulfat und Aetzbaryt. Es krystallisirt, löst sich leicht in Wasser und verbindet sich direkt mit H_2S und Säuren, aber nicht mit CO_2.

$Sb(CH_3)_3Cl_2$. Hexagonale, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Entsteht auch aus Antimonchlorür und Quecksilbermethyl (Buckton, *J.* 1863, 470). $SbCl_3 + 2Hg(CH_3)_2 = Sb(CH_3)_3Cl_2 + Hg(CH_3)Cl + Hg$. — $Sb(CH_3)_3Cl_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol. — $Sb(CH_3)_3Br_2$. — $Sb(CH_3)_3Br_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Sb(CH_3)_3J_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Prismen. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Methyljodid auf 140° (Buckton, *J.* 1860, 374). — $Sb(CH_3)_3J_2.Sb(CH_3)_3O$. Citronengelbe Oktaëder. — $Sb(CH_3)_3S$. Schuppen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$. Krystalle. — $Sb(CH_3)_3SO_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Antimontetramethyliumjodid $C_4H_{12}SbJ = Sb(CH_3)_4J$ bildet sich beim Zusammenbringen von Antimontrimethyl mit Methyljodid (Landolt, *A.* 84, 44). Das Jodid krystallisirt in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Es löst sich in 3,3 Thln. Wasser bei 23°. Mit Silberoxyd liefert es das freie

Antimontetramethyliumhydrat $Sb(CH_3)_4(OH)$, eine zerfliefsliche, krystallinische Substanz, welche durchaus dem Aetzkali gleicht. Das Oxyd reagirt stark alkalisch, es macht die Haut schlüpfrig, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, fällt Metalloxyde, sogar Baryt. Mit Salzsäure bildet es Nebel; es sublimirt zum Theil unzersetzt; es neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze krystallisiren und wirken nicht brechenerregend. — $Sb(CH_3)_4Cl$. Hexagonale Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Sb(CH_3)_4Br$. — $[Sb(CH_3)_4]_2S$. Amorphes, grünes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — $Sb(CH_3)_4.NO_3$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4]_2SO_4 + 5H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150°. — $Sb(CH_3)_4.HSO_4$. Vierseitige Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Zinkmethyl und $Sb(CH_3)_3J_2$ geben bei der Destillation: **Antimontetramethyl** $Sb(CH_3)_4$, Siedep.: 86—96°, und **Antimonpentamethyl** $Sb(CH_3)_5$, Siedep.: 96—100°. Beide sind in Wasser unlösliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

2. Aethylverbindungen. **Antimontriäthyl** $C_6H_{15}Sb = Sb(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Antimonkalium und C_2H_5J (LÖWIG, SCHWEIZER, *A.* 75, 315). Aus $SbCl_3$ und Zinkäthyl (HOFMANN, *A.* 103, 357) oder $Hg(C_2H_5)_2$ (BUCKTON, *J.* 1863, 470). $SbCl_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = Sb(C_2H_5)_3 + 3C_2H_5.HgCl$. — *D.* Durch Destillation von $Sb(C_2H_5)_3J_2$ mit Zink (BUCKTON, *J.* 1860, 373). — Zwiebelartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 158,5° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3244 bei 16°. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weifser Flamme. Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorid und Wasserstoff.

Antimontriäthyloxyd $Sb(C_2H_5)_3O$ kann aus dem Jodid $Sb(C_2H_5)_3J_2$ mit Ag_2O, oder aus dem Sulfat mit Baryt dargestellt werden. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Antimontriäthyl an der Luft entsteht das freie Oxyd, neben der im Aether (Alkohol) unlöslichen, amorphen Verbindung $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ (LÖWIG, *A.* 88, 223). — Antimontriäthyloxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Oel. Es verbindet sich direkt mit Säuren und fällt Metalloxyde.

Salze: LÖWIG, SCHWEIZER; MERK, *A.* 97, 329; STRECKER, *A.* 105, 306. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,540 bei 17°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *D.* Aus dem Oxyjodid und $HgCl_2$ (M.). — Strahlige, zerfliefsliche Masse (M.). — $Sb(C_2H_5)_3Br_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,953 bei 17°. Erstarrt bei —10° krystallinisch. — $Sb(C_2H_5)_3J_2$. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Aethyljodid auf 140° (BUCKTON). Nadeln. Schmelzp.: 70,5°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3J_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *D.* Durch Behandeln des Jodids mit NH_3 (M.); durch Zusammenbringen von Antimontriäthyljodid und -Oxyd (ST.). — Oktaëder oder Tetraëder. — $Sb(C_2H_5)_3S$. Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Lässt sich aus dem Oxyd und H_2S oder durch direkte Vereinigung von $Sb(C_2H_5)_3$ mit Schwefel darstellen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether. — $Sb(C_2H_5)_3S.Sb_2S_3$. *D.* Durch Einleiten von H_2S in eine wässerige Lösung des basischen Oxydes $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ oder aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und Sb_2S_3 (LÖWIG, *A.* 88, 324). — Hellgelbes, übelriechendes Pulver. — $Sb(C_2H_5)_3(NO_3)_2$. *D.* Durch Auflösen von $Sb(C_2H_5)_3$ in verdünnter Salpetersäure. — Grofse, rhomboïdale Krystalle. Schmelzp.: 62,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Sb(C_2H_5)_3O.HNO_3$. *D.* Aus dem Oxyjodid und $AgNO_3$ (M.). — Rhomboïdale Krystalle. — $Sb(C_2H_5)_3.SO_4$ lässt sich am besten aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und $CuSO_4$ darstellen. Es krystallisirt und schmilzt bei 100°. Ziemlich löslich in Alkohol, äufserst leicht in Wasser. — $2Sb(C_2H_5)_3O.H_2SO_4$. *B.* Aus dem Oxyjodid und Silbersulfat (M.). — Zerfliefsliche, gummiartige Masse.

Antimontetraäthyliumjodid $C_8H_{20}SbJ + 1^1/_2H_2O = Sb(C_2H_5)_4J + 1^1/_2H_2O$. *B.* Man erhitzt Antimontriäthyl mit Aethyljodid und Wasser auf 100° (LÖWIG, *A.* 97, 322). — Krystallisirt in hexagonalen Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 19,02 Thle. wasserfreies Salz. Silberoxyd bildet daraus die freie Base $Sb(C_2H_5)_4.OH$. Dieselbe ist ein stark kaustisches, dickes Oel, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, dem Aetzkali in jeder Hinsicht vergleichbar. Schwefelwasserstoff verbindet sich direkt mit der Base, ohne dass Schwefelantimon gebildet wird. Die Salze des Antimonäthyliums krystallisiren, sind aber meist zerfliefslich.

$Sb(C_2H_5)_4Cl$. Zerfliefsliche Nadeln. — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Pulver, schwer löslich in Wasser. — $Sb(C_2H_5)_4Cl.BiCl_3$. Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 347). — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.PtCl_4$. Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (BUCKTON, *J.* 1860, 373). — $Sb(C_2H_5)_4Br + xH_2O$. Nadeln. — $3Sb(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Hellgelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). — $2Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Hexagonale Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $3Sb(C_2H_5)_4J.2BiCl_3$. Gelbrothe, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN). — $3Sb(C_2H_5)_4J.2BiBr_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 343). — $3Sb(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Rothe, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). — $Sb(C_2H_5)_4.NO_3$. Zerfliefsliche, lange Nadeln. — $[Sb(C_2H_5)_4]_2.SO_4$. Aeufserst zerfliefsliche, kleine Krystalle. — Oxalat $[Sb(C_2H_5)_4]_2.C_2O_4$. Krystallinisch.

Antimonpentaäthyl $Sb(C_2H_5)_5$, bei 96—100° siedende Flüssigkeit, soll bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimontriäthyljodid entstehen (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

Antimonmethyltriäthyliumjodid $Sb(C_2H_5)_3(CH_3)J$. *B.* Aus $Sb(C_2H_5)_3$ und CH_3J (FRIEDLÄNDER, *J.* 1857, 423). — Rhombische Säulen, löslich in 2 Thln. Wasser bei 20°. Silberoxyd erzeugt die freie Base $Sb(C_2H_5)_3(CH_3).OH$, als ein dickes, stark kaustisches Oel, deren Salze krystallisiren.

$Sb(CH_3)(C_2H_5)_3Cl$. Kleine Nadeln. — $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.HgJ_2$. Kleine, rhombische Tafeln. — $2Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.3HgJ_2$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Aeufserst zerfliefslich; Schmelzp.: 100°. — Oxalat $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Dioxalat $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3.HC_2O_4$. Leicht lösliche Nadeln.

3. Isoamylverbindungen. **Antimondiisoamyl** $(C_{10}H_{22}Sb)_2 = [Sb(C_5H_{11})_2]_2$ entsteht bei der Destillation von Antimontriisoamyl (Berlé, *A.* 97, 320). — Flüssig, schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Raucht nicht an der Luft, explodirt aber heftig im Sauerstoffgase. Die Salze sind amorph.

Antimontriisoamyl $C_{15}H_{33}Sb = Sb(C_5H_{11})_3$. *B.* Aus Antimonkalium und $C_5H_{11}J$ (Cramer, *J.* 1855, 590; Berlé, *A.* 97, 316). — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0587 (Cramer); = 1,1333 bei 17° (Berlé).

Das Oxyd ist eine bräunlichgelbe, sehr zähe, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

$Sb(C_5H_{11})_3Cl_2$. Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3Br_2$ und $Sb(C_5H_{11})_3J_2$ sind ölig. — $Sb(C_5H_{11})_3S.Sb_2S_3$ (?) (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3(NO_3)_2$. Feine Krystalle; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3.SO_4$. Oelartig.

B. Wismuthverbindungen.

1. Methylverbindungen. **Methylwismuthchlorid** $CH_3.BiCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von $BiCl_3$ mit Wismuthtrimethyl (Marquardt, *B.* 20, 1520). — Blättchen. Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Aether; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — $CH_3.Bi.Br_2$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 214° (Marquardt). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — $CH_3.BiJ_2$. *B.* Aus $Bi(CH_3)_3$ und CH_3J bei 200° (M.). — Glänzende, ziegelrothe Krystalle, die im auffallenden Lichte grün sind. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Schwer löslich in heifsem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

Oxyd $CH_3.BiO$. *B.* Eine frisch bereitete ätherische Lösung von Wismuthtrimethyl [aus $Zn(CH_3)_2$ und $BiBr_3$ bereitet] wird sofort mit doppelt so viel $BiBr_3$ versetzt, als zur Darstellung des $Bi(CH_3)_3$ erforderlich war. Der gebildete Niederschlag wird mit Aether gewaschen, in Alkohol gelöst und durch NH_3 gefällt (M., *B.* 20, 1522). — Entzündet sich beim geringsten Erwärmen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser. Löst sich, frisch gefällt, sehr leicht in Natronlauge, schwer oder gar nicht in NH_3.

Dimethylwismuthchlorid $C_2H_6BiCl = (CH_3)_2BiCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von $Bi(CH_3)_3$ in Ligroïn (Marquardt, *B.* 20, 1519). — Krystallpulver. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Verbrennt bei gelindem Erhitzen. Lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. — $(CH_3)_2BiBr$. Pulver (M.) Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Hydroxyd $C_2H_7BiO = (CH_3)_2.Bi.OH$. *B.* Man versetzt eine frisch bereitete ätherische Lösung von 2 Mol. $Bi(CH_3)_3$ mit (1 Mol.) $BiBr_3$ und zerlegt das ausgeschiedene, ölige Doppelsalz durch Wasser (Marquardt, *B.* 20, 1523). — Krystallinisch. Verbrennt sofort nach dem Trocknen. Wird von Salzsäure in $BiCl_3$ und CH_4 zerlegt. Liefert mit CH_3J bei 100° $CH_3.BiJ_2$.

Wismuthtrimethyl $C_3H_9Bi = Bi(CH_3)_3$. *B.* Beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von $BiBr_3$ in eine ätherische Lösung von etwas überschüssigem $Zn(CH_3)_2$ (Marquardt, *B.* 20, 1517). Man destillirt den Aether, im Kohlensäurestrome, ab, zerlegt den Rückstand im Wasserstoffstrome durch Natron und destillirt das freie Wismuthtrimethyl im Wasserstoffstrome. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 110°. Raucht an der Luft; explodirt heftig beim Erhitzen an der Luft. Spec. Gew. = 2,30 bei 18°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird durch konc. HCl in $BiCl_3$ und CH_4 zerlegt. Liefert mit Chlor oder Brom die Verbindungen $(CH_3)_2BiCl$, resp. $(CH_3)_2BiBr$. Verbindet sich mit $BiCl_3$ (oder $BiBr_3$) zu $CH_3.BiCl_2$ (oder $CH_3.BiJ_2$); verbindet sich bei 200° mit CH_3J zu $CH_3.BiJ_2$.

2. Aethylverbindungen. Giefst man eine warme, verdünnte, alkoholische Lösung von $Bi(C_2H_5)_3$ in eine eben solche Lösung von $HgCl_2$, so wird Calomel gefällt. Giebt

man aber umgekehrt das Sublimat in die Wismuthtriäthyllösung, so krystallisirt, beim Erkalten, **Wismuthäthylchlorid** $Bi(C_2H_5).Cl_2$ in Blättchen (DÜNHAUPT, *A.* 92, 371). $Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5)Cl_2 + 2C_2H_5.HgCl$. Entsteht auch aus $Bi(C_2H_5)_3$ und $BiCl_3$ (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). Aus diesem Chlorid gewinnt man, mit KJ, das in goldgelben, sechsseitigen Blättchen krystallisirende Jodid $Bi(C_2H_5).J_2$. Das Jodid giebt, beim Zerlegen mit Kali, das Oxyd $Bi(C_2H_5)O$. Dies ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft entzündet. Es verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen. — $Bi(C_2H_5)(NO_3)_2$. Strahlig-krystallinische Masse.

Diäthylwismuthbromid $C_4H_{10}BrBr = (C_2H_5)_2.BiBr$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von $Bi(C_2H_5)_3$ in Ligroïn (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). — Pulverig. Entzündet sich an der Luft.

Wismuthtriäthyl $C_6H_{15}Bi = Bi(C_2H_5)_3$ (BREED, *A.* 82, 106). *B.* Aus Wismuthkalium (durch Glühen von 5 Thln. Wismuth mit 4 Thln. Weinstein bereitet) und C_2H_5J. Aus $BiBr_3$ und Zinkäthyl (MARQUARDT, *B.* 20, 1519). — Höchst unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich mit Explosion. Siedet unzersetzt bei 107° bei 79 mm (M.). Raucht an der Luft und entzündet sich. Spec. Gew. = 1,82. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn. Eine ätherische Wismuthäthyllösung scheidet an der Luft $Bi(HO)_3$ ab. Verbindet sich direkt mit Cl, Br. Seine Verbindungen sind sehr unbeständig. — $Bi(C_2H_5)_3S.Bi_2S_3$. Gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium (DÜNHAUPT, *A.* 92, 375).

3. Isobutylverbindungen. **Wismuthisobutyldibromid** $(CH_3)_2.CH.CH_2.BiBr_2$. *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Wismuthtriisobutyl und $BiBr_3$ (MARQUARDT, *B.* 21, 2040). — Honiggelbe Prismen. Schmelzp.: 124°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

Wismuthdiisobutylbromid $C_8H_{18}BiBr = (C_4H_9)_2BiBr$. *B.* Beim Eintröpfeln, in einer CO_2-Atmosphäre, einer Lösung von 1 Mol. Brom (in Ligroïn) in eine stark gekühlte Lösung von 1 Mol. Wismuthtriisobutyl in Ligroïn (MARQUARDT, *B.* 21, 2039). — Tafeln. Verbrennt beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Ligroïn.

Wismuthtriisobutyl $C_{12}H_{27}Bi = (C_4H_9)_3Bi$. *B.* Aus Zinkisobutyl und $BiBr_3$ (MARQUARDT, *B.* 21, 2038). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedet unter partieller Zersetzung bei 160—162° bei 74 mm.

4. Wismuthisoamylverbindungen: MARQUARDT, *B.* 21, 2041.

LIII. Bor- und Siliciumverbindungen.

A. Borverbindungen.

(FRANKLAND, *A.* 124, 129).

Durch Zinkalkyle wird den Borsäureestern der Sauerstoff entzogen. Die Reaktion beruht auf einem Austausche des Alkoholrestes (OR) im Ester gegen das Alkyl der Zinkverbindung: $2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2$. — Die Boralkyle sind leicht flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzünden und mit grüner Flamme verbrennen. Im Chlorgase verbrennen sie explosionsartig. Sie verbinden sich direkt mit Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Säuren leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

1. Bortrimethyl $C_3H_9B = B(CH_3)_3$. Gas, von unerträglich scharfem Geruch; spec. Gew. = 1,9108. Wird bei 10° und einem Drucke von drei Atmosphären flüssig. — $B(CH_3)_3.NH_3$ kann (aus Aether) in Krystallen erhalten werden. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 110°.

Aetzkalilösung absorbirt Bortrimethyl mit großer Begierde. Die Lösung trocknet im Vakuum zu einem Gummi ein. Die entstandene Verbindung $B(CH_3)_3K.OH$ gewinnt man leichter aus der NH_3-Verbindung und alkoholischem Kali. Mit Natron, Kalk und Baryt bildet Bortrimethyl ähnliche Verbindungen.

2. Bortriäthyl $C_6H_{15}B = B(C_2H_5)_3$. *D.* Aus BCl_3 und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1876, 469). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,6961 bei 23°. Kon-

centrirte Salzsäure wirkt beim Erwärmen langsam ein; es entweicht Aethan, und es entsteht wahrscheinlich $B(C_2H_5)_2Cl$. — $B(C_2H_5)_3.NH_3$. Flüssig.

Bei der Oxydation von Bortriäthyl an der Luft und dann in Sauerstoff entsteht das **Oxyd** $B(C_2H_5)_3O_2$, als eine nicht ganz unzersetzt bei 125° siedende Flüssigkeit. Wasser zersetzt das Oxyd augenblicklich in Alkohol und **Aethylborsäure** $B(C_2H_5)(HO)_2$. Diese krystallisirt, lässt sich leicht sublimiren, löst sich leicht in Wasser, reagirt sauer, verbindet sich aber nicht mit Basen.

Wirken 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Borsäureester, so erhält man **Diborsäureäthylpentaäthylat** $C_2H_5.B(OC_2H_5)_2 + B(OC_2H_5)_3 = [2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 - C_2H_5.Zn(OC_2H_5)]$ (FRANKLAND, *J.* 1876, 468). Siedep.: 112°. Wird von Wasser in Aethylborsäure, Borsäure und Alkohol zerlegt. — Zinkäthyl erzeugt damit

Diäthylborsäureäthylat $C_6H_{15}BO = C_2H_5O.B(C_2H_5)_2$. Siedep.: 102—103°. Geht durch trockenen Sauerstoff in Aethylborsäurediäthylat $(C_2H_5O)_2.B.C_2H_5$ über. Mit Wasser zerfällt Diäthylborsäureäthylat in Alkohol und **Diäthylborsäure** $HO.B(C_2H_5)_2$ — eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbirt und dann unter 8° Krystalle von $C_2H_5O.B(C_2H_5).OH$ abscheidet. Dieser Körper $C_2H_5O.B(C_2H_5).OH$ zerfällt mit Wasser in Alkohol und Aethylborsäure.

B. Siliciumverbindungen.

Durch Zink- oder Natriumalkyle kann den Kieselsäureestern successive Sauerstoff entzogen werden. Auch hier, wie beim Bortriäthyl, beruht die Reaktion nicht auf einer einfachen Sauerstoffentziehung, sondern es tritt doppelte Umsetzung ein: $2Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si(OCH_3)_3(C_2H_5) + 2CH_3.ONa + Zn$. Die sauerstofffreien Endprodukte gewinnt man leichter aus Chlorsilicium und Zinkalkylen. Es sind indifferente Flüssigkeiten, den tertiären Grenzkohlenwasserstoffen direkt vergleichbar. In den Formeln $C(CH_3)_4$ und $Si(CH_3)_4$ kann man das Silicium als den Kohlenstoff substituirend betrachten.

1. Siliciumtetramethyl $C_4H_{12}Si = Si(CH_3)_4$. *B.* Man erhitzt Zinkmethyl mit Chlorsilicium auf 120° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 136, 203). — Bei 30—31° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.

2. Aethylverbindungen. **Siliciumtetraäthyl** $C_8H_{20}Si = Si(C_2H_5)_4$ ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäuretetrâthylester. Man erhält es leichter durch Erhitzen von $SiCl_4$ mit Zinkäthyl auf 160° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 127, 31; 138, 19). — Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8341 bei 0°. Sehr beständig. Unlöslich in koncentrirter Schwefelsäure. Wird von koncentrirter Kalilauge und Salpetersäure nicht angegriffen. Chlor wirkt darauf unter Bildung von HCl und Silicononylchlorid. Aethylchlorid entsteht hierbei nicht.

Silicononylchlorid $SiC_8H_{19}Cl$ ist eine bei 185° siedende Flüssigkeit (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 138, 20). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 180° liefert sie das **Acetat** $C_2H_3O_2.SiC_8H_{19}$, eine bei 208—214° siedende Flüssigkeit, die, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120°, verseift wird. Man erhält so den **Silicononylalkohol** $SiC_8H_{19}.OH$, eine bei 190° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Natrium Wasserstoff entwickelt (FR., CR., *A.* 138, 22).

Hexäthylsilicium $C_{12}H_{30}Si_2 = Si_2(C_2H_5)_6$. *B.* Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A. ch.* [5] 19, 401). — Flüssig. Siedep.: 250—253°; spec. Gew. = 0,8510 bei 0°; = 0,8403 bei 20°.

Orthosilicopropionsäuretriäthyläther $C_8H_{20}SiO_3 = C_2H_5.Si(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Chlorhydrin $Si(OC_2H_5)_3Cl$ (S. 346), Zinkäthyl und Natrium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 159, 259); bequemer aus Kieselsäuretetrâthylester, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 300). — Bei 158,5° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9207 bei 0°. Koncentrirte Kalilauge zerlegt den Aether, beim Kochen, heftig in Alkohol und Silicopropionsäure. $Si(C_2H_5)_4O_3 + 2H_2O = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_6O$. Chlorphosphor wirkt nach der Gleichung: $Si(C_2H_5)_4O_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)_3O_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorid $Si(C_2H_5)_3O_2Cl$ siedet bei 148—153°. Orthosilicopropionsäureäther wird von koncentrirter Schwefelsäure momentan zersetzt. Säurechloride (namentlich Benzoylchlorid) wirken unter Bildung von Siliciumäthyltrichlorid. $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3C_7H_5OCl = Si(C_2H_5)Cl_3 + 3C_7H_5O_2.C_2H_5$ (Benzoësäureäthylester).

Siliciumäthyltrichlorid $Si(C_2H_5)Cl_3$ ist eine an der Luft rauchende, bei 100° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser heftig zersetzt wird in HCl und Silicopropionsäure (LADENBURG, *A.* 164, 306).

Silicopropionsäure $C_2H_6SiO_2 = C_2H_5.SiO.OH$ gewinnt man am bequemsten durch Erwärmen von Orthosilicopropionäther mit wässerigem Jodwasserstoff (LADENBURG, *A.* 164, 305). $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3HJ = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_5J + H_2O$. Sie ist ein amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 159, 271). Sie löst sich in koncentrirter Kalilauge und wird daraus, durch Säuren, nur unvollständig niedergeschlagen. Erst beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt unlösliche Silicopropionsäure. Dieselbe verglimmt beim Erhitzen.

Siliciumdiäthyläther $C_8H_{20}SiO_2 = (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$. *B.* Wie Orthosilicopropionsäureäther, unter Anwendung einer entsprechend gröfseren Menge von Zinkäthyl und Natrium. Entsteht auch aus $Si(OC_2H_5)_3Cl$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (LADENBURG, *A.* 164, 307). — Bei 155,8° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°. In Wasser unlöslich, wird von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Koncentrirte Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab. Koncentrirte Kalilauge wirkt, selbst bei Siedehitze, nur langsam ein, unter Bildung von Silicopropionsäure. Bei der Einwirkung von Säurechloriden wird je ein Aethoxyl OC_2H_5 durch Chlor vertreten.

Mit Acetylchlorid C_2H_3OCl entsteht bei 200° **Siliciumtriäthylchlorhydrin**, eine bei 146—148° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit (L., *A.* 164, 309). $Si(C_2H_5)_4O_2 + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)Cl$.

Siliciumdiäthyläther, mit zwei Molekülen Benzoylchlorid auf 250° erhitzt, liefert **Siliciumdiäthylchlorid** $Si(C_2H_5)_2Cl_2$: $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2C_7H_5O.Cl = 2C_7H_5O_2.C_2H_5 + Si(C_2H_5)_2Cl_2$. Dies ist eine an der Luft rauchende, bei 128—130° siedende Flüssigkeit, welche, durch Wasser, in HCl und Siliciumdiäthyloxyd $Si(C_2H_5)_2O$ zerlegt wird (LADENBURG, *A.* 164, 310).

Siliciumdiäthyloxyd $C_4H_{10}SiO = Si(C_2H_5)_2O$. *B.* Siehe Siliciumdiäthyläther. Entsteht auch bei der Oxydation von Siliciumteträthyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5). Man erhält es am leichtesten beim Kochen von Siliciumdiäthyläther mit wässerigem Jodwasserstoff (LADENBURG, *A.* 164, 312). $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5J + H_2O$. — Zäher, in Wasser unlöslicher Syrup, der über 360° unzersetzt siedet.

Silicoheptyläthyläther $SiC_8H_{20}O = (C_2H_5)_3Si.OC_2H_5$. *B.* Aus Siliciumdiäthyläther, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 313). — Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8404 bei 4°. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250° nicht angegriffen. Acetylchlorid wirkt bei 180° ein: $Si(C_2H_5)_4O + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O_2.C_2H_5$. **Silicoheptylchlorid** $Si(C_2H_5)_3Cl$ ist eine bei 143,5° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9249 bei 0° (LADENBURG, *A.* 164, 315). Wasser wirkt darauf langsam, alkoholisches Ammoniak sofort ein. Zersetzt man das Chlorid durch verdünntes, nicht überschüssiges, wässeriges Ammoniak unter Abkühlen, so erhält man

Triäthylsilicol $C_6H_{16}SiO = (C_2H_5)_3Si.OH$. *D.* Siehe essigsaures Triäthylsilicol. — Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 154°; spec. Gew. = 0,8709 bei 0° (LADENBURG, *A.* 164, 316, 319). Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Leitet man in die ätherische Lösung der Natriumverbindung trockene Kohlensäure, so scheidet sich amorphes **silicoheptylkohlensaures Natrium** $Si(C_2H_5)_3.CO_3Na$ aus. Dieses Salz ist sehr unbeständig, zerfliefst an der Luft und hinterlässt, beim Glühen, reine Soda, aber kein Silicol: $2Si(C_2H_5)_3CO_3Na = Na_2CO_3 + CO_2 + Si_2(C_2H_5)_6O$. Oxydationsmittel ($CrO_3$, $KMnO_4$) sind ohne Wirkung auf Triäthylsilicol. Rauchende Schwefelsäure bildet, beim Erwärmen, Silicopropionsäure: $Si(C_2H_5)_3(OH) + SO_3 = Si(C_2H_5).HO_2 + SO_2 + 2C_2H_4 + H_2$. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) auf 200°, entsteht Siliciumdiäthyloxyd: $Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_6$.

Essigsaures Triäthylsilicol (Silicoheptylessigester) $C_8H_{18}SiO_2 = (C_2H_5)_3Si.O.C_2H_3O$ entsteht beim Erhitzen von Silicoheptyläthyläther mit Essigsäureanhydrid auf 250° (LADENBURG, *A.* 164, 317). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,9030 bei 0°. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Triäthylsilicol (Darstellungsmethode desselben).

Silicoheptyloxyd $C_{12}H_{30}Si_2O = Si_2(C_2H_5)_6O$ (LADENBURG, *A.* 164, 325). *B.* Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Triäthylsilicol; durch Fällen der Lösung von Silicoheptyläthyläther in kalter, koncentrirter Schwefelsäure mit Wasser: $2Si(C_2H_5)_4O + 2H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$; durch Kochen von Silicoheptyläthyläther mit HJ (Siedep.: 127°): $2Si(C_2H_5)_4O + 2HJ = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5J + H_2O$; aus Silicoheptylchlorid $Si(C_2H_5)_3Cl$ und Kalilösung. Silicoheptyloxyd entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Siliciumteträthyl, und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Si_2Cl_6O (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 363). — Bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8590 bei 0° (LADENBURG, *A.* 164, 326). Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure und wird daraus

durch Wasser unverändert ausgefällt, wenn jede Erhitzung vermieden wird: im anderen Falle entsteht Triäthylsilicol.

Silicoheptylhydrür $C_6H_{16}Si = Si(C_2H_5)_3H$ erhält man, neben Siliciumäthyl, bei der endlichen Reduktion des Kieselsäuretetrāthylesters mit $Zn(C_2H_5)_2$ und Na (LADENBURG, *A.* 164, 327). — Bei 107° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,7510 bei 0°. In Wasser und koncentrirter H_2SO_4 unlöslich. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure oxydirt leicht zu Silicoheptyloxyd: $2Si(C_2H_5)_3H + 2SO_3 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2SO_2 + H_2O$. Brom reagirt lebhaft und liefert HBr und **Silicoheptylbromid** $Si(C_2H_5)_3Br$, eine bei 161° siedende Flüssigkeit (L., *A.* 164, 330), welcher, durch Soda oder Aetzkalilösung, leicht das Brom entzogen wird, unter Bildung von Silicoheptyloxyd.

Siliciumtriäthylat (dreibasischer Siliciumameisensäureäther) $C_6H_{16}SiO_3 = SiH(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus $SiHCl_3$ und absolutem Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 143, 123). — Bei 134° siedende Flüssigkeit. Wird von Wasser langsam, von Ammoniak oder Aetzkali unter heftiger Wasserstoffentwickelung zersetzt. Natrium zersetzt den Aether, beim Erwärmen, quantitativ nach der Gleichung: $4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$. (Reindarstellung von SiH_4).

Gemischte Silicoderivate (LADENBURG, *A.* 173, 143). **Orthosilicoessigäther** $C_7H_{18}SiO_3 = CH_3.Si(OC_2H_5)_3$. *B.* Kieselsäuretetrāthylester, Zinkmethyl und Natrium werden allmählich auf 120—300° erhitzt, indem jedesmal, nach mehrstündigem Erhitzen, die gebildeten Gase ausgelassen werden. $Si(OC_2H_5)_4 + Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)(OC_2H_5)_3 + (CH_3)Zn(OC_2H_5)$. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 146—151°; spec. Gew. = 0,9283 bei 0°. Durch Ammoniak oder Erwärmen mit HJ (Siedep.: 127°) wird der Aether zersetzt unter Bildung von **Silicoessigsäure** (Methylsiliconsäure) $CH_3.SiO.OH$. Diese stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das beim Erhitzen verbrennt mit Hinterlassung von SiO_2.

Orthosilicopropionsaures Methyl $C_5H_{14}SiO_3 = C_2H_5.Si(OCH_3)_3$ erhält man aus Kieselsäuretetramethylester, Zinkäthyl und Natrium: $Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)Si(OCH_3)_3 + (C_2H_5)Zn(OCH_3)$. — Bei 125—126° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9747 bei 0°. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure $C_2H_5.SiO_2H$.

3. Propylverbindungen. **Siliciumpropylwasserstoff (Silicodekan)** $C_9H_{22}Si = SiH(C_3H_7)_3$. *B.* Entsteht, neben Siliciumtetrapropyl, beim Erhitzen von 1 Thl. Siliciumchloroform mit 2 Thln. Zinkpropyl auf 150° (PAPE, *A.* 222, 359). $2SiHCl_3 + 4Zn(C_3H_7)_2 = SiH(C_3H_7)_3 + Si(C_3H_7)_4 + 3ZnCl_2 + Zn + C_3H_8$. — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—171°; spec. Gew. = 0,7723 bei 0°/4°; = 0,7621 bei 15°/4°. Unlöslich in Wasser und Vitriolöl, löslich in Alkohol und Aether. Brennt mit leuchtender und rufsender Flamme. Oxydirt sich theilweise beim Kochen an der Luft. Wird, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, völlig zu Siliciumtripropyloxyd oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Sodalösung, Triäthylsilicol und Siliciumtripropyloxyd. Brom wirkt sehr energisch ein und erzeugt

Siliciumtripropylbromid $C_9H_{21}BrSi = Si(C_3H_7)_3Br$. Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 213° (PAPE). Zersetzt sich langsam an der Luft. Liefert, mit wässerigem Ammoniak, wesentlich Tripropylsilicol und daneben Siliciumtripropyloxyd.

Siliciumtripropylessigester $C_{11}H_{24}SiO_2 = Si(C_3H_7)_3.C_2H_3O_2$. *B.* Aus dem Bromid $Si(C_3H_7)_3Br$ und Silberacetat (PAPE, *A.* 222, 366). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 212—216°. Zerfällt an der Luft langsam in Essigsäure und Triäthylsilicol.

Tripropylsilicol $C_9H_{22}SiO = (C_3H_7)_3.Si.OH$. *B.* Entsteht, neben Siliciumtripropyloxyd, beim Kochen von Siliciumtripropylessigester mit Soda oder von Siliciumtripropylbromid mit Ammoniak (PAPE, *A.* 222, 366). — Eigenthümlich riechendes, dickes Oel. Siedep.: 206—208°. Leichter als Wasser und damit nicht mischbar; löslich in Alkohol und Aether. Etwas löslich in Soda. Natrium entwickelt, erst in der Wärme, Wasserstoff und liefert eine amorphe Masse, welche, durch Wasser, in Natron und Tripropylsilicol zerlegt wird.

Siliciumtripropyloxyd $C_{18}H_{42}Si_2O = [Si(C_3H_7)_3]_2O$. *B.* Siehe Tripropylsilicol (PAPE, *A.* 222, 369). Entsteht auch beim Eintröpfeln von Siliciumtripropylwasserstoff in rauchende Schwefelsäure; man giefst die Säure vorsichtig in Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 280—290°. Fast geruchlos. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Vitriolöl.

Siliciumtetrapropyl $C_{12}H_{28}Si = Si(C_3H_7)_4$. *B.* Siehe Siliciumtripropylwasserstoff (PAPE, *A.* 222, 370). — Flüssig. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 0,7979 bei 0°/4°;

= 0,7883 bei 15°/4°. Unlöslich in Wasser und Vitriolöl; löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, Vitriolöl und Salpetersäure nicht angegriffen. Brom wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt ein Bromid $SiC_{12}H_{27}Br$, das aber, schon bei der Destillation im Vakuum, HBr abgiebt. Alkoholisches Kali zerlegt dieses Bromid leicht unter Bildung der **Verbindung** $SiC_{12}H_{26}$, ein bei 206—210° siedendes Oel.

4. Rhodansilicium $Si(CNS)_4$. *B.* Man übergiefst 65 Thle. Rhodanblei mit 18 Thln. Chlorsilicium und destillirt das Produkt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 343). — Lange, farblose Prismen. Schmelzp.: 142°; siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6. Löslich in einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Benzol. Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme. Färbt Papier, Kork, die Haut u. s. w. roth. Zersetzt sich mit Wasser ruhig in Kieselerde und Rhodanwasserstoff. Mit absolutem Alkohol entstehen sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff.

LIV. Metallorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen zeichnen sich durch grofse Reaktionsfähigkeit aus. Sie sind meist flüchtig und gestatten daher häufig, durch Dampfdichtebestimmungen, das Atomgewicht (und die Werthigkeit) der Metalle zu ermitteln.

Die gewöhnlichste Darstellungsweise eines Metallradikals ist Einwirkung von Alkyljodid auf die Natriumlegirung des Metalls. Manche Metalle (Zn, Mg, Sn . .) verbinden sich direkt mit dem Alkyljodid, und die entstandene Verbindung (z. B. C_2H_5ZnJ) liefert beim Destilliren das Metallradikal. Oder man behandelt Metallchloride mit Zinkäthyl und seinen Homologen. Ein drittes Verfahren besteht im Verdrängen des Metalls aus seiner Alkylverbindung durch ein positiveres Metall [Darstellung von $Na.C_2H_5$ aus $Zn(C_2H_5)_2$, von $Zn(C_2H_5)_2$ aus $Hg(C_2H_5)_2$].

Bis jetzt sind freie Metallradikale fast nur in der Reihe der primären Alkohole bekannt (Zinkisopropyl $Zn[CH(CH_3)_2]_2$ und Zinnisopropyl sind bis jetzt die einzigen Ausnahmen). Die zweisäurigen Alkoholen entsprechenden Metallradikale sind unbekannt. Folgende Metalle gehen keine Verbindungen mit Alkoholradikalen ein: Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Au, Os (BUCKTON, *A.* 109, 225; CARIUS, WANKLYN, *A.* 120, 60). Aus Zirkoniumchlorid und Zinkäthyl entsteht kein Zirkoniumäthyl (HINSBERG, *A.* 239, 254). Platin und Iridium gehen nur als Chlorüre (wie $PtCl_2$, $PtBr_2$) Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ein.

A. Natriumverbindungen.

Natriumäthyl $C_2H_5.Na$. *B.* Aus Quecksilberäthyl und Natrium (BUCKTON, *A.* 112, 222). — Nicht im freien Zustande bekannt. Natrium löst sich in der Kälte in Zinkäthyl, indem Zink gefällt wird. Die Lösung scheidet, beim Abkühlen auf 0°, rhombische Tafeln der Verbindung $NaC_2H_5.Zn(C_2H_5)_2$ ab, die bei 27° schmelzen, sich in Benzol lösen und sich bei der Destillation zersetzen, unter Abscheidung von Na und Zn. Die Verbindung oxydirt sich äufserst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO_2 zu propionsaurem Natrium (WANKLYN, *A.* 108, 67). Mit Quecksilber und Zink erhitzt, entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl: $2NaC_2H_5 + Hg + Zn = HgNa_2 + Zn(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Hg und Fe, Cu oder Ag entstehen $Hg(C_2H_5)_2$ und Natriumamalgam — aber mit Hg und Mg Magnesiumäthyl (WANKLYN, *Z.* 1866, 253). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Propion $CO(C_2H_5)_2$.

Ebenso kann Natriumethyl $Na.CH_3$ (WANKLYN, *A.* 111, 234) und noch leichter Kaliumäthyl erhalten werden.

B. Berylliumverbindungen.

1. Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Quecksilberäthyl und Beryllium bei 130° (CAHOURS, *J.* 1873, 520). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Siedep.: 185—188°.

2. Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$. *B.* wie $Be(C_2H_5)_2$ (CAHOURS). — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep.: 244—246°.

C. Magnesiumverbindung.

Magnesiumäthyl $Mg(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Magnesium und Aethyljodid bei 100° (HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206; CAHOURS, *A.* 114, 240; LÖHR, *A.* 261, 79). — Fast nicht flüchtig. Entzündet sich an der Luft; erglüht sogar im Kohlensäurestrome.

D. Zinkverbindungen.

1. Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ (FRANKLAND, *A.* 85, 346; 111, 62). *B.* Aus CH_3J und Zn und Destillation der entstandenen Verbindung [$2Zn(CH_3)J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2$]. Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Zink auf 120° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 118). — *D.* Im Digestor bringt man zu 1 kg CH_3J so viel granulirtes und stark angeätztes Zink, dass dasselbe 8 ccm über das Niveau des Methyljodids hervorragt. Der Digestor darf davon nur zur Hälfte gefüllt sein. Man erhitzt 24 Stunden lang auf 100°, kühlt dann stark, lässt durch Lösen der Schraube die Gase austreten und erhitzt wieder vier bis fünf Tage lang im Dampfbade. Endlich wird das $Zn(CH_3)_2$ im Oelbade destillirt, nachdem vorher die Luft aus der Vorlage durch trocknes CO_2-Gas verdrängt ist (BUTLEROW, *A.* 144, 2). — 120 Thle. CH_3J, 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther werden im Glaskolben am aufrechten Kühler auf 45° und dann auf 90° erhitzt, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt. Der Kühler ist mit einem 40 ccm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsrohre zu versehen. Man destillirt schliesslich aus dem Oelbade (LADENBURG, *A.* 173, 147). — Man mengt 9 Thle. grobe Zinkpfeilspäne mit 1 Thl. Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von CuO bei möglichst niederer Temperatur) und erhitzt das Gemenge in einem durch ein Capillarrohr verschlossenen Kolben über freiem Feuer unter beständigem Drehen einige Minuten lang, bis dasselbe dunkelgrau und glanzlos geworden ist. Es wird dann mit Methyljodid übergossen (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 35, 569). — Bei 46° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,386 bei 10,5°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —40° (HAASE, *B.* 26, 1053). Berechnungsvermögen: BLEEKRODE, *B.* 4, 80. Entzündet sich an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkoxydhydrat. Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkmethyl entsteht eine campherig-riechende, krystallinische Masse $Zn(CH_3).OCH_3$ und daneben wenig Zinkmethylat $Zn(OCH_3)_2$. Der erste Körper entsteht auch aus Zinkmethyl und wenig Holzgeist: $Zn(CH_3)_2 + CH_3.OH = Zn(CH_3).OCH_3 + CH_4$. Er zerfällt mit Wasser in Methan, Holzgeist und $Zn(OH)_2$. Bei überschüssigem Holzgeist erhält man: $Zn(CH_3)_2 + 2CH_3.OH = Zn(OCH_3)_2 + 2CH_4$ (BUTLEROW, *J.* 1864, 467). Aus Bromnitroäthan und Zinkmethyl entsteht Nitroisopropan.

$Zn(CH_3).OC_2H_5$ erhielt LADENBURG (*A.* 173, 148) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Kieselsäuretetraäthylester in schönen Krystallen.

Dinitromethylsäure $CH_4N_2O_2 = CH_3.\overset{—O—}{N.N}.OH = CH_3.NH.NO_2$. *B.* Zinkmethyl absorbirt langsam Stickoxyd unter Bildung eines Salzes $CH_3N_2O_2.Zn.CH_3$ (FRANKLAND, *A.* 99, 369). Zerlegt man dasselbe durch Wasser und leitet CO_2 in die erhaltene Lösung, so erhält man das Salz $Zn(CH_3N_2O_2)_2 + H_2O$ in kleinen Krystallen. — $Na.CH_3N_2O_2 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ (FRANKLAND, *A.* 95, 28). *D.* Man digerirt, am Rückflufskühler, im Wasserbade Zink, dem etwas Zinknatrium zugesetzt ist, mit Aethyljodid und destillirt dann aus dem Oelbade. Man verbindet den Kühler mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *Bl.* 2, 51; vgl. BEILSTEIN, RIETH, *A.* 123, 245; 126, 248; WICHELHAUS, *A.* 152, 321). — Man lässt 4 Thle Zinkspäne mit 5 Thln. Aethyljodid und (2 g) Zinkäthyl (RATHKE, *A.* 152, 220) in der Kälte stehen (FILETI, CANTALUPO, *G.* 22 [2], 388). — Mit Aethyljodid und Zinkkupfer, wie bei Zinkmethyl (GLADSTONE, TRIBE).

Apparat zur Destillation von Zinkäthyl: KAULFUSS, *B.* 20, 3104.

Farblose Flüssigkeit; Siedep.: 118°; spec. Gew. = 1,182° bei 18°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —28° (HAASE, *B.* 26, 1053). Bildungswärme = —31,800 Cal. (GUNTZ, *J.* 1887, 242). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weifser Flamme. Eine ätherische Lösung von Zinkäthyl scheidet, beim Einleiten von Luft, den Körper $C_2H_5Zn.O.OC_2H_5$ ab, der beim Erhitzen verpufft, mit verd. H_2SO_4 Alkohol liefert und aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod abscheidet (V. MEYER, DEMUTH, *B.* 23, 396). Schwefel verbindet sich mit Zinkmethyl zu Zinkmercaptid $(C_2H_5S)_2Zn$. Wasser zersetzt das Zinkäthyl äufserst heftig in Zinkoxydhydrat und Aethan. Zinkäthyl wirkt überhaupt auf hydroxylhaltige, organische Körper ein (Nachweis des

Hydroxyls s. S. 54). Im Chlorgase entzündet sich das Zinkäthyl. Brom und Jod wirken heftig ein. Wird hierbei abgekühlt, so entstehen Jodzink und Aethyljodid. Mit Cyangas bildet Zinkäthyl Aethylcyanid und Cyanzink. Mit Jodcyan entstehen $Zn(CN)_2$ und C_2H_5J. Trocknes Ammoniakgas, in ätherisches Zinkäthyl geleitet, fällt amorphes, in Aether unlösliches Zinkamid. $Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$. Ebenso entsteht mit Aethylamin: $Zn(N.C_2H_5.H)_2$ und mit Diäthylamin: $Zn[N(C_2H_5)_2]_2$ (Frankland, *J.* 1857, 418). In gleicher Weise wirken Säureamide ein: Oxamid giebt $C_2O_2.N_2ZnH_2$, Acetamid: $(C_2H_3O.NH)_2Zn$.

Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid bilden mit Zinkäthyl äthylsulfinsaures Zink. Chloroform bildet mit Zinkäthyl Amylen; Bromoform giebt Propylen. Salze wirken sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Chlorsilber reagirt nach der Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2AgCl = Ag_2 + (C_2H_5)_2 + ZnCl_2$. Ebenso Kupferchlorid und Eisenjodür.

Auf organische Verbindungen, welche negative Elemente enthalten, wirkt Zinkäthyl mehr oder weniger leicht ein, unter Austausch des negativen Elementes gegen Alkyl. So entsteht aus Zinkäthyl und Aldehyd: Methyläthylcarbinol. Chloral und Zinkäthyl verbinden sich zu den Verbindungen $C_2H_5.ZnO.C_2H_2Cl_3$ und $Zn(O.C_2H_2Cl_3)_2$. Bildung von Ketonen, sekundären und tertiären Alkoholen aus Säurechloriden und Zinkäthyl: S. 215; Reduktion von Ameisensäure zu Diäthylcarbinol: S. 214; von Oxalsäure zu Säuren mit 3 At. Sauerstoff: S. 538; Bildung tertiärer Alkohole aus Ketonen: S. 215, Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Zinkäthyl und Alkyljodiden u. s. w. Zuweilen wirkt aber das Zinkäthyl auch wasserentziehend: Bildung von Ketonen $C_nH_{2n-2}O$ aus Ketonen $C_nH_{2n}O$ (S. 1007).

Isoamylinitrit wirkt auf eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein nach der Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2NO_2.C_5H_{11} = Zn(C_2H_5)OC_5H_{11} + C_2H_5OC_5H_{11} + 2NO$. In koncentrirter Lösung entsteht Triäthylamin. Beim Erwärmen von Zinkäthyl mit Salpetersäureäthylester tritt eine äufserst heftige Explosion ein (Chapman, Smith, *Z.* 1868, 536).

Verbindung $TiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintröpfeln von $TiCl_4$ in stark gekühltes Zinkäthyl (Paternò, Peratoner, *B.* 22, 467). — Braune, feste Masse. Nicht flüchtig. Wird durch Wasser heftig zersetzt, unter Entwickelung von Titanäthyl $Ti(C_2H_5)_4$ (?) und C_8H_{18}.

Verbindung $C_{11}H_{27}NO_2Zn = C_3H_7.N(C_2H_5)_2(OZn.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 5tägigem Stehen einer Lösung von (2 Mol) Zinkäthyl in Aether mit (1 Mol) Nitropropan (Bewad, *Ж.* 21, 44). — Fest. Zerfällt mit Wasser in Diäthylpropylaminoxyd $C_3H_7.N(C_2H_5)_2O$, C_2H_6 und $Zn(OH)_2$.

Verbindung $C_{11}H_{27}NO_2Zn = (C_2H_5)_2.N(C_3H_7).(OZn.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Stehen einer ätherischen Lösung von (2 Mol.) Zinkäthyl mit (1 Mol.) Nitroisopropan (Bewad, *Ж.* 21, 46). — Liefert mit Wasser Diäthylisopropylaminoxyd.

Bleibt Zinkäthyl einige Tage, im zugeschmolzenen Rohre und bei 0°, mit Nitroäthan stehen und wird hierauf das Produkt mit Wasser zerlegt, so entsteht Triäthylaminoxyd $N(C_2H_5)_3O$. Aus Zinkäthyl und Bromnitroäthan entsteht Nitrobutan $CH_3.CH(NO_2).C_2H_5$. Zinkäthyl wirkt lebhaft auf Nitrobenzol; behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultirt Anilin.

Dinitroäthylsäure $C_2H_6N_2O_2 = C_2H_5.\overset{-O-}{N-N}.OH = C_2H_5.NH.NO_2$. Stickoxyd wird von einer ätherischen Zinkäthyllösung absorbirt unter Bildung von $Zn(C_2H_5)_2(NO)_2 = (C_2H_5.N_2O_2)_2Zn + Zn(C_2H_5)_2$. Dieses Salz bildet rhombische Krystalle, welche unter 100° schmelzen und durch Wasser zersetzt werden in Aethan und basisch-dinitroäthylsaures Zink $C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH)$. Aus der wässerigen Lösung des Letzteren fällt Kohlensäure Zinkcarbonat und gelöst bleibt neutrales dinitroäthylsaures Zink: $2C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH) + CO_2 = (C_2H_5.N_2O_2)_2Zn + ZnCO_3 + H_2O$ (Frankland, *A.* 99, 342). Das neutrale Zinksalz krystallisirt, mit 1 Mol. Wasser, in grofsen rhombischen Prismen. Aus dem Zinksalze lassen sich andere krystallisirbare Salze darstellen, die freie Säure kann aber nur in verdünnter wässeriger Lösung erhalten werden. Zur Darstellung derselben versetzt man 100 g Zinkäthyl vorsichtig mit Natrium, giebt Benzol hinzu und leitet Stickoxyd ein. Hört die Gasentwickelung auf, so übergiefst man das Produkt mit käuflichem Aether, giebt dann etwas Alkohol und zuletzt Wasser hinzu und leitet CO_2 ein. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zieht das gebildete dinitroäthylsaure Natrium mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes mit $CuSO_4$. Die Lösung wird im Vakuum verdunstet und aus dem Rückstande, durch Alkohol, dinitroäthylsaures Kupfer ausgezogen (Frankland, Graham, *Soc.* 37, 570). — Das Zinksalz giebt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, Ammoniak und Aethylamin (Zuckschwerdt, *A.* 174, 302). Mit alkoholischem Kali entstehen Aethylamin und Salpetersäure (Zorn, *B.* 15, 1008).

Salze: FRANKLAND, *A.* 99, 359. — $Na.C_2H_5N_2O_2$. Kleine Schuppen. — $Mg(C_2H_5N_2O_2)_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr zerfließliches Gummi. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Purpurfarbige Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Sehr leicht zersetzliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_2H_5N_2O_2 + AgNO_3$. Krystallkörner. Wenig löslich in Wasser.

3. Verbindungen $C_6H_{14}Zn$.

1. ***Zinkpropyl*** $Zn(CH_2.CH_2.CH_3)$. *D.* Aus Propyljodid, Zinkspänen und (5 g) Zinknatrium (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 350). — Siedep.: 146° (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1136); 140° (SCH.); 150° (PAPE, *B.* 14, 1873; vgl. CAHOURS, *J.* 1873, 518).

2. ***Zinkisoproprył*** $Zn[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man kocht 9 Stunden lang 170 g Isopropyljodid, gelöst in 100 g absol. Aether, mit 100 g Zinkgranalien und 2—3 g Zinknatrium (RAGOSIN, *Ж.* 24, 550). — Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 135—137°; siedet unzersetzt bei 94—98° bei 40 mm. Entzündet sich nur schwer an der Luft. Oxydirt sich an der Luft zu $Zn(OC_3H_7)_2$.

4. Zinkisobutyl $Zn(C_4H_9)_2$. *B.* Aus Quecksilberisobutyl und Zink (CAHOURS, *Bl.* 21, 357). — *D.* Man kocht Zink acht bis zehn Stunden lang mit Isobutyljodid (GARZAROLLI, POPPER, *A.* 223, 168). — Flüssig. Siedep.: 165—167° bei 734 mm (G., P.), 185° (MARQUARDT, *B.* 21, 2038). Weniger leicht entzündlich als Zinkpropyl.

5. Zinkisoamyl $Zn(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 220°; spec. Gew. = 1,022 bei 0° (FRANKLAND, *A.* 85, 360; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 122). Siedep.: 210° (MARQUARDT, *B.* 21, 2038).

E. Cadmiumverbindungen.

1. Cadmiummethyl $Cd(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in äußerst geringer Menge, neben CdJ_2 und C_2H_6, bei 20—25stündigem Erhitzen auf 110° von Cadmium mit CH_3J (LÖHR, *A.* 261, 50). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 104—105° (?). Oxydirt sich an der Luft sofort zu $Cd(OCH_3)_2$. Wird durch Wasser heftig zersetzt.

2. Cadmiumäthyl $Cd(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, in höchst geringer Menge, aus Cadmiumblech und Aethyljodid (WANKLYN, *J.* 1856, 553; LÖHR, *A.* 261, 62). — Entzündet sich an der Luft.

F. Quecksilberverbindungen.

Die Quecksilberverbindungen erhält man am leichtesten durch Behandeln von Natriumamalgam mit Alkyljodiden. $2C_2H_5J + HgNa_2 = Hg(C_2H_5)_2 + 2NaJ$. Die erhaltenen Verbindungen sind unzersetzt siedende, indifferente Flüssigkeiten. Haloïde und Säuren (sogar organische) wirken so ein, dass ein Alkyl ausgeschieden wird. $Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = Hg(C_2H_5)J + C_2H_5J$. — $Hg(CH_3)_2 + HCl = Hg(CH_3)Cl + CH_4$. Die Jodide [z. B. $Hg(C_2H_5)J$] können auch durch direktes Zusammenbringen (namentlich an der Sonne) von Quecksilber und Alkyljodid bereitet werden. Durch Behandeln dieser Jodide mit feuchtem Silberoxyd erhält man Oxydhydrate, die sich wie kräftige Basen verhalten. $2Hg(C_2H_5)J + Ag_2O + H_2O = 2Hg(C_2H_5).OH + 2AgJ$. Durch positivere Metalle (Zn, Al . . .) wird das Quecksilber aus seinen Verbindungen verdrängt. $Hg(C_2H_5)_2 + Zn = Zn(C_2H_5)_2 + Hg$.

Ein gemischtes Quecksilberradikal $CH_3.Hg.C_2H_5$ existirt nicht. Quecksilbermethyljodid und Zinkäthyl wirken nach der Gleichung: $2CH_3.HgJ + 2Zn(C_2H_5)_2 = Zn(CH_3)_2 + 2Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2$. Ebenso erhält man aus Quecksilberäthylchlorid und Zinkmethyl: $2(C_2H_5)HgCl + Zn(CH_3)_2 = Hg(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$ (FRANKLAND, *A.* 111, 57). Quecksilberäthyljodid und Zinkäthyl bilden ZnJ_2 und $Hg(C_2H_5)_2$ (BUCKTON, *A.* 109, 222).

1. Quecksilbermethyl $HgC_2H_6 = Hg(CH_3)_2$. Methyljodid verbindet sich mit Quecksilber im Sonnenlicht zu Quecksilbermethyljodid $CH_3.Hg.J$, das in Blättchen krystallisirt, bei 143° schmilzt und sublimirbar ist (FRANKLAND, *A.* 85, 361). Beim Behandeln mit Silbernitrat erhält man daraus das salpetersaure Salz $CH_3.Hg.NO_3$ in Blättchen, die bei 100° schmelzen (STRECKER, *A.* 92, 79). Durch Destillation des Jodids mit festem Cyankalium entsteht Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$ eine in Wasser fast unlösliche, bei 93

bis 96° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,069. Es lässt sich leichter darstellen durch Uebergiefsen von Natriumamalgam mit 10 Thln. CH_3J und 1 Thl. Essigäther (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 105). Von $KMnO_4$ wird Quecksilbermethyl zu Quecksilbermethyloxydhydrat $CH_3.Hg.OH$ oxydirt (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 135). Jod wirkt auf Quecksilbermethyl lebhaft ein unter Bildung von $CH_3.HgJ$. Koncentrirte Salzsäure bildet Methan und Quecksilbermethylchlorid $CH_3.HgCl$ (BUCKTON, *A.* 108, 103), das in Blättchen krystallisirt, bei 170° schmilzt (SEIDEL), und dessen spec. Gew. = 4,063 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563) ist. Koncentrirte Essigsäure wirkt bei 130° auf $Hg(CH_3)_2$ ein unter Bildung des Acetats: $CH_3.Hg.C_2H_3O_2$. Dasselbe krystallisirt (aus Eiessig) in dünnen rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 142—143° (OTTO, *Z.* 1870, 25).

Quecksilberchlormethyljodid $CH_2Cl.HgJ$. *B.* Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches von Quecksilberjodmethyljodid (s. u.) und $HgCl_2$ mit Alkohol (SAKURAI, *Soc.* 41, 360). — Seideglänzende, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert mit Jod Chlorjodmethan und HgJ_2.

Quecksilberjodmethyljodid $CH_2J.HgJ$. *B.* Entsteht, bei mehrtägigem Stehen von Quecksilber mit CH_2J_2. Setzt man dem Gemisch Alkohol zu, so wird $CH_3.HgJ$ gebildet (SAKURAI, *Soc.* 37, 658; 39, 488). — Krystalle (aus CH_2J_2). Schmelzp.: 108—109°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in CH_2J_2. Zerfällt, beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod (in KJ), in HgJ_2 und CH_2J_2. Verbindet sich mit Quecksilber zu $CH_2J.Hg_2J$. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure oder Jodkaliumlösung, $CH_3.HgJ$. Alkalien scheiden Quecksilber aus und liefern Alkalijodüre. Setzt sich mit $HgCl_2$ in $CH_2Cl.HgJ$ um.

Quecksilbermethylenjodid $CH_2(HgJ)_2 = CH_2J.Hg_2J$. *D.* Durch mehrtägiges Schütteln, an der Sonne, von CH_2J_2 oder $CH_2J.HgJ$ mit Quecksilber und Aether, unter Zusatz von etwas HgJ_2 (SAKURAI, *Soc.* 39, 486). Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit koncentrirter Jodkaliumlösung vom Quecksilberjodid befreit, und dann, nach dem Trocknen, in Methylenjodid gelöst. — Gelbliches Krystallpulver. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung gegen 230°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in heifsem Methylenjodid (Trennung von $CH_2J.HgJ$). Zerfällt, beim Erhitzen mit Jod, in HgJ_2 und CH_2J_2. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure werden $Hg(CH_3)J$ und $HgClJ$ gebildet.

Quecksilberjodoform $CHJ_3.Hg_3 = (HgJ)_3CH$. *D.* Durch Stehenlassen eines Gemenges von Jodoform, Quecksilber und Alkohol, an der Sonne (SAKURAI, *Soc.* 39, 488). — Gelb, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in heifsem Methylenjodid. Liefert, beim Behandeln mit Jod, Jodoform.

2. Quecksilberäthyl $HgC_4H_{10} = Hg(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zinkäthyl und $HgCl_2$ oder Hg_2Cl_2 (BUCKTON, *A.* 109, 218). — *D.* Man übergiefst halbprocentiges Natriumamalgam mit Aethyljodid (oder Aethylbromid — CHAPMAN, *Z.* 1866, 376), dem ein Zehntel seines Gewichtes Essigäther zugesetzt ist (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 109). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 159°; spec. Gew. = 2,444. Sehr giftig. Durch Erhitzen mit Metallen (Zn, Cd, Bi) wird Quecksilber gefällt und ein Metallradikal gebildet. Mit Fe, Cu, Ag, Au konnten keine solche Derivate erhalten werden (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 125). Liefert mit $KMnO_4$: $C_2H_5.Hg.OH$. Im Chlorgase entzündet sich Quecksilberäthyl. Mit Jod erhält man: $Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = C_2H_5.HgJ + C_2H_5J$ (BUCKTON, *A.* 112, 220). Aehnlich wirken koncentrirte Salzsäure und Sublimat: $Hg(C_2H_5)_2 + HgCl_2 = 2C_2H_5.HgCl$. Beim Erhitzen mit PCl_3 wird Aethylphosphorchlorür $C_2H_5.PCl_2$ gebildet. Mit Jodoform entstehen, bei 90°, Acetylen und Aethylen (SUIDA, *M.* 1, 716). I. $3Hg(C_2H_5)_2 + 2CHJ_3 = C_2H_2 + 3C_2H_5J + 3C_2H_5.HgJ$. — II. $4Hg(C_2H_5)_2 + 2CHJ_3 = 3C_2H_4 + 2C_2H_5.J + 4C_2H_5.HgJ$. Allyljodid verliert, beim Erhitzen mit Quecksilberäthyl auf 120—150°, einfach das Jod (SEIDEL). $Hg(C_2H_5)_2 + 2C_3H_5J = (C_3H_5)_2 + C_2H_5J + C_2H_5.HgJ$.

Quecksilberäthylchlorid $C_2H_5.HgCl$. *B.* Aus Zinkäthyl und Sublimat (BUCKTON, *A.* 109, 219). $Zn(C_2H_5)_2 + 2HgCl_2 = 2C_2H_5.HgCl + ZnCl_2$. Aus Quecksilberäthyl und konc. HCl (BUCKTON) oder $HgCl_2$ (FRANKLAND, *A.* 111, 60). Aus Aethylquecksilberoxydhydrat $C_2H_5.Hg.OH$ (dargestellt aus Aethylquecksilber und $KMnO_4$) und Salzsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 134). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Spec. Gew. = 3,482 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563).

Durch Silberoxyd kann aus dem Jodid die freie Base $C_2H_5.Hg.OH$ dargestellt werden. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche, kaustische Flüssigkeit, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direkt mit Säuren verbindet.

Salze: STRECKER, *A.* 92, 97; DÜNHAUPT, *A.* 92, 379. — $C_2H_5.HgCl$ siehe oben. — $(C_2H_5)HgBr$. — $C_2H_5.HgJ$. *B.* Entsteht aus Quecksilber und Aethyljodid im zerstreuten

Tageslichte, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnenlicht unter Bildung von HgJ_2 zersetzt wird (STRECKER, *A.* 92, 75). — Blättchen; sublimirt bei 100°. — $C_2H_5.Hg.CN$. — $(C_2H_5.Hg)_2S$. — $C_2H_5.Hg.NO_3$. Prismen (STR.); talgartige Masse (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $(Hg.C_2H_5)_2SO_4$. Blättchen. — Acetat $C_2H_5.Hg.C_2H_3O_2$. Schmelzp.: 178° (OTTO).

3. Quecksilberpropyl $HgC_6H_{14} = Hg(C_3H_7)_2$. Siedep.: 189—191°. Spec. Gew. = 2,124 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). Siedep.: 179—182° (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 353).

4. Quecksilberisobutyl $HgC_8H_{18} = Hg(C_4H_9)_2$. Siedep.: 205—207°; spec. Gew. = 1,835 bei 15° (CAHOURS). Siedet, unter starker Zersetzung, bei 196° (E. SOKOLOW, *Ж.* 19, 202). Siedet gegen 140° bei 70 mm (MARQUARDT, *B.* 21, 2038).

5. Quecksilberisoamyl $HgC_{10}H_{22} = Hg(C_5H_{11})_2$. Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedet bei 172° bei 70 mm (MARQUARDT, *B.* 21, 2038). Spec. Gew. = 1,6663 bei 0°. — $C_5H_{11}.HgCl$. Nadeln. Schmelzp.: 86°. — $C_5H_{11}.HgJ$. Schuppen. Schmelzp.: 122° (FRANKTAND, DUPPA, *A.* 130, 110).

6. Quecksilberoktyl $HgC_{16}H_{34} = Hg(C_8H_{17})_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 17° (EICHLER, *B.* 12, 1880). Zerfällt bei 200° in Quecksilber und Dioktyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Quecksilberoktyloxydhydrat $C_8H_{17}.Hg.OH$. *D.* Aus dem Chlorid $C_8H_{17}.HgCl$ und Ag_2O (EICHLER). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 75°. Wenig löslich in heifsem Wasser, ungemein leicht in kaltem Alkohol. — $C_8H_{17}.HgCl$. Niederschlag, erhalten aus $Hg(C_8H_{17})_2$ und $HgCl_2$. — $C_8H_{17}.HgJ$. Krystalle; leicht löslich in heifsem Alkohol.

7. Quecksilberallyljodid $C_3H_5.HgJ$. *B.* Aus Allyljodid und Quecksilber (ZININ, *A.* 96, 363), namentlich wenn dem Allyljodid ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt (OPPENHEIM, *B.* 4, 670) oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird (LINNEMANN, *A.* 140, 180). — Schuppen; färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Schmelzp.: 135°, zersetzt sich wenige Grade höher. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast gar nicht in Wasser. 100 Thle. CS_2 lösen bei 49° 18,7 Thle. Bildet mit HJ Propylen und HgJ_2. Jod erzeugt Allyljodid: $C_3H_5.HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 262). Die Einwirkung von Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung: $2C_3H_5.HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = (C_3H_5)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + Hg$. Ebenso wirkt KCN. Silbersalze fällen alles Jod als Jodsilber unter Bildung von Quecksilbersalzen. Mit Ag_2O erhält man eine syrupartige, stark alkalische Masse [$Hg(C_3H_5).OH$?], die mit Säuren Salze bildet.

8. Quecksilberpropargyljodid $C_3H_3.HgJ = CH\,\vdots\,C.CH_2.HgJ$. Aus Propargyljodid C_3H_3J und Quecksilber (HENRY, *B.* 17, 1132). — Kleine, gelbliche Krystalldrusen.

G. Aluminiumverbindungen.

1. Aluminiummethyl $AlC_3H_9 = Al(CH_3)_3$. *B.* Aus Quecksilbermethyl und Aluminium bei 100° (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* 4, 112). — Bei 130° siedende Flüssigkeit, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Sie entzündet sich an der Luft. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80.

2. Aluminiumäthyl $AlC_6H_{15} = Al(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Quecksilberäthyl und Aluminium (BUCKTON, ODLING). — Bei 194° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wird von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Aluminium verbindet sich bei 130° mit Aethyljodid zu ***Aluminiumäthyljodid*** $Al_2(C_2H_5)_3J_3$ — eine bei 340 bis 350° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die von Wasser heftig zersetzt wird. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Mit Zinkäthyl liefert sie $Al(C_2H_5)_3$ (CAHOURS, *A.* 114, 242; vgl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206).

3. Aluminiumpropyl $AlC_9H_{21} = Al(C_3H_7)_3$. An der Luft entzündliche, bei 248—252° siedende Flüssigkeit (CAHOURS).

4. Aluminiumisobutyl $AlC_{12}H_{27} = Al(C_4H_9)_3$. An der Luft rauchende Flüssigkeit (CAHOURS, *J.* 1873, 522).

5. Aluminiumisoamyl $AlC_{15}H_{33} = [Al(C_5H_{11})_3]_2$. Flüssig. Siedep.: 250° bei 80 bis 100 mm (ROUX, LOUISE, *Bl.* 50, 515).

H. Thallium- und Germaniumverbindungen.

1. Thalliumäthyl (HARTWIG, *A.* 176, 256; vgl. HANSEN, *B.* 3, 9). **Thalliumdiäthylchlorid** $TlC_4H_{10}Cl = Tl(C_2H_5)_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Thalliumchlorid $TlCl_3$. Es krystallisirt (aus Alkohol) in Schuppen, die sich bei 190° unter Verpuffung und Bildung von TlCl zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2,76 Thle. und bei 92° 3,37 Thle. des Chlorids; 100 Thle. Alkohol lösen bei 78° 0,33 Thle. Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Aus dem Chlorid lassen sich, durch Umsetzung mit Silbersalzen, andere Salze darstellen.

Die freie Base $Tl(C_2H_5)_2.OH$ erhält man aus dem Sulfat mit Baryt, aber nicht aus dem Chlorid oder Jodid und Silberoxyd. Sie bildet feine Nadeln (100 Thle. kaltes Wasser lösen 15,1 Thle. und bei 88° nur 8,0 Thle. Die Base reagirt stark alkalisch, absorbirt aber keine Kohlensäure.

Freies Thalliumdiäthyl konnte nicht erhalten werden: beim Erhitzen von Thalliumdiäthylchlorid mit Zinkäthyl wird freies Thallium abgeschieden.

$Tl(C_2H_5)_2J$. Blättchen; verpufft bei 195°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,1 Thl. und bei 96° 0,34 Thle.; 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,07 Thle. und bei Siedehitze 0,08 Thle. — $Tl(C_2H_5)_2NO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 70° 5,67 Thle. Salz. — Das Sulfat bildet Nadeln, die bei 205° verpuffen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 65,4 Thle., und bei 90° 87,3 Thle. Salz. — Das Phosphat $[Tl(C_2H_5)_2]_3PO_4$ krystallisirt in Nadeln, welche in warmem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Es verpufft bei 189°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 23,7 Thle., aber bei 75° nur 20,7 Thle. — Das Acetat schmilzt bei 212°; bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es gröfstentheils unzersetzt bei 245°.

2. Germaniumäthyl $Ge(C_2H_5)_4$. *B.* Aus $GeCl_4$ und Zinkäthyl, in der Kälte (WINKLER, *J. pr.* [2] 36, 204). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 160°. Verändert sich nicht an der Luft. Unlöslich in Wasser. Brennt, angezündet, mit düster-gelbrother Flamme, unter Ausstofsung eines weifsen Rauches.

I. Zinnverbindungen.

Zinn verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; mit C_2H_5J zu $Sn(C_2H_5J)_2$. Beim Behandeln von SnNa-Legirungen mit Alkyljodiden entstehen Zinnalkyljodide wie $Sn(C_2H_5)_3J$ und bei natriumreichen Legirungen freie Zinnalkyle $[Sn(C_2H_5)_2; Sn(C_2H_5)_3 \ldots]$. Krystallform der Zinnalkylverbindungen: HJORTDAHL, *J.* 1879, 772.

1. Methylverbindungen. **Zinnmethylsäure** $CH_3.SnO.OH$ (?). *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Zinnoxydulnatron mit Methyljodid und Alkohol (G. MEYER, *B.* 16, 1442).

Zinndimethyljodid $SnC_2H_6J_2 = Sn(CH_3)_2J_2$ entsteht beim Erhitzen von Zinnblech mit Methyljodid auf 150° (CAHOURS, *A.* 114, 367). — Aus Aetheralkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, monoklinen Krystallen, die bei 30° schmelzen und bei 228° sieden. Spec. Gew. = 2,872 bei 22°. Aus der wässerigen Lösung fällt Ammoniak pulveriges, amorphes, in Wasser unlösliches Oxyd $Sn(CH_3)_2O$. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet krystallisirende Salze. — $Sn(CH_3)_2Cl_2$. Rhombische (H.) Prismen. Schmelzp.: 90°. Siedep.: 188—190°. — $Sn(CH_3)_2Cl_2.PtCl_4 + 7H_2O$. Rhombische Krystalle (H., *J.* 1880, 939). — $Sn(CH_3)_2Br$. Siedep.: 208—210°. — $Sn(CH_3)_2.SO_4$ (CAHOURS, *A.* 114, 367). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1880, 939).

Zinntrimethyljodid $SnC_3H_9J = Sn(CH_3)_3J$. Bei 170° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,1432 bei 0° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 77). Wird in gröfserer Menge gewonnen bei der Einwirkung von Jod auf Zinntetramethyl. Liefert beim Behandeln mit Natrium $Sn(CH_3)_4$, aber kein $Sn_2(CH_3)_6$ (L.). — Die freie Base $Sn(CH_3)_3.OH$ bildet unzersetzt flüchtige Prismen, die sich leicht in Alkohol und wenig in Wasser lösen. — Salze: CAHOURS, *A.* 114, 377. — $Sn(CH_3)_3J.2NH_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 56). — $[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$. Rhombische Krystalle (H., *J.* 1880, 939). — Formiat $Sn(CH_3)_3.CHO_2$. Leicht schmelzbare Prismen. Sublimirbar. — Acetat $Sn(CH_3)_3.C_2H_3O_2$. — Zinntrimethyläthylat $Sn(CH_3)_3.OC_2H_5$ (LADENBURG, *B.* 3, 358).

Zinntetramethyl $SnC_4H_{12} = Sn(CH_3)_4$. *D.* Zinnatrium (mit 14% Na) wird mit drei Viertel seines Gewichtes Methyljodid erst im Wasserbade und dann auf 120° erhitzt.

Beim Destilliren erhält man ein leicht zu trennendes Gemenge von $Sn(CH_3)_4$ (Siedep.: 78°) und $Sn(CH_3)_3J$ (Siedep.: 170°) (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 75; vgl. CAHOURS, *A.* 114, 372). — Aetherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 78°; spec. Gew. = 1,3138 bei 0° (L.). Reducirt aus alkoholischer Silbernitratlösung Silber.

2. Aethylverbindungen. Zinnmonoäthylverbindungen konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Ueberschüssiges Jod wirkt auf Zinndiäthyljodid sofort ein nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)_2J_2 + J_4 = SnJ_4 + 2C_2H_5J$.

Zinndiäthyljodid $Sn(C_2H_5)_2J_2$. Zinn verbindet sich mit Aethyljodid im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 150° zu $Sn(C_2H_5)_2J_2$ (FRANKLAND, *A.* 85, 329). Krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln, die bei 44,5° schmelzen und bei 245° sieden. Löst sich wenig in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinndiäthyloxyd $Sn(C_2H_5)_2O$, ein amorphes, in Wasser und Ammoniak unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren löst und krystallisirte Salze bildet.

Salze: LÖWIG, *A.* 84, 312; CAHOURS, *A.* 114, 354; 122, 48. — $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ entsteht auch aus $Sn(C_2H_5)_4$ und $SnCl_4$ oder bei der Einwirkung von konc. HCl auf Zinntriäthyl- — Rhombische (H.) Nadeln. Schmelzp.: 85°; Siedep.: 220°. Das Oxyd löst sich in einer Lösung des Chlorides zu Oxychlorid $Sn(C_2H_5)_2(OH)Cl$, das in Blättchen krystallisirt (STRECKER, *A.* 123, 365). — $Sn(C_2H_5)_2Br_2$. Nadeln. Siedep.: 232—233°. — Beim Erhitzen des Zinndiäthyljodids mit Cyansilber wird nur die Hälfte des Jods gegen Cyan ausgetauscht. Man erhält $Sn(C_2H_5)_2JCN$ als ein Krystallpulver. — $Sn(C_2H_5)_2(CNS)_2$. — $Sn(C_2H_5)_2(NO_3)_2$. Prismen. — $Sn(C_2H_5)_2.SO_4$. Blättchen. — Formiat $Sn(C_2H_5)_2.(CHO_2)_2$. — Acetat $Sn(C_2H_5)_2.(C_2H_3O_2)_2$. — Oxalat $Sn(C_2H_5)_2.C_2O_4$. Amorphes Pulver.

Das freie **Zinndiäthyl** kann aus den Lösungen des Zinndiäthyloxyds durch Zink gefällt werden. Man erhält es auch aus Aethyljodid und natriumreichen Zinnlegirungen (1 Thl. Na und 4 Thle. Sn), neben Zinntriäthyl. Es wird von Letzterem durch Alkohol getrennt, in welchem Zinntriäthyl schwerer löslich ist. — Zinndiäthyl ist ein in Wasser unlösliches Oel, das, beim Destilliren, in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Spec. Gew. = 1,654 (LÖWIG). Es oxydirt sich rasch an der Luft und verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ u. s. w.

Zinntriäthyljodid $Sn(C_6H_{15})J = Sn(C_2H_5)_3J$ ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Zinnnatrium (mit 14% Na) (LADENBURG; vgl. LÖWIG, *A.* 84, 308; CAHOURS, *A.* 114, 244 und 361). — Es ist eine bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,833 bei 22°. Verbindet sich direkt mit Ammoniakgas zu $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$, ebenso mit Amylamin und Anilin (CAHOURS, *A.* 122, 54).

Beim Destilliren mit Kalilösung liefert das Jodid das freie Oxydhydrat $Sn(C_2H_5)_3.OH$, das (aus Aether) in Prismen krystallisirt, bei 43° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 74), bei 66° (LADENBURG, *B.* 4, 19) schmilzt und bei 271° siedet. Die wässerige Lösung des Oxyds reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, treibt das Ammoniak aus und neutralisirt die stärksten Säuren. Erhält man das Oxyd einige Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, so geht es in öliges, wasserfreies Oxyd $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$ über. Dieses verbindet sich wieder mit Wasser zu Oxydhydrat.

Salze: LÖWIG, *A.* 84, 327; CAHOURS, *A.* 114, 362; 122, 50; KULMIZ, *J.* 1860, 375. — $Sn(C_2H_5)_3Cl$ flüssig. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 208—210°; spec. Gew. = 1,428 bei 8° (C.). — $[Sn(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. — $Sn(C_2H_5)_3Cl.PtCl_4$ (K.). — $Sn(C_2H_5)_3Br$. Heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,630 (L.). Siedep.: 222—224° (C.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Sn(C_2H_5)_3.CN$ (C.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2S$ (K.). — $Sn(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.SO_4$. Dimorph; die stabile Modifikation bildet hexagonale, die labile reguläre Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1880, 939). — $Sn(C_2H_5)_3.H_2PO_4$ (K.). — Formiat $Sn(C_2H_5)_3.CHO_2$ (K.). — Acetat $Sn(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$ (K.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.CO_3$ (K.). — Cyanat $Sn(C_2H_5)_3.CNO$. Nadeln; verbindet sich mit NH_3 (K.). — Oxalat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$. — Tartrat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. — Ditartrat $Sn(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6 + H_2O$ (K.). — Benzoat $Sn(C_2H_5)_3.C_7H_5O_2$ (K.).

Zinntriäthyläthylat $Sn(C_2H_5)_3.OC_2H_5$ erhält man aus dem Jodid und trockenem Natriumäthylat. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190—192°; spec. Gew. = 1,2634 bei 0° (LADENBURG). Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Zinntriäthyloxydhydrat, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann.

Das freie **Zinntriäthyl** $[Sn(C_2H_5)_3]_2$ erhält man bei der Destillation des Jodids $Sn(C_2H_5)_3J$ mit Natrium (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 66). — Penetrant riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 265—270°; spec. Gew. = 1,4115 bei 0°. Die beobachtete Dampfdichte (= 14,7) entspricht der Formel: $Sn_2C_{12}H_{30}$. Zinntriäthyl oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit Cl, Br, J [mit Jod zu $Sn(C_2H_5)_3J$]. Aus Silberlösung scheidet es Silber ab, aus Sublimatlösung Quecksilber. Koncentrirte Salzsäure wirkt nach

der Gleichung: $Sn_2(C_2H_5)_6 + 4HCl = 2Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2C_2H_6 + H_2$. Zinnchlorid wirkt heftig ein: $2Sn_2(C_2H_5)_6 + SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl + Sn$ (LADENBURG, *B.* 3, 647).

Zinnteträthyl $SnC_8H_{20} = Sn(C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl. Aus Zinndiäthyljodid und Zinkäthyl (BUCKTON, *A.* 109, 225; 112, 223; FRANKLAND, *A.* 111, 46). Aus Zinnchlorür und Zinkäthyl (FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* 35, 130). $2SnCl_2 + 4Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + Sn + 4Zn(C_2H_5)Cl$. — *D.:* FRANKLAND, LAWRANCE. — Man bereitet aus Zink, Kupfer und Aethyljodid die Verbindung $C_2H_5.ZnJ$ und erhitzt diese mit gepulvertem Zinn auf 150—160° (LETTS, COLLIE, *Phil. mag.* [1886] 22, 45). — In Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit, die bei 181° unzersetzt siedet. Spec. Gew. = 1,187 bei 23° (F.). Beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure entweicht Aethan: $Sn(C_2H_5)_4 + HCl = C_2H_6 + Sn(C_2H_5)_3Cl$. Aehnlich wirken Zinnchlorid und Jod: $3Sn(C_2H_5)_4 + SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl$. — $Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = C_2H_5J + Sn(C_2H_5)_3J$. Wird von Na, Mg und Al nicht angegriffen. Absorbirt langsam SO_2; bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheiden sich Zinntriäthylsalze aus: $[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ und $C_2H_5.SO_3.Sn(C_2H_5)_3$ (F., L.).

Komplicirte Zinnäthyle: LÖWIG, *J.* 1852, 577. — STRECKER (*A.* 123, 365) beschreibt: $Sn(C_2H_5)_2J_2.3Sn(C_2H_5)_2O$; $Sn_3(C_2H_5)_6O.SO_4$. — HODGKINSON, MATHEWS, *B.* 9, 1686: $SnC_5H_{15}O_2$.

Gemischte Zinnalkyle. **Zinnmethyltriäthyl** $SnC_7H_{18} = Sn(C_2H_5)_3.CH_3$. *B.* Aus Zinntriäthyljodid und Zinkmethyl (CAHOURS, *A.* 122, 60). — Siedep.: 162—163°. Jod spaltet es in CH_3J und $Sn(C_2H_5)_3J$.

Zinndimethyldiäthyl $SnC_6H_{16} = Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$. *B.* Aus Zinndiäthyljodid und Zinkmethyl oder Zinndimethyljodid und Zinkäthyl (FRANKLAND, *A.* 111, 50; MORGUNOW, *A.* 144, 157). — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 1,2603 bei 0°; = 1,232 bei 19°. Jod bildet damit CH_3J und $Sn(C_2H_5)_2J_2$.

Zinntrimethyläthyl $SnC_5H_{14} = Sn(C_2H_5)(CH_3)_3$. *B.* Aus Zinntrimethyljodid und Zinkäthyl (CAHOURS, *A.* 122, 59). — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 1,243. Jod wirkt nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)(CH_3)_3 + J_2 = Sn(CH_3)_3J + C_2H_5J$.

3. Propylverbindungen. 1. ***Normalpropylverbindungen.*** **Zinndipropyljodid** $SnC_6H_{14}J_2 = Sn(C_3H_7)_2J_2$. Flüssig. Siedep.: 270—273° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 475). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in SnJ_2, C_3H_6 und C_3H_8. — Liefert, beim Behandeln mit Kali, das Oxyd $Sn(C_3H_7)_2O$, ein amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Mit HCl liefert es das Chlorid $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$ (CAHOURS, DEMARÇAY) — Schmelzp.: 80—81°; rhombische Krystalle (HJORTDAHL).

Zinntripropyljodid $SnC_9H_{21}J = Sn(C_3H_7)_3J$. Siedep.: 260—262° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 475); spec. Gew. = 1,692 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 519). — Das Oxydhydrat $Sn(C_3H_7)_3.OH$ ist flüchtig, kaum löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Prismen.

Zinntetrapropyl $SnC_{12}H_{28} = Sn(C_3H_7)_4$. Siedep.: 222—225°; spec. Gew. = 1,179 bei 14° (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

2. ***Isopropylverbindungen.*** **Zinndiisopropylchlorid** $Sn[CH(CH_3)_2]_2Cl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 56,5—57,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — **Jodid** $Sn(C_3H_7)_2.J_2$. Siedep.: 265—268° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 476).

Zinntriisopropyljodid $Sn(C_3H_7)_3J$. Siedep.: 256—258° (CAHOURS, DEMARÇAY).

4. Isobutylverbindungen. **Zinndiisobutyljodid** $Sn[CH_2.CH(CH_3)_2]_2J_2$ ist flüssig und siedet bei 290—295° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 476). — Das Oxyd $Sn(C_4H_9)_2O$ bildet amorphe Flocken. — Das Chlorid $Sn(C_4H_9)_2Cl_2$ siedet bei 260—261° und erstarrt bei 5—6° zu asbestähnlichen Nadeln (C., D.).

Zinntriisobutyljodid $Sn(C_4H_9)_3J$. Siedep.: 284—286° (CAHOURS, DEMARÇAY); spec. Gew.: 1,540 bei 15° (CAHOURS, *J.* 1873, 520). — Das Oxydhydrat $Sn(C_4H_9)_3.OH$ ist flüssig und siedet bei 311—314° (C., D.).

5. Zinnisoamyle: GRIMM, *A.* 92, 383. — $Sn[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_4$. Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2O$. Dickölig. — $Sn(C_5H_{11})_3.Cl$. Oel, unlöslich in Wasser. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2SO_4$. Amorph.

$Sn(C_5H_{11})_2.O$. Amorphes Pulver. — $Sn(C_5H_{11})_2Cl_2$. Oel, erstarrt bei 4—5° krystallinisch. — $Sn(C_5H_{11})_2SO_4$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

CAHOURS und DEMARÇAY (*Bl.* 34, 477) stellten folgende Verbindungen dar: $Sn(C_5H_{11})_3.J$, flüssig, Siedep.: 302—305°; — $Sn(C_5H_{11})_3.OH$, flüssig, nicht unzersetzt bei 335—338° siedend.

K. Bleiverbindungen.

Bleialkyle erhält man aus Alkyljodiden und Bleinatrium oder aus Chlorblei und Zinkalkylen (Buckton, *A.* 109, 222; Cahours, *A.* 122, 65).

1. Methylverbindungen. **Bleitrimethylchlorid** $PbC_3H_9Cl = (CH_3)_3PbCl$. *D.* Aus $Pb(CH_3)_4$ und HCl (Cahours, *A.* 122, 68). — Dünne Prismen. Sublimirbar. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $Pb(CH_3)_3Br$. — $Pb(CH_3)_3J$. Stechend riechende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Bleitetramethyl $PbC_4H_{12} = Pb(CH_3)_4$. *B.* Aus Bleinatrium und Aethyljodid (Cahours, *J.* 1861, 552). Aus $PbCl_2$ und Zinkmethyl (Cahours, *A.* 122, 67). $2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + 2ZnCl_2 + Pb$. — Bei 110° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,034 bei 0°; Dampfdichte = 9,59 (ber. = 9,25) (Butlerow, *J.* 1863, 476).

2. Aethylverbindungen. **Bleitriäthyljodid** $PbC_6H_{15}J = Pb(C_2H_5)_3J$. *B.* Beim Behandeln von Bleiteträthyl mit Jod (Löwig, *A.* 88, 318; Klippel, *J.* 1860, 380). Konnte nur in ätherischer Lösung erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung von Jodblei ein. Silberoxyd erzeugt daraus das freie Bleitriäthyloxyd, das auch durch Destillation von $Pb(C_2H_5)_3Cl$ mit festem Kali dargestellt werden kann.

Das Oxyd krystallisirt in Nadeln, löst sich wenig in Wasser, reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Seine Dämpfe reizen heftig zum Niefsen. Es verseift Fette, zieht Kohlensäure an und bildet mit Salzsäure Nebel. Seine Salze krystallisiren (Löwig; Klippel).

Das freie **Bleitriäthyl** $Pb_2(C_2H_5)_6$ erhält man bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Bleinatrium (1 Thl. Na, 3 Thle. Pb) (Löwig; Klippel). Es ist eine nicht unzersetzt siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,471 bei 10°. Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Blei. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, dabei in $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$ übergehend. Bleitriäthyl scheidet aus Silberlösung Silber aus. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $Pb(C_2H_5)_3Cl$ u. s. w.

Salze: Löwig; Klippel. — $Pb(C_2H_5)_3Cl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether (L.). — $Pb(C_2H_5)_3Cl.HgCl_2$. Schuppen. — $[Pb(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Kupferrothe Krystalle (K.). — $Pb(C_2H_5)_3Br$. Lange Nadeln (L.) — $Pb(C_2H_5)_3.CN$. Prismen (aus Aether); zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Blei. — $Pb(C_2H_5)_3.SCN$ (K.). — $Pb(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.). — $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol (L.). — $Pb(C_2H_5)_3.H_2PO_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$. Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser (L.). — Formiat $Pb(C_2H_5)_3.CHO_2$. — Acetat $Pb(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$. — Oxalat $[Pb(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$. — Ditartrat $Pb(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6$ (bei 100°). Blätterig-schuppige Krystalle (K.).

Bleiteträthyl $PbC_8H_{20} = Pb(C_2H_5)_4$. *D.* Man trägt $PbCl_2$ in Zinkäthyl ein, zerlegt das Produkt vorsichtig mit Wasser und destillirt im Dampfstrome (Buckton, *A.* 112, 226; Frankland, Lawrance, *Soc.* 35, 245). — Siedep.: 152° (bei 7,5 Zoll; Buckton); unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht unzersetzt bei 200°. Spec. Gew. = 1,62 (B.). In Wasser unlöslich. Brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod wirkt nach der Gleichung: $Pb(C_2H_5)_4 + J_2 = Pb(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$; koncentrirte Salzsäure: $Pb(C_2H_5)_4 + HCl = Pb(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6$. Absorbirt rasch SO_2 und bildet damit Diäthylsulfon und äthansulfinsaures Blei (Frankland, Lawrance). $Pb(C_2H_5)_4 + 3SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2 + Pb(C_2H_5SO_2)_2$.

3. Bleitriisoamyl $[PbC_{15}H_{33}]_2 = Pb_2(C_5H_{11})_6$. Oelige Flüssigkeit (Klippel, *J.* 1860, 383). — Das Oxyd $[Pb(C_5H_{11})_3]_2O$ ist eine zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_5H_{11})_3Cl$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb(C_5H_{11})_3J$. Nadeln; schmilzt unzersetzt bei 100°. — $Pb(C_5H_{11})_3J + HgJ_2$. Goldgelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

L. Wolframverbindungen.

Erhitzt man Wolfram mit Methyljodid auf 240° und destillirt hierauf, so geht

Wolframtetramethyljodid $Wo(CH_3)_4J_2$ über. Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 110° und liefert, mit Silberoxyd, die Base $Wo(CH_3)_4O$, deren Salze amorph sind (Riche, *J.* 1856, 373; Cahours, *A.* 122, 70).

Nomenklatur.

Die Beschlüsse des in Genf am 19.—22. April 1892 stattgefundenen internationalen Chemikerkongresses sind mir erst nach der Drucklegung der ersten Bogen meines Werkes bekannt geworden. Die dort gegebenen Namen sind deshalb in folgender Weise abzuändern:

S. 153 Z. 11 v. o. statt: 1-Aethyl-1-Chlorpropan lies: 3-Chlorpentan.
„ 159 statt: 3-Chlorpropylen lies: 1-Chlorpropylen.
„ „ „ 1-Chlorpropylen lies: 3-Chlorpropylen.
„ „ „ 1,1-Dichlorpropylen lies: 3,3-Dichlorpropylen.
„ „ „ 1,2-Dichlorpropylen lies: 2,3-Dichlorpropylen.
„ 160 „ 2,3-Dichlorpropylen lies: 1,2-Dichlorpropylen.
„ 161 „ 4-Chlor-4-Penten lies: 2-Chlor-1-Penten.
„ „ „ 3-Methyl-1-Chlor-1-Butylen lies: 2-Methyl-4-Chlor-3-Butylen.
„ „ „ 3-Methyl-2-Chlor-2-Butylen lies: 2-Methyl-2-Chlor-2-Butylen.
„ „ „ 3-Methyl-2-Chlor-3-Butylen lies: 2-Methyl-3-Chlor-1-Butylen.
„ „ „ k′-Chlor-3-Methyl-3-Butylen lies: 2-Methyl-2′-Chlor-1-Butylen.
„ 178 „ 1,2-Dibrom-3,3-Dimethylbutan lies: 3,4-Dibrom-2,2-Dimethylbutan.
„ 183 „ 1-Brompropylen lies: 3-Brompropylen.
„ „ „ 3-Iso-α-Brompropylen lies: 1-Iso-α-Brompropylen.
„ 184 „ 2,3-Dibrompropylen lies: 1,2-Dibrompropylen.
„ 185 „ 3-Brom-3-Butylen lies: 2-Brom-1-Butylen.
„ „ „ 3-Brom-2-Methylpropylen lies: 1-Brommethylpropen.
„ „ „ 1,2,2,3-Tetrabrom-3-Butylen lies: 2,3,3,4-Tetrabrom-1-Butylen.
„ 197 „ 1-Jodpropylen lies: 3-Jodpropylen.
„ 198 „ 2,3-Dijodpropylen lies: 1,2-Dijodpropylen.
„ „ „ 2-Chlor-1-Jodpropylen lies: 2-Chlor-3-Jodpropylen.
„ „ „ 3-Chlor-1-Jodpropylen lies: 1-Chlor-3-Jodpropylen.
„ 212 „ 2-Nitro-4-Penten lies: 4-Nitro-1-Penten.
„ 219: Holzgeist = Methanol.
„ 221: Weingeist = Aethanol.
„ 228 statt: 1-Hydroxypropan lies: 1-Propanol.
„ 229 „ 2-Hydroxypropan lies: 2-Propanol.
„ 230 „ 1-Hydroxybutan lies: 1-Butanol.
„ „ „ 2-Hydroxybutan lies: 2-Butanol.
„ 231 „ 1-Hydroxymethylpropan lies: Methyl-1-Propanol.
„ „ „ 2-Hydroxymethylpropan lies: Methyl-2-Propanol.
„ 232 „ 1-,2-,3-Hydroxypentan lies: 1-,2-,3-Pentanol.
„ „ „ 1-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-4-Butanol.
„ 233 „ 2-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-3-Butanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-2-Butanol.
„ „ „ k-Hydroxymethylbutan lies: 2-Methyl-1-Butanol.
„ 234 „ 1-Hydroxydimethylpropan lies: Dimethylpropanol.
„ „ „ 1-,2-,3-Hydroxyhexan lies: 1-,2-,3-Hexanol.
„ 235 „ 2-Hydroxy-3-Methylpentan lies: 3-Methyl-2-Pentanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-3-Methylpentan lies: 3-Methyl-3-Pentanol.
„ „ „ k-Hydroxy-3-Methylpentan lies: 3-Methylolpentan.
„ „ „ 1-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-5-Pentanol.
„ „ „ 2-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-4-Pentanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-3-Pentanol.
„ „ „ 4-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-2-Pentanol.
„ „ „ k-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-1-Pentanol.

S. 236 statt: 2-Hydroxy-2,3-Dimethylbutan lies: 2,3-Dimethyl-2-Butanol.
„ „ „ 2-Hydroxy-3,3-Dimethylbutan lies: 2,2-Dimethyl-3-Butanol.
„ „ „ 1-,2-,4-Hydroxyheptan lies: 1-,2-,4-Heptanol.
„ „ „ 4-Hydroxy-4-Methylhexan lies: 3-Methyl-3-Hexanol.
„ 237 „ 2-Hydroxy-5-Methylhexan lies: 2-Methyl-5-Hexanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-5-Methylhexan lies: 2-Methyl-4-Hexanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-3-Aethylpentan lies: 3-Aethyl-3-Pentanol.
„ „ „ 2-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan lies: 2,4-Dimethyl-2-Pentanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan lies: 2,4-Dimethyl-3-Pentanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-3,4-Dimethylpentan lies: 2,3-Dimethyl-3-Pentanol.
„ „ „ 2-Hydroxy-2,3,3-Trimethylbutan lies: 2,3,3-Trimethyl-2-Butanol.
„ 238 „ 1-,2-Hydroxyoktan lies: 1-,2-Oktanol.
„ „ „ 4-Hydroxy-4-Methylheptan lies: 4-Methyl-4-Heptanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-4-Aethylhexan lies: 3-Aethyl-4-Hexanol.
„ „ „ 4-Hydroxy-4-Aethylhexan lies: 3-Aethyl-3-Hexanol.
„ „ „ 3-Hydroxy-4-Methyl-3-Aethylpentan lies: 2-Methyl-3-Aethyl-3-Pentanol.
„ „ „ 2-Hydroxy-2,4,4-Trimethylpentan lies: 2,4,4-Trimethyl-2-Pentanol.
„ 239 „ 1-Hydroxynonan lies: 1-Nonanol.
„ „ „ 4-Hydroxy-4-Aethylheptan lies: 4-Aethyl-4-Heptanol.
„ „ „ 1-,4-Hydroxydekan lies: 1-,4-Dekanol.
„ „ „ 1-Hydroxydodekan lies: 1-Dodekanol.
„ 240 „ 7-Hydroxytridekan lies: 7-Tridekanol.
„ 244 „ 1-Chlor-2-Hydroxypropan lies: 1-Chlor-2-Propanol.
„ „ „ 2,3-Dichlor-1-Hydroxypropan lies: 2,3-Dichlor-1-Propanol.
„ „ „ 1,3-Dichlor-2-Hydroxypropan lies: 1,3-Dichlor-2-Propanol.
„ 245 „ 3,3,3-Trichlor-2-Hydroxypropan lies: 3,3,3-Trichlor-2-Propanol.
„ „ „ 3-Brom-1-Hydroxypropan lies: 3-Brom-1-Propanol.
„ „ „ 1-Brom-2-Hydroxypropan lies: 1-Brom-2-Propanol.
„ „ „ 2,3-Dibrom-1-Hydroxypropan lies: 2,3-Dibrom-1-Propanol.
„ „ „ 1,3-Dibrom-2-Hydroxypropan lies: 1,3-Dibrom-2-Propanol.
„ 246 „ 2-Chlor-3-Brom-1-Hydroxypropan lies: 2-Chlor-3-Brom-1-Propanol.
„ „ „ 3-Chlor-2-Brom-1-Hydroxypropan lies: 3-Chlor-2-Brom-1-Propanol.
„ „ „ 1-Chlor-3-Brom-2-Hydroxypropan lies: 1-Chlor-3-Brom-2-Propanol.
„ „ „ 2,3- und 1,3-Dijodhydroxypropan lies: 2,3- und 1,3-Dijodpropanol.
„ „ „ 3-Chlor-1-Jod- und 3-Brom-1-Jod-2-Hydroxypropan lies: 3-Chlor-1-Jod- und 3-Brom-1-Jod-2-Propanol.
„ „ „ 2,3-Dicyan-1-Hydroxypropan lies: 2,3-Dicyan-1-Propanol.
„ „ „ 2-Chlor-1-Hydroxy-2-Methylpropan lies: 2-Chlor-2-Methyl-1-Propanol.
„ „ „ 1,1-Dichlor-2-Hydroxymethylpropan lies: 1,1-Dichlor-2-Methyl-2-Propanol.
„ 247 „ 2,2,3-Trichlor-1-Hydroxybutan lies: 2,2,3-Trichlor-1-Butanol.
„ „ „ 2,3-Dibrom-1-Hydroxybutan lies: 2,3-Dibrom-1-Butanol.
„ „ „ 3,3,4-Trichlor-2-Hydroxypentan lies: 3,3,4-Trichlor-2-Butanol.
„ „ „ 1,2-Dibrom-3-Hydroxypentan lies: 1,2-Dibrom-3-Pentanol.
„ „ „ 3,4-Dibrom-2-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 1,2-Dibrom-3-Methyl-4-Butanol.
„ 248 Z. 3, 6 v. o. statt: Chlorhydroxyhexan lies: Chlorhexanol.
„ „ „ 9 v. o. statt: Chlorhydroxydimethylbutan lies: Chlordimethylbutanol.
„ „ „ 15 v. o. statt: Bromhydroxyhexan lies: Bromhexanol.
„ „ statt: Dibromhydroxymethylpentan lies: Brommethylpentanol.
„ „ „ Tetrabromhydroxyheptan lies: Tetrabromheptanol.
„ 249: Vinylalkohol, Aethenol.
„ „ statt: Hydroxypropylen lies: 3-Propenol(1).
„ 250 „ Chlorhydroxypropylen lies: Chlorpropenol.
„ „ „ Bromhydroxypropylen lies: Brompropenol.
„ „ „ Hydroxybutylen lies: 2-Butenol(1).
„ 251 „ Hydroxymethylpropylen lies: 2-Methylpropenol(3).
„ „ „ Hydroxypenten lies: Pentenol.
„ „ „ Hydroxymethylbuten lies: Methylbutenol.

S. 252 statt: Hydroxypenten lies: Pentenol.
„ „ „ Hydroxyhexen lies: Hexenol.
„ „ u. 253 statt: Hydroxymethylpenten lies: Methylpentenol.
„ 253 statt: Hydroxydimethylbuten lies: Dimethylbutenol.
„ 254 „ Hydroxymethylhepten lies: Methylheptenol.
„ „ „ Hydroxyäthylhexen lies: Aethylhexenol.
„ 255 „ Hydroxypropylhepten lies: Propylheptenal.
„ „ „ Hydroxy-Methylisopropylhexen lies: 2-Methyl-3-Methoäthyl-5-Hexenol(3).
„ „ „ k-Hydroxy-8-Methyl-7-Trideken lies: 6-Methylol-6-Trideken.
„ 256 „ Hydroxypropin lies: Propinol(3).
„ 257 „ Hydroxyheptadiën lies: 1,6-Heptadiënol(4).
„ „ „ Hydroxymethylheptadiën lies: Methylheptadiënol.
„ „ „ Hydroxyäthylheptadiën lies: Aethylheptadiënol.
„ „ „ Hydroxypropylheptadiën lies: Propylheptadiënol.
„ „ „ Hydroxyisopropylheptadiën lies: Methoäthylheptadiënol.
„ 259 „ Dihydroxyäthan lies: 1,2-Aethandiol.
„ 261 „ Dihydroxypropan lies: Propandiol.
„ 262 „ Joddihydroxypropan lies: Jodpropandiol.
„ „ „ Dihydroxybutan lies: Butandiol.
„ „ „ Dihydroxymethylpropan lies: Methylpropandiol.
„ 263 „ Dibromdihydroxybutan lies: Dibrombutandiol.
„ „ „ Dihydroxypentan lies: Pentandiol.
„ „ u. 264 statt: Dihydroxymethylbutan lies: Methylbutandiol.
„ 264 u. 265 „ Dihydroxyhexan lies: Hexandiol.
„ 265 statt: Dihydroxymethylpentan lies: Methylpentandiol.
„ „ „ Dihydroxydimethylbutan lies: Dimethylbutandiol.
„ „ „ Chlordihydroxymethylpentan lies: Chlormethylpentandiol.
„ „ „ Tetrabromdihydroxyhexan lies: Tetrabromhexandiol.
„ „ u. 266 statt: Dihydroxydimethylhexan lies: Dimethylhexandiol.
„ 266 statt: Dihydroxydimethylheptan lies: Dimethylheptandiol.
„ „ „ Dihydroxydimethyloktan lies: Dimethyloktandiol.
„ „ „ Dihydroxydiäthylhexan lies: Diäthylhexandiol.
„ „ „ Dihydroxydiäthyloktan lies: Diäthyloktandiol.
„ „ „ Dihydroxytetramethyloktan lies: Tetramethyloktandiol.
„ 267 „ Dihydroxyhexamethylhexan lies: Hexamethylhexandiol.
„ „ „ Dihydroxydipropyloktan lies: Dipropyloktandiol.
„ „ „ Dihydroxytetramethyldekan lies: Tetramethyldekandiol.
„ „ „ Hydroxydimethylketon lies: Propanolon.
„ 268 „ 1,2-Dihydroxy-3-Buten lies: 1-Butendiol(3,4).
„ „ „ 2-Hydroxy-3-Ketopentan lies: 3,2-Butanolon.
„ „ „ Hydroxyketopentan lies: 1,4-Pentanolon.
„ 269 „ Hydroxyketopentan lies: 3,2-Pentanolon.
„ „ „ Hydroxyketohexan lies: 1,5-Hexanolon.
„ „ „ 4-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-2,4-Pentanolon.
„ „ „ 5-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-1,4-Pentanolon.
„ „ „ Hexinglykol lies: 1,4-Cyclohexandiol.
„ 270 „ Hydroxyketooktan lies: 4,5-Oktanolon.
„ „ Z. 8 v. u. ist einzuschalten: 1,2-Dimethyl-1,2-Cycloheptandiol.
„ 271 statt: Hydroxyketodimethyloktan lies: 2,7-Dimethyl-5,4-Oktanolon.
„ „ „ Dihydroxyhexadiën lies: 1,5-Hexadiëndiol(3,4).
„ „ „ Dihydroxydimethyldekadiën lies: 5,6-Dimethyl-1,9-Dekadiëndiol(5,6).
„ 272 „ Trihydroxypropan lies: 1,2,3-Propantriol.
„ 277 „ Trihydroxybutan lies: 1,2,3-Butantriol.
„ „ „ Dihydroxychlorbutan lies: 4-Chlorbutandiol(2,3).
„ 278 „ Trihydroxychlorbutan lies: 4-Chlorbutantriol(1,2,3).
„ „ „ Trihydroxypentan lies: Pentantriol.
„ „ „ 2,3,4-Trihydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-1,2,3-Butantriol.

S. 278 statt: 3,4,k-Trihydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methylol-1,2-Butandiol.
„ „ „ Trihydroxyhexan lies: Hexantriol.
„ „ „ 1,2,4-Trihydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-2,4,5-Pentantriol.
„ 279 „ 3,4,5-Trihydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-1,2,3-Pentantriol.
„ „ „ 1,2,4-Trihydroxy-4-Aethylhexan lies: 3-Aethyl-3,5,6-Hexantriol.
„ „ „ 1,2,4-Trihydroxy-6-Heptandiën lies: 1-Heptadiëntriol(4,6,7).
„ „ Z. 11 v. u. ist einzuschalten: 1,2,3,4-Butantetrol.
„ 281 statt: Tetrahydroxydimethylpropan lies: Dimethylol-1,3-Propandiol.
„ „ „ Tetrahydroxyhexan lies: 1,2,5,6-Hexantetrol.
„ „ „ Tetrahydroxydimethylhexan lies: 2,5-Dimethyl-1,2,5,6-Hexantetrol.
„ 282 „ Dihydroxydiketodimethylhexan lies: 3,4-Dimethyl-3,4-Hexandioldion(2,5).
„ 283 „ Pentahydroxyheptan lies: 1,2,4,6,7-Heptanpentol.
„ 284 Z. 5 v. o. ist einzuschalten: 1,2,3,4,5,6-Hexanhexol.
„ 288 „ 18 v. o. ist einzuschalten: 1,2,2,4,5,6-Hexanhexol.

REGISTER.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituirende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, Azo-, Oxy-, Thio-, Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_nH_m) vor das Säureradikal ($C_nH_mO_o$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_3H_5).C_3H_7$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schliefslich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Berichtigungen.

Seite 54 Zeile 27 v. u. statt: kein Gas lies: kein Aethan.
„ 81 „ 25 v. o. statt: in einer Substanz lies: in einem Alkylradikal.
„ 81 „ 30 v. o. statt: Jod oder Antimonchlorür lies: Jod, $SbCl_3$ oder besonders $FeCl_3$.
„ 99 „ 17—18 v. o. Nach: „mit HJ darstellen" ist einzuschalten: BERTHELOT, *Bl.* 7, 62; *A. ch.* [4] 20, 478.
„ 106 „ 24 v. u. statt: Dimethyltetradekon lies: Dimethyltetradekan.
„ 116 „ 4 v. u. statt: 3-Penten lies: 3-Buten.
„ 152 zwischen Zeile 5 u. 6 ist einzuschalten: 2,3-Dichlorbutan $CH_3.CHCl.CHCl.CH_3$. *B.* Aus 2-Buten und Chlor (SCHESCHUKOW, *Ж.* 17, 509). — Siedep.: 112—114°; spec. Gew. = 1,126 bei 0°.
„ 181 Zeile 18 v. u. statt: *A.* 122 lies: *A.* 119.
„ 186 „ 4 v. o. statt: $C_6H_{13}Br$ lies: $C_6H_{11}Br$.
„ 186 „ 17 v. o. statt: -5-Penten lies: -5-Hexen.
„ 189 „ 17 v. u. statt: 22,72 lies: 22, 172.
„ 237 „ 11—12 v. o. statt: 3-Hydroxy-5-Methylhexan $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ lies: 2-Methyl-4-Hexanol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).C_2H_5$.
„ 243 „ 5 v. u. ist einzuschalten: Siedep.: 85° bei 25 mm; siedet nicht unzersetzt bei 176—177°; spec. Gew. = 2,1649 bei 18,6° (HENRY, *B.* 24 [2] 75).
„ 265 „ 24 v. u. statt: 46,5° lies: 56°.
„ 265 „ 17 v. u. statt: Divinylykoltetrabromid lies: Divinylglykoltetrabromid.
„ 266 „ 5 v. u. statt: Methyl-4,5-Dihydroxy-3,4,5,6-Tetramethyloktan lies: 3,4,5,6-Tetramethyloktan-4,5-diol.
„ 268 „ 20 v. o. statt: 2-Hydroxy-3-Ketopentan lies: 3,2-Butanolon.
„ 278 „ 5 v. o. statt: Chlorbutylenhydroxyd lies: Chlorbutylenoxyd.
„ 282 „ 17 v. o. ist einzuschalten: auf Zusatz von Borax wird die Lösung schwach linksdrehend (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 538).
„ 282 „ 20 v. o. statt: [37] lies: [3] und ist daselbst einzuschalten: E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 538.
„ 283 „ 13 v. u statt: 1,4,6,7-Pentahydroxyheptan lies: 1,2,4,6,7-Heptanpentol.
„ 290 „ 7—8 v. u. der Satz: „Bei der Reduktion .... 24, 2144)." ist zu streichen.
„ 291 „ 2 v. o. statt „Inaktiv." lies: Ist, in Gegenwart von Borax, schwach rechtsdrehend.
„ 291 zwischen Zeile 3 u. 4 v. o. ist einzuschalten: l-Sorbit. *B.* Bei der Reduktion von l-Gulose (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 2144). — Nädelchen. Schmelzp.: 75°. Ist, bei Gegenwart von Borax, schwach linksdrehend.
„ 301 Zeile 1 v. u. ist einzuschalten: Brechungsvermögen: BRÜHL, *A.* 24, 661.
„ 306 „ 13 v. u. statt: Linksdrehendes Propylenoxyl lies: Rechtsdrehendes ...
„ 356 „ 14—17 v. u. ist zu streichen. Hierher gehört der Seite 889 Zeile 11—22 v. u. abgedruckte Abschnitt.
„ 441 „ 15 v. u. ist einzuschalten: In der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1982).
„ 445 „ 1 v. o. ist einzuschalten: Beim Erhitzen von Oelsäure oder Elaïdinsäure mit HJ (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—210° (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579).
„ 496 „ 1 v. o. statt: Ketoximpropionsäuren lies: Methylketoximpropionsäuren.
„ 503 „ 21 v. o. statt: -$\beta\beta$-Dibrompropionsäure lies: $\alpha\beta$- ...
„ 509 „ 26 v. u. statt: 1. α-Säure lies: 1. β-Säure.
„ 531 „ 27 v. u. statt: $CCl_2:CCl:CCl.CCl.CO_2H$ lies: $CCl_2:CCl.CCl:CCl.CO_2H$.
„ 603 „ 27 v. u. statt: WEDEL, *A.* 210, .. lies: WEDEL, *A.* 219, ..
„ 638 „ 7 v. u. ist einzuschalten: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 448.
„ 641 „ 24—25 v. u. Der Satz: Das getrocknete Salz .... (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1512). gehört auf Zeile 26 v. u.
„ 655 „ 20 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 19°; Siedep.: 80° bei 10—11 mm; spec. Gew. = 1,12077 bei 20°/4° (EMERY, *B.* 22, 3185).
„ 660 „ 26 v. u. ist einzuschalten: = $CO_2H.CH_2.C:C.OH$.
OH.N.O
„ 662 „ 6 v. u. statt: 352 lies: 350.
„ 667 „ 10 v. u. lies: Bei 185—186° tritt Schmelzung und Zersetzung ....

Seite 667 Zeile 11 v. u. Die Angabe: Schmelzp.: 117° ist zu streichen.

„ 677 „ 20—21 v. u. Die Angabe: Schmelzp.: 103° . . . bis (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 818) gehört auf Seite 676 Zeile 27 v. u.

„ 677 „ 21 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 114°.

„ 734 „ 12 v. o. statt: Körper $C_8H_{11}NO$ lies: 2,5-Dimethyl-4-Acetylpyrrol.

„ 822 „ 25 v. u. statt: 3,7-Diäthylnon lies: 3,7-Diäthylnonan.

„ 829 „ 3 v. o. statt: i-Galaktonsäure und Zeile 20 v. o. statt: Säure lies: d-Galaktonsäure.

„ 829 „ 5—6 v. o. und 13—23 sind auszuschalten (s. u.); ebenso Seite 829 Zeile 25 v. u. der Satz: $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln (F., H.); Zeile 29—30 v. u.: Hält bei 100° $2^1/_2 H_2O$ . . . . 40—45 Thln. kochenden Wassers. — Alle diese Angaben beziehen sich auf die i-Galaktonsäure.

„ 829 ist zwischen Zeile 20 und 21 v. u. einzuschalten: l-Galaktonsäure. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von i-galaktonsaurem Strychnin krystallisirt erst das Salz der d-Galaktonsäure (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1258). — Gleicht völlig der d-Galaktonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — i-Galaktonsäure. *B.* Siehe Seite 829 Zeile 5—6 v. o. und Zeile 13—23 v. o. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische Prismen. Löslich in 40—45 Thln. kochenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

„ 866 „ 6 v. o. statt: 2-Pentensäure-2,4,4-Trimethylsäure lies: 2-Hexensäure-2,4,4-Trimethylsäure.

„ 968 „ 8 v. u. statt: Gasförmig lies: Polymerisirt sich, in freiem Zustande, rasch. Nur in kalten Lösungen beständig.

„ 1035 „ 9, 10, 11, 12 v. u. sind die Namen: Lävulin, Lävulose, Sorbin, Mannit zu streichen.

„ 1038 „ 17—24 v. u. Die dort gegebene Uebersicht der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ ist durch folgende zu ersetzen: Dieselben reduciren sämmtlich FEHLING'sche Lösung, braünen sich mit Alkalien und liefern Dihydrazone.

d-Glykose d-Fruktose d-Galaktose	gähren mit Hefe	l-Glykose l-Fruktose l-Galaktose d- und l-Gulose	gähren nicht mit Hefe.

Mit HNO_3 liefern: d- und l-Galaktose-Schleimsäure; d-(resp. l-) Glykose und Gulose- d(resp. l-) Zuckersäure.

„ 1050. Die Ko[illegible]urationsformeln sind durch folgende zu ersetzen:

$$\begin{array}{c} \text{OH OH H OH} \\ \text{OH.CH}_2\text{.}\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{.CHO} \\ \text{H H OH H} \\ \text{l-Glykose} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{OH H OH OH} \\ \text{OH.CH}_2\text{.}\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{.CHO} \\ \text{H OH H H} \\ \text{d-Gulose} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{H OH H H} \\ \text{OH.CH}_2\text{.}\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{.CHO.} \\ \text{OH H OH OH} \\ \text{l-Gulose.} \end{array}$$

Seite 1055. Die fü[r] d- und l-Mannose gegebenen Konfigurationsformeln sind durch folgende zu ersetzen:

$$\begin{array}{c} \text{H H OH OH} \\ \text{OH.CH}_2\text{.}\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{.CHO} \\ \text{OH OH H H} \\ \text{d-Mannose} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{OH OH H H} \\ \text{OH.CH}_2\text{.}\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{ . }\dot{\text{C}}\text{.CHO} \\ \text{H H OH OH} \\ \text{l-Mannose.} \end{array}$$

„ 1158 Zeile 26 v. o. statt: . . . und Säuren $C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + NH_3$ lies: und Säureamide und, bei Abschluss von Wasser, in NH_3 und Nitrile.

„ 1158 „ 2 v. u. statt: Diacetylformamidin und Triacetylformadil $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$ lies: Methenyltriacetamid und Triacetylglyoxylimidin $C_8H_{11}N_3O_3$.

„ 1159 „ 29 v. o. statt: Diacetylformamidin $C_5H_8N_2O_2$ lies: Methenyltriacetamid $C_7H_{13}N_3O_3 = CH(NH.C_2H_3O)_3$.

„ 1159 „ [illegible] u. statt: Triacetylformamidil $C_8H_{11}N_3O_3 = C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$ lies: Triacetylglyoxylimidin $C_8H_{11}N_3O_3 = N(C_2H_3O):CH.C(N.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$.

„ 1167 „ [illegible] u. statt: Glutarimidodiacetat lies: Diacetylglutarsäureamid $C_3H_6(CO.NH.C_2H_3O)_2$.

„ 1201 „ 2[illegible] v. u. statt: α-Aminonormalcapronsäure . . . . . lies: 4-Amino-2-Methylpentansäure(5), aktives Leucin $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$.

„ 1312 „ 22 v. u. statt: Acetonylarbaminat lies: Acetonylcarbaminat.

„ 1371 „ 7 v. o. statt: Oxaldimethylhydrazin lies: Oxalyldimethylhydrazin.

„ 1377 „ 2 v. o. statt: Aethanamidsäure lies: Butanamidsäure.